



CHEMJA FIZJOLOGICZNA

L. 59

Al. Wojtowicz

PODRĘCZNIKI I MONOGRAFJE LEKARSKIE

WYDAWANE STARANIEM

STANISŁAWA CIECHANOWSKIEGO (KRAKÓW)

ANTONIEGO GLUZINSKIEGO (WARSZAWA)

EMILA GODLEWSKIEGO JUN. (KRAKÓW)

FRANCISZKA GROERA (LWÓW)

JAKÓBA PARNASA (LWÓW)

†LEONA POPIELSKIEGO

(LWÓW)

II.

JAKÓB K. PARNAS

CHEMIA
FIZJOLOGICZNA

CZĘŚĆ PIERWSZA

WYDAWNICTWO PODRĘCZNIKÓW UNIWERSYTECKICH
WARSZAWA LWÓW KRAKÓW

JAKÓB K. PARNAS

DOKTOR FILOZOFJI, PROFESOR CHEMJI LEKARSKIEJ
W UNIWERSYTECIE JANA KAZIMIERZA WE LWOWIE

CHEMJA FIZJOLOGICZNA

Z SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM
FIZJOLOGJI ZWIERZĘCEJ

CZĘŚĆ PIERWSZA
PODSTAWY CHEMICZNE FIZJOLOGJI

(Z 49 RYCINAMI)

WARSZAWA
E. WENDE I SKA

1922

LWÓW
H. ALTENBERG

Wojterak



15940

DRUKARNIA I KSIĘGARNIA NAKŁADOWA
KAROLA PROCHASKI W CIESZYNIE

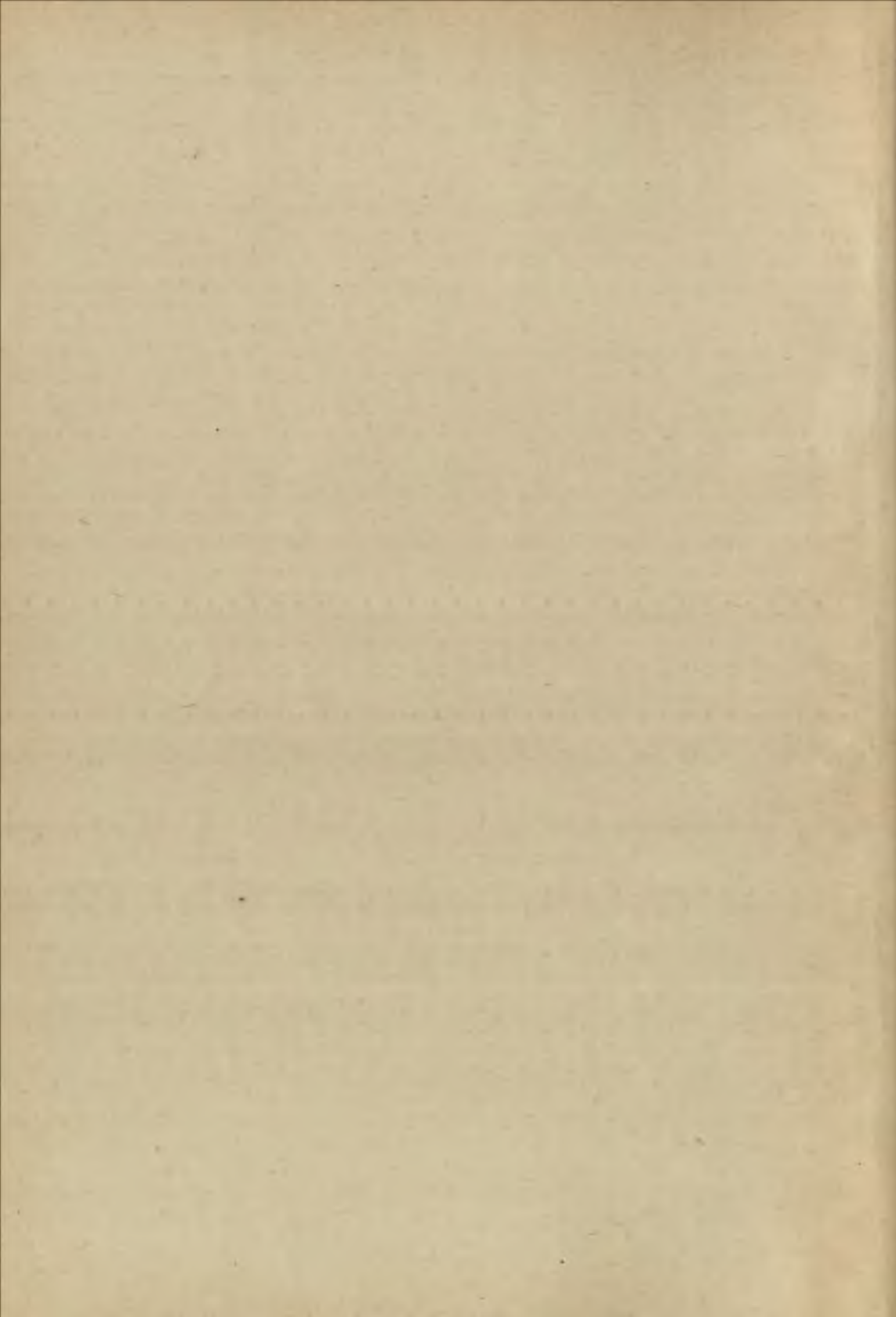
D 24/79

100.5

GRONU PROFESORSKIEMU
WYDZIAŁU LEKARSKIEGO
UNIwersYTETU JANA KAZIMIERZA
WE LWOWIE

POŚWIĘCA TĘ PRACĘ

AUTOR



„Oprócz wykładów i działalności naukowej obowiązkiem profesorów jest przygotowanie podręczników dla swych uczniów. U nas obowiązek ten jest szczególnie ważnym, gdyż niektóre dziedziny nauki nie posiadają wogóle podręczników, nawet tłumaczonych, w języku polskim. Rzeczą jest zgoła obrażającą naszą godność narodową, gdy studenci polscy, jak to niestety miało miejsce w naszych uniwersytetach w Galicji, posługiwać się muszą podręcznikami obcymi, nieraz w języku państwa, którego srogim prześladowaniem sami osobiście podlegali.*

„W ustawie Warsz. Med. Chir. Akademji przewidziano mądrze tę sprawę i w § 79 czytamy: „W razie uznania potrzeby przez konferencję każdy z profesorów lub adjunktów obowiązany będzie ułożyć dzieło podręczne w przedmiocie wykładanej przez siebie nauki.“

„Pisanie podręczników powinno być profesorów naszych obowiązkiem, nie zaś aktem dobrej woli. W piśmiennictwach obcych, gdy profesor wskazać może studentowi szereg podręczników, pisanych w ich ojczystym języku, obowiązek ten może nie ciążyć na profesorach, u nas powinno to być ustawowo przewidziane“ . . . „jest to bowiem nie mniej ważna strona nauczania, niż prowadzenie wykładów, zajęć praktycznych“^(*)).

W tych energicznych słowach wyraził w r. 1915 ś. p. Dr. Józef Brudziński, twórca i pierwszy rektor Uniwersytetu Warszawskiego, swój pogląd na sprawę podręczników. Z przekonania, wyrażonego przez słowa ś. p. Brudzińskiego, a popartego przez moje własne, codzienne doświadczenie dydaktyczne, wyszła podnieta do napisania tej książki: z przekonania, że „napisanie podręcznika powinno być profesora obowiązkiem, nie zaś aktem dobrej woli“.

W latach 1916–1919 wykładałem w Uniwersytecie Warszawskim chemję fizjologiczną. Młodzież okazywała bardzo żywe zainteresowanie się tą nauką i domagała się informacji co do podręczników; ale w odpowiedzi na ustawiczne zapytania mogłem wskazywać tylko na podręczniki obce — Arthusa lub Hamarstena. Słuchacze przynosili mi książkę H. Fudakowskiego^(**) (1878) lub tłumaczenie polskie znanej książki G. Bungego^(***), zapytując, czy mogą korzystać z tych książek, których treść pozostaje oczywiście daleko poza rozwojem współczesnej chemji fizjologicznej; imi posługiwali się chętnie nowymi książkami rosyjskimi Słowcowa i Miedwiediewa.

W języku ojczystym Marcellego Nenckiego brak współczesnego podręcznika chemji fizjologicznej; posiadamy tylko doskonale podręczniki do zajęć

* Józef Brudziński, W sprawie organizacji ogólnej Uniwersytetu, a Wydziału Lekarskiego w szczególności. Warszawa. (1915). Str. 9.

** Fudakowski Bolesław Herman, Chemja zastosowana do fizjologii i patologji, czyli chemja lekarska. Warszawa, 1878. 8°. Str. 320.

*** Dokonane wedle pierwszego wydania (1887) przez Mayzela i Flamma w r. 1889

i prac z dziedziny tej nauki, a mianowicie A. Wróblewskiego i — znakomity, ale dotąd niedokończony — podręcznik do badań fizjologiczno-chemicznych Leona Marchlewskiego.

Już w r. 1917 zacząłem opracowywać podręcznik chemji fizjologicznej; ale praca ta posuwała się powoli z powodu nawału zajęć, połączonych z katedrą i pracami naukowemi. Z wiosną 1919 złożono mnie z katedry; przyszło opuścić ukochaną pracownię, przerwać szereg badań w pełnym ich toku, rozstać się z współpracownikami. W następnych latach skupiłem całą pracę dokoła podręcznika; w warunkach trudnych, gdyż bez możności swobodnego korzystania z biblioteki podręcznej, z konieczności opierając się głównie na tych zapiskach z piśmiennictwa, na podstawie których opracowywałem w latach poprzednich wykłady.

Oddaję obecnie do użytku uczących się część pierwszą książki, która była prawie gotowa w czasie, kiedy objęcie katedry i pracowni Lwowskiej oderwało mnie od podręcznika i opóźniło dokończenie. Zdecydowałem się na wcześniejsze wydanie części pierwszej dlatego, że część ta obejmuje podstawy chemiczne fizjologii, chemję fizjologiczną ogólną, której wykładu właśnie brak w piśmiennictwie polskiem. Część druga obejmuje chemję tkanek i płynów ustroju*), czyli anatomię chemiczną specjalną, oraz fizjologję chemiczną właściwą**); ta część naszej nauki jest wyłożona w podręcznikach fizjologii (np. w Fizjologii człowieka wydanej pod redakcją A. Becka i N. Cybulskiego): do rozdziałów chemicznych tego dzieła odsyłam też tu na razie czytelników.

Podręcznik niniejszy odpowiada kursowi chemji fizjologicznej, wykładanemu w Uniwersytecie Warszawskim w czasie, kiedy nauce tej była poświęcona katedra odrębna, nieskrepowana anachronizmem t. zw. chemji lekarskiej, fatalnego połączenia w jednej katedrze chemji ogólnej, nieorganicznej, analitycznej i organicznej z fizjologiczną.

Opracowując podręcznik nie starałem się zatrzeć charakteru wykładowego; bacząc przytem pilnie, ażeby nie popaść w swywołę subiektywizmu, przedstawiłem przedmiot tak, jak mi się *bona fide* przedstawia, uwzględniając głównie to, co w mojem przekonaniu stanowi podwaliny i mury gmachu naszej nauki, oraz ruszowanie hipotez i teoryj, niezbędne dla pracowników, wznoszących te mury.

Nauka nie jest dziedzictwem przekazanem, lecz wiecznem zadaniem, a nauce akademickie winno ukazać uczącemu się nie zastygłą, martwą konstrukcję, lecz pełnię zadań oraz tok pracy i myśli.

Powtarzanie kilkakrotnie rzeczy ważniejszych w różnych wzajemnych połączeniach uważam za przednią metodę dydaktyczną, którą starałem się i tutaj zastosować.

Na końcu każdego rozdziału podaję piśmiennictwo, wybrane głównie z literatury podręcznikowej, a dobrane tak, ażeby czytelnik znalazł w pracach wskazanych pouczenie obszerniejsze i przytoczenie piśmiennictwa oryginalnego.

Przytaczanie nazwisk uczonych w tekście stosowałem powściągliwie, wymieniając nazwiska głównie tam, gdzie osobistość uczonego wydawała się nierozłącznie związaną z obrazem dziedziny, oraz w takich miejscach, gdzie mowa o zdobywcach

*) Por. str. 1 (wstęp) niniejszej książki.

***) Wydawało mi się właściwem, ażeby o takich ciałach, które są częścią składową specjalnie pewnych tkanek, narzędziem specjalnem pewnych funkcji, traktować w chemji fizjologicznej specjalnej. Stąd tam dopiero będzie mowa o hemoglobinie, barwnikach żółci, moczniku i t. d.

nowych, przyjętych na wiarę autorów. Uważając, że podręcznik polski należy pisać nieinaczej, aniżeliby się pisało książkę angielską, francuską lub niemiecką, nie zgadzam się na specjalne przytaczanie rzeczy błahych z piśmiennictwa polskiego lub nawet (stosowane przez niektórych autorów) podkreślanie typograficzne przytoczonych nazwisk autorów polskich: taka zasciankowość chyba nam nie przystoi.

W czasie chwiejności ortografji wypada każdemu prosić o pobłażliwość. W słownictwie chemicznem starałem się trzymać jak najkonsekwentniej reguły, że zakończenie żeńskie „ina“, „yna“ należy wyłącznie stosować do zasad. W niektórych punktach odbiegłem nieco od nazw, stosowanych pospolicie w piśmiennictwie chemicznem polskiem.

Tym kolegom, którzy podczas pracy czytali rękopis lub korekty, zachęcali mnie do wytrwania i dodawali otuchy, profesorom Franciszkowi Groerowi, Jerzemu Modrakowskiemu i docentowi Zdzisławowi Steusingowi dziękuję serdecznie za okazaną mi życzliwość.

We Lwowie, wrzesień 1921.

TREŚĆ.

Stronica

Wstęp 7

Definicja chemii fizjologicznej i głównych jej działów 1; życie 1; przemiana materji 2; wzrost, rozkład, śmierć, rozmnażanie 2; cele chemii fizjologicznej 5; teorie i eksperymenty w rozwoju tej nauki 7; nauki pomocnicze 10; metoda fizjologii porównawczej 11; części morfologiczne ustrojów 12; chemja fizjologiczna a chemja organiczna 13; rozwój chemii fizjologicznej 14; pojęć chemicznych o substancji żywej 16; jej złożoności 17; fizjologja chemiczna 18; obserwacje, analizy i eksperymenty 19; rozwój nauki o przemianie pośredniej 21; czynność wydzielnicza 23; badania jakościowe i ilościowe w nauce o przemianie pośredniej 25; warunki czynności komórkowej 28; uczenie i nauczania chemii fizjologicznej 28; piśmiennictwo 32.

Składniki pierwiastkowe ustrojów żywych.

Rozdział I 33

Pierwiastki 33; wodór 33; węgiel i jego koleje w przyrodzie 34; tlen 35; azot 36; jego krążenie 37; przyswajanie przez rośliny 39; synteza amoniaku sztuczna 41; siarka 42; jej krążenie 43; żelazo 43; mangan 44; miedź 45; fosfor 45; potasowce 45; magnez 45; fluor, brom, jod 45; arsen, krzem 46; skład ilościowy 46; jego swoistość 48; prawo o minimum fizjologicznem 49; czynniki dodatnie, szkodliwe i ograniczające 50.

Woda i roztwory.

Rozdział II 53

Woda i jej znaczenie ogólne 53. *A. Własności wody* 54; ciepło właściwe, utajone, przewodnictwo 54; rozszerzanie cieplne, napięcia powierzchniowe przezroczystość, skład chemiczny 55; prawo równowagi chemicznej 55; udział wody w reakcjach chemicznych 59; woda jako rozpuszczalnik 60. *B. Własności roztworów* 60; zjawiska dyfuzji 61; ciśnienie osmotyczne 62; prawa gazowe i prawa roztworów 63; logarytmy 65; praca osmotyczna 68; niektóre zasady termochemii i termodynamiki chemicznej 69; plazmoliza i zjawiska biologiczne, polegające na dyfuzji 74; metody oznaczania stężenia cząsteczkowego 75; dysocjacja elektrolityczna 79; jony 80; istota jonów 81; przewodnictwo elektrolityczne a dysocjacja 84; prawa dysocjacji, pojęcia i pomiary 85; przewodnictwo cząsteczkowe i równoważnikowe 87; ruchliwość jonów względna i przewodnictwo jonowe 88; siły elektrodobyczne, polegające na różnicach ruchliwości jonów 90; prawa dysocjacji elektrolitycznej 95; dysocjacja elektrolityczna wody 96; jony wodorowe i wodorotlenowe i sposoby mierzenia ich stężeń 98; dysocjacja kwasów i zasad słabych 100; stężenie jonowodiorowe w roztworach kwasów i zasad 105; w ich mieszaninach ze solami 107; sporządzanie płynów o ściśle określonych stężeniach jonowodorowych 108; stężenia jonowodorowe w płynach ustrojowych 110; oznaczanie kolorymetryczne stężeń jonów wodorowych 111; kwasowość rzeczywista a zapas kwasowości 116; hidroliza 117; dyfuzja 119; błony i przegrody 120; zależność dyfuzji od rodzaju błon 121; dializa 123; izosmotyczne i izotoniczne płyny 124; osmoza ujemna 124; równowaga osmotyczna ciał, przegrodzonych przez błony 125. *C. Zjawiska powierzchniowe* 126; napięcia powierzchniowe i energia napięcia 127; metody mierzenia, metody statyczne i dynamiczne 128, stalagmometria 129; adsorpcja 129; twierdzenie Gibbsa 129; konsekwencje tego twierdzenia 130; równanie

adsorpcji izotermicznej 152; warstwa powierzchniowa płynów 153; jej znaczenie biologiczne 154; praca energii powierzchniowej 156; adsorpcja na powierzchniach stałych z gazów i roztworów 157; adsorpcja Gibbsowska i adsorpcja chemiczna 159; zjawiska elektrowłóskowatości 145; kateforeza i elektroendosmoza 145; grubość warstwek powierzchniowych 151. *D. Układy koloidowe* 151; zawiesiny koloidowe i roztwory koloidowe 152; systematyka układów rozprószonych 153; wielkość cząstek rozprószonych 155; rozwój powierzchni 155; ruch Brownowski 157; lepkość zawiesiny 157; zjawiska optyczne 158; ultramikroskop 159; ruch Brownowski 160; własności elektrostatyczne cząstek zawieszonych 161; rozbrojenie i osadzanie 162; stan izoelektryczny 165; wzajemne osadzanie i rozbrajanie się wzajemne cząstek zawieszonych. *E. Roztwory koloidowe* 170; określenie 170; własności fizyczne (napiecie, lepkość, optyczne) 172; osadzanie przez elektrolity: szereg Hofmeistera 173; adsorpcja na wielkich cząsteczkach 175; adsorbowanie się ich na cząstkach 176; działanie ochronne roztworów koloidowych na zawiesiny 176; pęcznienie i krzepnięcie 178; struktura żelów 179; dyfuzja w żelach i struktura osadów, powstających w żelach 181; dyfuzja „nienormalna“ 184; piśmiennictwo 184.

Białko.

Rozdział III/ 185

A. Ogólna charakterystyka 185. *B. Aminokwasy* 188; *C. Odczyny aminokwasów* 189; własności ogólne 193. *D. Opis aminokwasów poszczególnych* 194; glikokol 194; alanina 195; kwas aminomasłowy 197; walina 197; leucyna 197; seryna 200; cysteina i cystyna 201; fenilalanina 203; tyrozyna 203; tryptofan 206; histydyna 208; arginina 209; lizyna 211; kwas asparaginowy 211; glutaminowy 212; glutamina 213; oksyglutarowy 213; prolina 214; oksyprolina 214; analiza aminokwasów 215. *E. Budowa chemiczna białka* 217; peptydy sztuczne 217; rodzime 220; odczyn biuretowy 221; rozgałęzienia, przedstawienia i różnorodność kombinacji 223. *F. Własności fizyczne i chemiczne związków białkowych* 223; skład pierwiastkowy 224; masa cząsteczkowa 225; własności białek 226; strącanie białka przez elektrolity 228; krystalizacja białka 230; charakter grup azotowych 231; odczyny białkowe 232; własności elektrochemiczne białka 235; ściąganie się białka 240; denaturowanie 247; strącanie denaturowanego 248; azydalbuminy i białczany zasadowe 248. *G. Systematyka białek* 249; albuminy 251; globuliny 252; histony 255; protaminy 255; skleroproteidy 256; mucyny 257; mukoidy 257; skład ilościowy z aminokwasów 257. *H. Po pochodne białkowe* 262. *J. Albumozy i peptony* 263; przemiana białkowa 266; piśmiennictwo 270.

Węglowodany.

Rozdział IV 271

A. Charakterystyka ogólna 271. *B. Cukier gronowy* 272; charakterystyka chemiczna 272; budowa cząsteczki 273; stereochemia cukrów prostych 276; mutarotacja 279; dwie odmiany stereochemiczne D-glukozy 279; glukozydy 281; pochodne glukozy 281; manozę i lewulozę 283. *C. Odczyny cukrów prostych* 284; odczyn z fenilohidrazyną 284; wzajemne stosunki glukozy, manozy i lewulozy 286; alkohole cukrowe 288; kwasy cukrowe 290; kwas glukoronowy 290; synteza cukrów prostych 292; rozkład cukrów prostych 294; rozkład fizjologiczny 296; rozkład przez kwasy 298; pentozy 299; metylopentozy 304; glukozamina 305; inozyt 306; fityna 306. *D. Dwucukry* 307; Budowa i klasyfikacja 308 i 309; systematyka 310; maltoza 312; laktoza 312; cukier trzcinowy 313. *E. Wielocukry* 314; systematyka 315. *F. Skrobja* 317. *G. Glikogen* 323. *H. Błonnik* 326. *J. Chityna* 331. *K. Pochodne cukrów* 331. *L. Przemiana cukrowa* 334. Domówienie: glukozy 340; piśmiennictwo 341.

Kwasy nukleinowe.

Rozdział V 342

A. Charakterystyka ogólna i dzieje badań nad kwasem nukleinyowym 343; kwas drożdżowy (roślinny) i grasicowy zwierzęcy 344; węglowodany nukleinowe 344; zasady purynowe i pyrimidynowe 345; analiza zasad 350. *B. Kwas inozynowy i gwanilowy* 351. *C. Kwas nukleinowy roślinny* 353. *D. Kwas nukleinowy zwierzęcy* 355. *E. O nukleoproteidach* 357. *F. Przemiana nukleinowa* 358; piśmiennictwo 363.

Tłuszcze i ciała tłuszczowate.

Rozdział VI 364

A. Charakterystyka ogólna i podział 364. B. Kwasy tłuszczowe 366; charakterystyka kwasów tłuszczowych rodzimych 366; mydła 367; własności fizyczno-chemiczne 368; teoria działania mydła 370; kwasy tłuszczowe nasycone i nienasycone 371; analiza 373. C. Pochodzenie i przemiana kwasów tłuszczowych w ustroju zwierzęcym 373; teoria powstawania kwasów tłuszczowych z cukrów 377; kwasy tłuszczowe endogeniczne i egzogeniczne 376; spalanie stopniowe kwasów tłuszczowych 380; ciała acetonowe i ich pochodzenie 382; teoria rozkładu kwasów tłuszczowych 387. D. Gliceryna 388. E. Tłuszcze właściwe 390. F. Przemiane tłuszczowa 393. G. Ciała, które towarzyszą tłuszczom rodzimym 396; karotyn i ksantofil 397; witamin tłuszczowy A 399. H. Lipiny 401; kwas glicerynowo-fosforowy 402; kwasy tłuszczowe 403; zasady 403; kolamina i cholina 404; odczyn cholicy 407; acetylocholina 408; newryna 409; trójmetylamina 409; tlenek trójmetyloaminowy 409; rola fizjologiczna cholicy 410; lipiny 411; fosforolipiny 414; lecytyna 415; kefalina 416; krążenie fosforu 418; galaktolipiny czyli cerebrozydy 419; piśmiennictwo 420.

Cholerystyn i kwasy żółciowe.

Rozdział VII 421

Związki hydronromatyczne 421; cholesteryn 423; kwas cholowy i desoksycholowy 423; odczyn 424; kwasy żółciowe rodzime 424; budowa grupy kwasów cholanowych 425; budowa cholesterynu 426; jego pochodne 428; rola fizjologiczna 429; analiza 432; piśmiennictwo 434.

Szybkość reakcji i kataliza.

Rozdział VIII 434

Objaśnienie ogólne 434; szybkość reakcji 435; reakcje pierwszego, drugiego, trzeciego rzędu 439; kataliza 441; zaczązyny 456; systematyka 462; własności ogólnejsze 460; sposoby otrzymania 460; autoliza 460; swoistość 458; swoistość optyczna 470; profermenty 476; wpływ temperatury 477; wpływ stężenia jonów wodorowych 478; wpływ innych jonów 484; wpływ stężenia zączynu 486; czynniki, wstrzymujące działanie zączynów w sposób swoisty 489; pochodzenie zączynów 492; rozmieszczenie 494; piśmiennictwo 496.

Fermentacje i spalania.

Rozdział IX 497

Fermentacje i spalania 497; reakcje pedne ustrojów 497; fermentacje węglowodanów 499; fermentacja alkoholowa 499; dzieje jej poznanie 500; zymaza 501; wpływ fosforanów na szybkość fermentacji 501; teoria fermentacji 503; fermentacje mleczne; masłowe 511; fermentacje białkowe 514; inne fermentacje beztlenowe 519; utlenianie 523; teorje utleniania 526; samoutlenianie się i utlenianie wtórne; teoria Englera i Bacha 528; oksydazy 530; nowe poglądy na procesy utleniania, badania Wielanda 533; zączyny utleniające 538; istota czynników utleniających 540; Energetyka spalań i fermentacyj 546.

Domówienia 552

W sprawie tryptofanu 552; zawartość poszczególnych aminokwasów w białkach 553; w sprawie przemiany endogenicznej białka 554; budowa dwucukrów 555; w sprawie mechanizmu powstawania tłuszczów z cukru 556; w sprawie kuoryny 557; w sprawie kefaliny 557; o t. zw. kwasie choleinowym 557; w sprawie zymogenów 558; czynniki, które swoiście wspierają działania zączynów 559; w sprawie pochodzenia zączynów 559.

WSTĘP.

Chemja fizjologiczna jest nauką o składzie i własnościach chemicznych ustrojów żywych i o sprawach chemicznych, które się w takich ustrojach odbywają. Należy zatem do systemu nauk biologicznych i jest poczęści nauką opisową; opisując skład i budowę chemiczną ustrojów, tkanek, komórek oraz ich przetworów, zajmuje miejsce obok anatomji i histologii: jest to chemja fizjologiczna w ściślejszem znaczeniu*). Druga część zajmuje się temi sprawami chemicznemi, które odbywają się w ustrojach, a więc procesami życiowymi, uważanymi ze stanowiska chemicznego: jest to fizjologia chemiczna. Fizjologia chemiczna jest częścią fizjologii, a fizjologia zajmuje się ogółem zjawisk fizycznych i chemicznych, które dostrzegamy w ustrojach żywych.

Mówimy tu o ustrojach żywych, nie próbujemy jednak podać na wstępie definicji życia. Wobec rozległości i bogactwa jego przejawów i braku pojęcia szerszego usiłowanie takie byłoby daremnem.

„Nie można w naukach przyrodzonych definjować zgóry. Poznajemy przedmioty pokolei i z rozmaitych punktów widzenia; na początku nauki nie znamy rzeczy wyczerpująco, a tylko taka znajomość rzeczy może być podstawą definicji. Taki stopień poznania, to cel, to kres idealny i niedosięgly badań.“

„Metoda, która polega na definjowaniu i dedukcji, odpowiada naukom duchowym“ (i matematycznym), „ale jest sprzeczną z istotnym duchem nauk doświadczalnych.“

„Dlatego nie trzeba wcale definjować życia we fizjologii.“

„Jeżeli mowa o życiu, to bez trudności można się co do przedmiotu porozumieć, a to wystarcza, ażeby ustalić stosowanie tego słowa i uniknąć dwuznaczności“ (Claude Bernard**).

Claude Bernard przypomina dowcipne słowa matematyka Poincota: Gdyby ktoś żądał odemnie definicji czasu, to odpowiedziałbym: „Czy pan wie, o czem pan mówi?“ Jeżeli mi odpowie: „Tak“ — „Dobrze, rozmawiajmy o tem“. Jeżeli odpowie: „Nie“ — „W takim razie rozmawiajmy o czem innym“.

*) W języku francuskim używano dawniej pojęcia: chemji anatomicznej albo anatomji chemicznej. Ten ścisły i jasny wyraz zasługuje na wskreszenie: umożliwia bowiem rozróżnienie anatomji chemicznej i fizjologii chemicznej. Z fizjologja chemiczną równoznaczne są: biochemja, nauka o przemianie materji, chemja biologiczna; biochemji i chemji biologicznej używa się także w znaczeniu ogólniejszem, obejmującym obydwia działy.

**) *Lçons sur les phnomènes de la vie*, 1879, tom I, str. 24.

Claude Bernard, ur. pod Villefranche w r. 1813, umarł w r. 1878 w Paryżu. Możemy bez wahania nazwać go największym fizjologiem wszystkich czasów i narodów i uważać go za twórcę nowoczesnej fizjologii i medycyny doświadczalnej. O jego pracach i odkryciach będzie w tej książce czesto mowa. Fizjologowie tego kierunku, do którego poczuwasie autor tej książki, czczą w Bernardzie swego mistrza niezrównanego którego myśla, intuicja, krytycyzm i ścisłość obserwacji otworzyły nam nowe dziedziny badań i wskazały drogi na przyszłość.

Jeżeli mamy ustalić bliżej zakres przedmiotów*), do których nauka nasza się odnosi, to rozpoczniemy słowami Jędrzeja Śniadeckiego: „Mówimy nadto, że wszystkie jestestwa organiczne żyją. Życie to w całym ożywionym świecie zależy na wzroście i doskonaleniu się organizowanych jestestw, przez przybieranie sobie i wyrabianie szczególne ciał otaczających; w niektórych roślinach i w zwierzętach wszystkich na poruszeniu i czuciu. Niektórzy nawet poruszenie i czucie do samych tylko zwierząt ograniczyć chcieli, lecz niesłusznie, gdyż ruch i w roślinach ma miejsce, lubo nie we wszystkich równie widoczny, o czuciu innych jestestw zaledwo z jakąkolwiek pewnością sądzić możemy. Wreszcie wyobrażenie czucia wzięte jest z nas samych i zastosowane do zwierząt, w których fenomena życia bardzo są do naszych podobne.“

„Dwa zatem są fenomena ożywionemu światu właściwe, to jest organizacja i życie. Obadwa lepiej się czuć, niżeli opisać dają. Mamy ich w nas samych, mamy w tysiącznych otaczających nas jestestwach przykłady. Od czego zawisły, jakim są prawom i siłom przyrodzonym podległe, w ciągu następującej nauki dochodzić mamy**).“

Śniadecki kładzie zatem szczególny nacisk na przemianę materji i energii, jako cechy charakterystyczne ustrojów żywych. W istocie, jeżeli myślimy o stworzeniu żywym, to przedewszystkiem zwracamy uwagę na zjawiska przemiany energii. Uważając np. zwierzęta o wyższej organizacji, mówimy wtedy, że żyją, jeżeli widzimy u nich samorzutne ruchy, np. bicie serca, oddychanie, ruchy mające na celu ucieczkę, obronę, napad lub zdobycie pokarmu; u ssaków i ptaków, jeżeli ciało jest ciepłe. Te objawy przemiany energii ustają, jeżeli ustrój jest przez dłuższy czas oddzielony od otoczenia, dostarczającego mu tlenu i pokarmu: przemiana energii jest związana z wymianą i przemianą materji.

Przemiana materji, połączona z zachowaniem organizacji, jest głównym rysem **chemicznym** życia, więc tym rysem, który naszą naukę w pierwszej linii obchodzi. Uważamy świat organiczny, zwierzęta, rośliny i pierwotniejsze formy ustrojów za bardzo złożone układy chemiczne, w których nieustannie przebiegają liczne i nader złożone przemiany chemiczne. W tym wirze przemian możemy jednak rozróżnić dwa główne prądy: prąd przyswajania, budowy, wzrostu i prąd rozkładu, wydalania, pozbywania się zniszczonych materiałów, zamierania.

Rośliny pochłaniają proste związki mineralne z otoczenia, więc z powietrza, wody i ziemi; zużytkowując energję promieniowania słonecznego, tworzą z nich związki

Claude Bernard był profesorem medycyny eksperymentalnej w paryskim Collège de France, później w Musée des sciences naturelles. Kursa jego nie były przeznaczone dla początkujących, lecz dla uczonych i nie przedstawiały całokształtu nauki gotowej, lecz pozwalały słuchaczom iść wraz z mistrzem na drogach nowych badań, myśli i doświadczeń. Lektura wykładów Bernarda, ujętych w niepospolitą formę, daje dziś, niemniej niż wtedy, kład powstały, niezwykłą rozkosz. Będziemy się często powoływali na poprzedzające każdy kurs wykłady, zawierające myśli ogólne o naukach fizjologicznych i lekarskich. Między dziełami Bernarda są szczególnie ważne i dziś jeszcze świeże:

Leçons sur le diabète, Paryż 1877.

Leçons sur les phénomènes de la vie, 2 tomy, Paryż 1878 i 1879.

Leçons sur les anesthésiques, Paryż 1875.

La science expérimentale, Paryż 1879.

Introduction à l'étude de la médecine expérimentale. Wyd. nowe, Paryż 1912

Leçons de pathologie expérimentale. 2. wyd., 1880 (Paryż).

*) Pospolicie określa się główne cechy ustrojów żywych przez słowa „organisatio, nutritio, evolutio, motio, mors“.

***) Teorja jestestw organicznych, tom I, str. 5, wyd. II, Wilno 1838.

bardzo złożone, cukry i białka, tłuszcze i inne związki roślinne, których wyliczać tu niema potrzeby: spotykamy się z nimi nieustannie w życiu codziennem jako z materjałami spożywczymi, użytkowymi, środkami leczniczymi i technicznymi.

Niektóre z tych związków są przetworami rozkładu związków bardziej złożonych, są więc przetworami przemiany materji rozkładowej, którą stwierdzamy łatwo w roślinach wtedy, kiedy (np. w ciemności) nie przyswajają związków prostych; ten prąd przemiany góruje w roślinach wyższych w pewnych okresach życia, np. kiełkowaniu; góruje zawsze u roślin pasorzytujących, które nie mogą się obejść bez dopływu materji organicznej*).

Z tworzeniem substancyj organicznych jest związany wzrost rośliny, pospolicie sprawdzian życia roślinnego. Przyrost masy jednostki roślinnej, ujęty w prawidłowe formy zewnętrzne i prawidłową strukturę wewnętrzną, idzie w parze z ciągłym przyswajaniem i budowaniem substancji oraz struktury organicznej; zarazem z ciągłym rozkładem częściowym substancyj przyswojonych. Przyrost jednostki masy staje się w ustroju indywidualnym coraz powolniejszy i ustaje, kiedy sprawy rozkładowe wezmą nad przyswajaniem górę. Wtedy nadchodzi dla poszczególnych narządów, albo dla całej jednostki okres obumierania, zespół spraw rozkładowych i przyswajających rozstraja się; następuje śmierć. Wtedy, zależnie od warunków zewnętrznych, albo ustaje przemiana materji, albo też następuje rozkład materji i zatracenie formy, struktury i składu pierwotnego ustroju.

Ustroje ratują z zatury pewną część swojej substancji zorganizowanej przez to, że się dzielą, lub odszczepiają część swego ustroju, jako jednostki nowe, w których własności ustrojów rodzicielskich powtarzają się z pewną okresowością. Powtarza się na nowo rozwój, wzrost, rozmnożenie się, obumieranie i śmierć.

Najważniejszym rysem życia roślinnego jest synteza związków organicznych i struktury zorganizowanej, zbudowanej z organicznych i mineralnych związków. Ta synteza i organizacja odbywa się mocą własności tkwiących w strukturze komórki, a podlega wielkim prawom chemji i fizyki ogólnej, mianowicie prawu zachowania masy i prawu zachowania energii; nie możemy stwierdzić, czy podlega również drugiemu twierdzeniu termodynamiki. Suma pierwiastków chemicznych, z których składa się ciało rośliny, równa się sumie algebraicznej tych pierwiastków, które pochłonęło w postaci związków prostych, i tych, które wydzieliło nazewnątrż. Suma energii, które możemy wyzwolić jako ciepło przez spalenie rośliny na wodę, kwas węglowy, azot i popiół, równa się sumie energii pobranych w formie związanej chemicznie, w formie promieniowania świetlnego i ciepła, a wydalonej z przetworami chemicznymi, jako ciepło, praca, jako promieniowanie świetlne i prąd elektryczny.

Tym samym prawom podlega ustrój zwierzęcy, który tworzywo składników swych tkanek czerpie również z otoczenia, ale w postaci związków bez porównania bardziej złożonych. Roslinie można podać pierwiastki, z których zbuduje białko, węglowodany i tłuszcze, oraz całokształt swych innych składników, w postaci dwutlenku węgla, amoniaku lub azotanów, oraz soli mineralnych. Ustrój zwierzęcy przyjmie i przyswoi z tego jedynie tylko sole mineralne, -- i to z wyjątkiem żelaza -- tlen i wodę, natomiast u.usi otrzymać cały węgiel i cały azot, w postaci ściśle określonych związków organicznych, więc niektórych węglowodanów, ściśle określonych aminokwasów, ściśle określonych związków tłuszczowatych i niektórych substancyj, których istoty jeszcze bliżej nie znamy.

*) „W pewnych okresach, w pewnych narządach roślina staje się zwierzęciem; staje się jak zwierzę, przyrządem spalającym: spala węgiel i wodór i wytwarza ciepło.“ Dumas i Boussingault, *Statique des êtres organisés*, 1841. W rzeczywistości proces przemiany „zwierzęcej“ idzie u roślin równoległe z osobliwym procesem przyswajania węgla, tylko ten proces jest zasadniczą osobliwością przemiany roślinnej.

Tę sumę związków pobiera ustroj zwierzęcy pospolicie w postaci tkanek i soków roślinnych lub zwierzęcych, a w postaci związków mineralnych tylko tlen, wodę i sole sodowe, chlorowe i wapniowe. Drobną część składa w swych tkankach w postaci niezmienionej, większą przetwarza na inne substancje organiczne. właściwe składniki swych tkanek. Wyrobienie tych substancyj i zorganizowanie ich w strukturze komórkowej i tkankowej stanowi jeden prąd przemiany materji, mianowicie przyswajanie; ale przyswajanie nie jest procesem wyłącznie budującym, gdyż przerobienie ciał obcych na substancje właściwe danej tkanki nie odbywa się bez odpadków, bez oddzielenia i wydalenia pewnej części nieużytecznej.

Skład ustroju zwierzęcego, powstałego przez przyswojenie składników ustrojów obcych, jest określony w czasnych granicach; zależy od rodzaju, stopnia rozwoju, wieku danej jednostki. Nie jest zaś zależny od stosunku, w jakim pokarm zawierał składniki zużytkowane; składniki mineralne i organiczne, których ustroj zwierzęcy sam wyrobić nie umie, muszą znajdować się w pokarmie w ilościach takich, ażeby mogły wystarczyć na pokrycie potrzeb, zależnych od sprawności przyswajania. Wtedy ustroj wybiera ze składników pokarmu tyle na zatrzymanie, przerobienie i przyswojenie, wiele każda tkanka potrzebuje, ażeby w swoim ściśle określonym składzie i kształcie trwać i rosnać.

Przyswajanie jest dopóty związane ze wzrostem, dopóki jednostka jest młoda; żywość przyswajania, górującego nad prądem rozkładowym, opada w miarę wzrostu, wreszcie wzrost dobiega kresu. U jednostki dorosłej przyswajanie i rozkład trwają w równowadze; przez ustroj przepływa wtedy strumień materji i energii, przyczem masa, skład i budowa materji bardzo małym tylko podlega zmianom, początkowo w kierunku doskonalenia się, później w kierunku zanikowym.

Przemiana rozkładowa polega na przemianie związków bardziej złożonych na proste i utlenieniu (spaleniu) tych związków: przemiana rozkładowa zwierzęca jest połączona z przemianą energii chemicznej na ciepło, pracę, w małej części na elektryczność, niekiedy nawet na światło. Część tej przemiany rozkładowej polega na zużywaniu się tkanki czynnej; to zużywanie wyrównuje się w stanie normalnym ustroju przez przyswajanie świeżych składników, wstępujących na miejsce zużytych. W stanie głodu natomiast zużywanie objawia się jako ubytek masy ciała i zanikanie tkanek; wtedy przemiana rozkładowa góruje bezwzględnie nad przyswajaniem, które odbywa się tylko w nieznaczej mierze kosztem rozkładających się tkanek. Tak więc wynikiem przyswajania jest u jednostek dorosłych po części uzupełnienie zużytego budulca.

Druga część przemiany rozkładowej jest związana ze sprawami komórek: ciała pochłonięte lub przyswojone służą albo jako surowce pędne, albo też jako surowce, które ustroj przerobi na potrzebne sobie przetwory. Cukier gronowy np. jest głównym materiałem pędnym, spalenie cukru wyzwala energję, którą mięśnie przetwarzają na pracę mechaniczną, ciepło i napięcie elektryczne; o chlorku sodowym możemy np. powiedzieć, że między innymi rozlicznymi swemi funkcjami stanowi materiał, z którego gruczoły dna żołądkowego wytwarzają kwas solny. Każda czynność tkanki, czy to ma skutki mechaniczne i elektryczne, czy też tylko chemiczne, jest w istocie swej sprawą chemiczną, sprawą przemiany materji i związanej z nią przemiany energii.

Dlatego można uważać ustroj za niezmiernie złożony warsztat chemiczno-mechaniczny, w którym odbywają się przemiany chemiczne, utrzymujące całość i niezmiennosc warsztatu, oraz przemiana energii chemicznej na ciepło i pracę. Nie umiemy jednak w ustrojach żywych odróżnić mechanizmu z jednej, surowców i przetworów z drugiej strony tak ściśle, jak przy rozpatrywaniu maszyn, gdyż me-

chanizm ustrojowy dopełnia i odnawia się sam; dlatego niejedyn surowiec wchodzi w skład mechanizmu, zanim rozłoży się i spełni zadanie materiału pędnego. Być może, że taki pogląd wynika z niedostatecznej analizy spraw chemiczno-fizjologicznych. Z postępowaniem analizy zjawisk fizjologiczno-chemicznych udaje się coraz częściej rozpoznać substancję przetwarzaną i odróżnić ją od mechanizmu przetwarzającego. Takiej analizie będzie poświęcona niejedna karta tej książki.

Utrzymanie owej przedziwnej równowagi dynamicznej między przemianą rozkładową a przyswajaniem, równowagi tyłu substancyj pod względem rodzaju, koncentracji i rozmieszczenia, zależy od warunków zewnętrznych i od tych urządzeń ustroju, które przystosowują stosunki wewnętrzne ustroju zarówno do zmian wewnętrznych, jak i do zmian zewnętrznych. Jako warunki zewnętrzne uwzględniamy: temperaturę, skład atmosfery, jej wilgoć, dopływ wody i pokarmu, u zwierząt wodnych ponadto stężenie i kwasotę środowiska płynnego; te same czynniki uwzględniamy także jako warunki wewnętrzne. Wyższe formy świata zwierzęcego uniezależniają w coraz wyższym stopniu swoje warunki wewnętrzne od warunków zewnętrznych: wymienimy tylko substancje zapasowe (tłuszcz, glikogen), złożone w tkankach i umożliwiające zniesienie głodu i oszczędzenie substancji żywej; oddzielenie środowiska wodnego wewnętrznego od zewnętrznego i cudowne urządzenia, które utrzymują niezmienną stężenie i niezmienną kwasotę tego środowiska wewnętrznego (soków ustroju); wreszcie u zwierząt ciepłokrwistych zapewnienie stałej temperatury ciała, niezależnej od wahań temperatury otoczenia w granicach blisko 100°.

Nakreśliśmy krótki zarys tych zjawisk życiowych, które stanowią dziedzinę chemii i fizjologii chemicznej, jako przedmiot obserwacji, pomiarów, doświadczeń i rozważań chemicznych.

Ponieważ rodzaj i ułożenie składników jest podstawą organizacji komórkowej i tkankowej, a ta stanowi podłoże życia; ponieważ chemiczne procesy tworzą, utrzymują i uzupełniają to podłoże; ponieważ wreszcie energii wszystkich spraw mechanicznych, cieplnych i elektrycznych w ustrojach żywych dostarczają reakcje chemiczne; przeto zrozumienie spraw życiowych z punktu widzenia chemicznego jest podstawą nauk biologicznych: w ciągu rozwoju nauk biologicznych łatwo dostrzec, jak jedno zagadnienie po drugim sprowadza się do zagadnień chemicznych i fizyczno-chemicznych. Analiza chemiczna i fizyczno-chemiczna jest główną drogą, po której fizjologia i patologia dążą do zrozumienia i opanowania doświadczalnego ustrojów normalnych i chorych.

Wiele biologowie — wymienię tylko Claude'a Bernarda oraz J. Loeba — określali ostateczne zadania nauki jako poznawanie, przewidywanie i działanie. Wiemy, na czym polega poznawanie, przewidywanie i działanie w medycynie: przypominamy pojęcia rozpoznawania, rokowania, zapobiegania i leczenia.

Claude Bernard mówi:

„Cel każdej nauki, zarówno odnoszącej się do jestestw żywych, jak do ciał martwych, można określić w dwu słowach: przewidywać i działać. W tym właśnie celu człowiek mozoli się w trudnych poszukiwaniach prawd naukowych. W obliczu przyrody idzie tylko za prawami swego rozumu, jeżeli stara się przewidzieć i opanować zjawiska, które dookoła niego jasnieją. Przewidywanie i działanie, oto charakterystyka stanowiska człowieka wobec przyrody. Nauki fizyczno-chemiczne prowadzą człowieka do opanowania przyrody martwej; nauki ziemskie, których przedmiot da się osiągnąć, nie są niczem innym, jak racjonalnem wykonywaniem panowania człowieka na ziemi.“

Czy z fizjologią ma się rzecz tak samo, jak z temi innymi naukami? Czy nauka, która bada zjawiska życiowe, może dążyć do opanowania ich? Czy dąży do ujarznienia przyrody żywej, tak samo, jak opanowała przyrodę martwą? Nie wahamy się na to odpowiedzieć: „Tak“.

„Więc w jaki sposób można wpływać na zjawiska życiowe?“

„Zjawiska życiowe są przedstawione przez dwa czynniki: przez prawa ustalone, które określają ich formę, i przez warunki fizyczno-chemiczne, które wywołują zjawiska życiowe.“ Prawa można poznać: obserwacja ukazuje je; nie jesteśmy zdolni ich zmienić. Przewidywanie jest możliwem na podstawie znajomości praw; nauka obserwująca nie może dotrzeć dalej.

„Działanie jest rzeczą nauk doświadczalnych i jest możliwem dzięki temu, że zjawiska życiowe są jednoznacznie określone przez warunki fizyczno-chemiczne...*)“

J. Loeb mówi:

„Opanowanie zjawisk przyrody uważamy za krok dalszy, niż sama tylko analiza tych zjawisk. Filozofowie przyrody ubiegłego stulecia umieli zanalizować i zrozumieć zjawiska życiowe ku swemu zupełnemu zadowoleniu. Ale skoro się udało opanować jedno lub drugie zjawisko życiowe zapomocą środków fizycznych i chemicznych, wtedy ukazały się sprzeczności między spekulacją a danymi technicznymi, a ci, którzy chcieli robić dalsze odkrycia, trzymali się oczywiście w takich przypadkach postępów technicznych a nie hipotez, teoryj i czczych spekulacyj**).“

Czy opanowanie zjawisk życia przez poznanie ich, czy też poznanie ich przez opanowanie należy uważać za cel nauki, to jest rzeczą potrzeb intelektualnych, uczuć i poglądów człowieka każdego z osobna. Społeczne znaczenie nauk fizjologicznych i poparcie, którego doznają ze strony instytucyj społecznych i państwowych, oraz od większości jednostek pracujących, polega bez wątpienia w pierwszej linii na doniosłości praktycznej, którą mają ich wyniki dla higieny i medycyny***). Zwracamy jednak usilnie uwagę na to, że cele praktyczne nie są bezpośrednimi celami naszej nauki; dzieje każdej nauki wykazują bezsprzecznie, że najwięcej pożytku — także pod względem praktycznym — przyniosły badania tych uczonych, którzy wielkodusznie zajmowali się zjawiskami, nie bacząc na zastosowanie praktyczne wyników swoich poszukiwań;

*) *Lçons sur les phénomenes de la vie*, Paryż 1878, str. 378.

**) *Vorlesungen über die Dynamik der Lebenserscheinungen*, 1906, str. 1.

***) „Mamy przed sobą prawa przyrody, twarde i niezmienne; jeżeli je poznamy, to staną się nam dobrodziejstwem; użyjemy ich do naszych celów i uczynimy niewolnikami naszych życz. Jeżeli ich nie zrozumiemy, to będą potworami, które zmiażdżą nas na pył i wdepczą w proch. Nic tu nie znaczą nasze przekonania: prawa działają ślepo i niezmiennie, albo musimy je poznać, albo ponieść skutki nieświadomości. Jedyną drogą jest działanie wedle prawdopodobnej znajomości praw przyrodzonych, ale jeśli działamy trafnie, to dobrze, jeśli nie, to trzeba pod tem cierpieć. Cóż, wobec tego, może być niedorzeczniejszego, niż twierdzenie, że treść przekonania jest rzeczą obojętną, jeśli tylko jest ono szczerze! Oto jedyne dziecko, ukochana kobieta, leży na łożu boleści. Lekarz mówi, że choroba jest śmiertelną; roślina zwana mikroblem dostała się do ustroju i rośnie kosztem tkanek, tworzy śmiertelne jady, niszczy krew i żywotne narządy. Lekarz przypatruje się temu i nie może nic na to poradzić. Codziennie przychodzi i stwierdza upadek sił chorego; z daniem każdym chory upada na siłach, wreszcie spocznie w grobie. Dlaczego lekarz na to pozwala? Czy może istnieć najmniejsza wątpliwość co do istnienia lekarstwa? lekarstwa, które zabije drobnoustrój i zobojętni jad? Dlaczego tego lekarstwa nie zastosowano? Odpowiedź na to: z powodu nieświadomości. Lekarstwa nie znamy, lekarz czeka na innych, którzy je wyjadą. Czy nasza nieświadomość nie byłaby rozprószoną, gdyby w przeszłości użyto środków potrzebnych? Ludzie uważają takie wypadki śmierci za sprawy Boskie. Jakież bluźnierstwo przypisywać Bogu to, co jest winą sobkostwa naszego i naszych przodków, którzy nie stworzyli instytucyj dla badań lekarskich w dostatecznej ilości i nie wyposażyli ich w środki potrzebne.“ Rowland, *Americ. Journal of Science*, 1899, VIII, 409. Cyt. podł. Garrison, *History of medicine*, 2. ed., 1917.

więcej, aniżeli usiłowania tych, którzy zmierzali wprost do osiągnięcia wyników praktycznych. Słusznie zauważa Tyndall, że „gdyby Faraday zaprzętał swą myśl i fantazję rozważaniami, dotyczącymi praktycznych zastosowań swych odkryć, to nigdyby swoich odkryć nie dokonał“. A na odkryciach Faradaya z dziedziny elektryczności opartą jest nie tylko cała dzisiejsza nauka o elektryczności, ale jej zastosowanie techniczne, chemiczne i lekarskie*).

Zastosowanie odkryć, zjawisk spostrzeżonych i praw wykrytych do celów techniki, higieny i lecznictwa następuje dzisiaj bardzo rychło po odkryciach, ale najczęściej inne umysłowości odkrywają prawa, inne wynajdują ich zastosowania praktyczne. W dawnych czasach technika szła przed fizyką, lecznictwo przed anatomją i fizjologją, farmakologją i patologją: takiemu stanowi rzeczy odpowiadał bardzo powolny postęp techniki i nauki. Profesor z Montpellieru, Riviere**), pisał o odkryciu krążenia krwi, że jest to zjawisko ciekawe, ale bez znaczenia dla medycyny. A pomyśleć tylko, jakie znaczenie ma dziś fizjologja i patologja krążenia w medycynie***). Dziś nauka i jej zastosowanie mniej są rozdzielone i to współdziałanie jest rysem najwybitniejszym zarówno nauki, jak techniki i medycyny spółczesnej. Nauki doświadczalne, cdległe pozornie od życia praktycznego, rychło znajdują zastosowanie: wspomnę tylko o szerokiem i ważnem zastosowaniu, które część fizjologii (zwana psychologją doświadczalną), znajduje w organizacji pracy, t. zw. psychotechnice i systemie pracy Taylora. W naszej nauce nie zabraknie przykładów na to, jak często czysto naukowe, teoretyczne badania wywarły wpływ decydujący na higienę i lecznictwo, wypierając grubą empirję i opierając działanie na szerokich podstawach doświadczenia i teorii. Przytoczymy wyniki badań Pettenkoffera i Voita nad odżywianiem i przemianą materji, rozwinięte później przez Rubnera, Zuntza, Atwatera i Benedicta, ujęte w prosty system przez Pirqueta; stanowią one dziś pierwszorzędną podstawę i narzędzie higieny i medycyny, a nawet i wielkiej polityki; badania nad pośrednią przemianą materji, które naukę o chorobach przemiany oraz leczenie ich postawiły na racjonalnej podstawie; wreszcie zastosowanie praktyczne bakterjologii w medycynie i technice, fizjologii roślin w rolnictwie.

Podkreśliłiśmy już niejednokrotnie charakter doświadczalny naszej nauki; bynajmniej nie po to, aby obniżyć znaczenie traktowania jej teoretycznego, które stanowi wyższy stopień postępu nauki, jeżeli tylko teoria jest oparta na podstawach doświadczalnych. Pierwszy stopień poznania we fizjologii stanowi dokładne zaobserwowanie i zlokalizowanie anatomiczne zjawiska; potem następuje analiza doświadczalna z punktu fizycznego i chemicznego. Analiza taka polega na poszukiwaniu zależności zjawiska od czynników zewnętrznych i wewnętrznych ustroju; czynniki te zmieniamy świadomie i celowo. Wiadą nas przy tej analizie przypuszczenia i hipotezy, które po części są podobne do tych, któremi pracuje chemja i fizyka. Na podstawie teorii atomistycznej, nauki o budowie związków organicznych, o reakcjach chemicznych i procesach fizyczno-chemicznych wyobrażamy sobie istotę

*) „Odkryć nie robi się, szukając zastosowań nauki; robi się je, szukając faktów i praw naukowych, jednym słowem przez naukę czystą; skoro teoria jest raz dana, to praktyka wynika z niej koniecznie, nieodzownie. Czyż Chevreuil szukał zastosowania przemysłowego, kiedy badał skład tłuszczów? Zajęty zagadnieniami czystej chemji rozkładał tłuszcze na kwasy tłuste i glicerynę, a to odkrycie, stanowiące wielki krok w teorii budowy całej klasy ciał, pociąga za sobą jako skutek nieprzewidziany, jedno z największych zastosowań przemysłowych naszych czasów, fabrykację świec stearynowych.“ Claude Bernard, *Physiologie opératoire*, str. 21, (1879).

**) Współczesny Harvey'owi!

***) Inny przykład z czasów nam bliższych: w pierwszym wydaniu cennej książki Pearsona p. t. „Grammar of Science“ jest powiedziane o falach elektrycznych, odkrytych przez H. Hertza, że to zjawisko nie ma zastosowania praktycznego. Kiedy wyszło drugie wydanie tej książki, telegrafowanie bez drutu było w pełni rozwoju.

i stąd pośrednie zmiany spostrzeżonej; na podstawie analogji z lepiej poznanemi sprawami staramy się zrozumieć istotę zjawiska i jego udział w całości spraw ustroju. Oprócz tych hipotez, któremi się chemja fizjologiczna posługuje zarówno jak chemja ogólna oraz fizyka, stosujemy jeszcze inny rodzaj, właściwy tylko naukom biologicznym. Hipotezy te stanowią zwykle odpowiedź na pytanie: „jaki cel ma ta sprawa?” Ten rodzaj hipotez traktuje się nieraz z pogardą, uważając, że takie stawianie zagadnień jest niewłaściwem w tych naukach, których ideałem jest zbliżenie się do nauk ścisłych. Założeniem zagadnienia teleologicznego jest hipoteza, że ustroje żywe są we wszystkich swoich częściach i sprawach doskonale dostosowane do warunków, w których żyją, t. zn. rozwijają się, zachowują i rozmnażają; i że każdą spostrzeżoną sprawę uważać należy za czynnik znakomicie dostosowany do tak doskonałego zespołu. To założenie oddało nieraz cenne usługi jako hipoteza heurystyczna w naukach biologicznych, ale ze wszystkich rodzajów hipotez teleologiczne są najryzykowniejsze: wnioski teleologiczne polegały częstokroć wręcz na ciężkich błędach, tak np. we fizjologii mięśni, gdzie skutkiem błędnej i niedokładnej analizy dopatrywano się cudownego dostosowania i ekonomji w zjawiskach, które były bądźto czysto mechanicznemi, bądź też wynikiem obumierania tkanki. Mechanizmy obmyślane przez nas są najczęściej dziwnie proste i naiwne w porównaniu z tymi, które w rzeczywistości wykrywamy, a ponadto oznaczenie bliższe warunków zjawiska fizjologicznego uczy często, że nasze koncepcje wcale nie spełniają celów, które im przypisywano, lub też spełniały je bardzo marnie.

Niejednokrotnie spotykamy się z uwagami, które podnoszą doniosłość i trwałość faktów w porównaniu z wiotkością i zmiennością teorii i hipotez. Ogólnej słuszności tych poglądów niepodobna zaprzeczyć, ale należy pamiętać, że w naukach fizjologicznych jest bardzo mało faktów naprawdę dobrze znanych, pewnych i ustalonych. Fakty, uważane ogólnie za zupełnie pewne, okazują się często przy ponownem zbadaniu zjawiska błędnymi i niedokładnie spostrzeżonymi, jeśli się tylko uwzględni ściślejsze czynniki (warunki) chemiczne i fizyczne, od których zjawisko w ustroju zależy. Nie zapatrujemy się pesymistycznie na przyszłość badań fizjologiczno-chemicznych; ale jeżeli spoglądamy w przeszłość, to mamy przed sobą obraz budowli wznoszonych na grząskim gruncie, których niższe piętra zapadły się, a na nich dopiero wznoszą się tu i owdzie konstrukcje już na twardym oparte gruncie. W żadnej może innej nauce niema tylu warstw materiału doświadczalnego, co w chemji fizjologicznej i fizjologii chemicznej*).

Wobec takiego stanu rzeczy nie należy zbyt pochopnie odrzucać teorii opartych na dobrze znanych analogjach albo na prawach fizyczno-chemicznych, nawet wtedy, kiedy wydają się sprzecznemi z niektórymi faktami; a raczej przystąpić do sprawdzenia i ściślejszej analizy faktów. Niejednokrotnie już i w tych naukach teoria poprawiała i uzupełniała poglądy oparte na bezstronnej ale nieusystematyzowanej empirji a doświadczenia podjęte na nowo, uwzględniające dokładniej warunki zjawiska, przyznały słuszność teorii. Nowe, lepsze doświadczenie rozstrzyga ostatecznie, czy uogólnienia teorii były uzasadnione, czy też nie**).

*) „Matematyka nie burzy prac okresów poprzedzających, by w ich miejsce wznosić inne budowle.“ Cytowane podług Z. Janiszewskiego, Podręcznik dla samouków. Nowe wydanie, tom I, str. 22 (przypisek).

**) Claude Bernard zalecał w wykładach wstępnych każdego niemal kursu największą powściągliwość wobec teorii. Niektóre zdania z kursu „Leçons de physiologie experimentale“ (Paryż 1853) są — z niektórymi zasirzeżeniami — i dziś aktualne i godne przytoczenia.

„Nie brak ludzi zdolnych do uogólniania, ale wielkie uogólnienia nie są jeszcze możliwe we fizjologii. Eksperymentator, wiedziony przez światelko tymczasowe teorii współczesnych, powinien się uważać za ślepa i posuwać się naprzód jak najogólniej, podając wciąż rękę doświadczeniu, bo ono jedynie może go uchronić przed popadnięciem w błąd i przed zbłąkaniem“ (tom I, str. 15).

W odniesieniu do teorii trzymamy się zasady, którą Bayliss*) wyraża w następujących słowach:

„Prawda z większym prawdopodobieństwem wypłynie z poglądu błędnego, jeżeli tylko ten pogląd jest jasny i określony, aniżeli z zamętu, a moje doświadczenie nauczyło mnie, że lepiej trzymać się dobrze zrozumianego i zrozumiałego poglądu, nawet gdyby później miał się okazać błędnym, aniżeli zadowolić się mętłą mieszaniną sprzecznych poglądów, niesłusznie określaną jako „bezwzronność“, a często nie więcej wartą aniżeli zupełny brak poglądu. Ale nie wolno zwlekać z opuszczeniem zajętego stanowiska, skoro tylko okaże się niemożliwym do utrzymania. Nie posuniemy się za daleko, twierdząc, że wielkość badacza naukowego nie polega na tem, że nigdy nie popełnił błędu, lecz raczej na gotowości, z jaką przyzna się do błędu, skoro tylko dowody przeciwne jego poglądom staną się dostatecznie przekonujące.“

Tak przedstawia się zawsze rozwój tych nauk, których przedmiotem jest przyroda. Spodstrzeżenia przypadkowe, systematyczne obserwacje, albo planowe eksperymenta prowadzą do stwierdzenia i opisu zjawiska, oraz ustalenia niektórych warunków, od których ono zależy. Zmieniając planowo te warunki, którym przypisujemy wpływ na przebieg zjawiska, stawiamy przyrodzie obmyślane pytania; zmiany w przebiegu zjawiska są odpowiedziami, otrzymujemy zupełniejszy i ściślejszy opis zjawiska i taką znajomość oraz opanowanie jego warunków, że zjawisko (w doświadczeniu) daje się zupełnie — (to zn. także pod względem ilościowym) — powtórzyć.

Ze zjawisk tak opisanych wyłaniają się ogólne własności i prawa, wyprowadzone i zbudowane przez czynność wyobraźni**) i rozumowanie.

„Odkrycia nieprzewidziane muszą być tem rzadsze, im nauki są bardziej utrwalone, a tem częstsze, im mniej nauki są posunięte. W fizjologii każdy eksperymentator może takie odkrycia zrobić, jeśli tylko jest przeświadczony o tem, że teorie w tej nauce są tak wadliwe, że — w obecnym stanie rzeczy — tyleż jest prawdopodobieństwa, że odkryje się fakty takie, które je obalą, ile że odkryje się takie, które poprą“ (str. 9).

Teorie, o których mówi i przeciw którym się zwraca Cl. Bernard, były przeważnie opartymi na niedostatecznej znajomości faktów, przypuszczeniami co do funkcji i własności narządów; nader często opierały się na dedukcji anatomicznej.

Dziś niema fizjologa, któryby w sprawie funkcji, lokalizacji i t. p. zagadnień fizjologicznych śmiało opierał swoje twierdzenia na czem innem, niż na doświadczeniu; metoda „dedukcji anatomicznej“ zesza na drugi plan, eksperyment fizjologiczny coraz częściej koryguje jej wnioski. Jako przykład przytoczymy sprawę tętnicy wątrobowej, o której zdawna twierdzono na podstawie obrazów anatomicznych, przedstawiających silnie zwężone (pośmiertnie) naczynia, że jest to naczynie drobne, służące co najwyżej do żywienia torebek Glissona. Doświadczenie fizjologiczno-chemiczne wykazało natomiast, że cała ilość tlenu, którą zużywa wątroba, pochodzi z dopływającej przez tętnicę krwi: wniosek anatomiczny był błędny. Twierdzenia fizjologii nowoczesnej mogą być często oparte na źle zaobserwowanych i źle zanalizowanych faktach, ale zwykle nie są bezpodstawne. Spekulacje i fantastyczne teorie przeniosły się na inny teren: polem tych igraszek stała się fizyczno-chemiczna interpretacja zjawisk fizjologicznych. Zarówno fizjologowie nie znający chemii, jak i chemicy bez głębszej znajomości fizjologii broją w tej dziedzinie, spajając skąpe fakty przez owe wiązania, które nazywają teorjami, a które są przeznaczone na to, ażeby przesłonić o ile możności sprawy niejasne i sprzeczne“. „Fizyka i chemia mogą stać się źródłem wielkich błędów, jeśli są źle stosowane. Otóż uważam, że źle się stosuje chemję i fizykę, jeżeli badania fizyczne i chemiczne nad danem zjawiskiem poprzedzają badania fizjologiczne. Rozpoczyna się wtedy od tego, na czem trzeba skończyć, i naraża się na to, że sprawy życiowe nie będą wytłumaczone jako takie, jakimi są, lecz jako takie, jakimi mogłyby być teoretycznie, podług danych fizyczno-chemicznych“ (Bernard).

*) Principles of general Physiology. II wydanie, 1918, str. XLV.

**) Przypisując wyobraźni rolę pożądanego w kształtowaniu nauki czynnika, kładziemy jednocześnie nacisk na konieczność najściślejszego i świadomego rozdziału między czynnością wyobraźni a obserwacją. Claude Bernard mówi: „Odlóż wyobraźnię, jak odkładasz piasek, kiedy wchodzisz do pracowni; wdziej ją znowu, kiedy opuszczasz pracownię. Przed doświadczeniem i w chwilach wolnych pozwól wyobraźni otoczyć cię dokoła; ale odtnij ją od siebie podczas doświadczenia, bo inaczej zakłóci twój zdolność obserwacji.“

Ścisłość i ogólne znaczenie praw i uogólnień poddajemy coraz nowym próbom, powtarzając podstawowe doświadczenia i obserwacje na nowych przedmiotach i tworząc w nowych warunkach nowe doświadczenia; wysnuwamy z uogólnień — znowu przez czynność wyobraźni i rozumowania — wnioski, przewidujące przebieg zjawisk w nowych warunkach; realizujemy te warunki i sprawdzamy doświadczalnie słuszność wniosków. Jeżeli wniosek jest ze stanowiska logiki nie-naganny, a znajdzie się w sprzeczności z rzeczywistością, wtedy zachodzi potrzeba poddania ponownemu rozpatrzeniu i naprawie uogólnień, które mogły mieć charakter prostego uogólnienia własności, prawa lub też obrazu hipotetycznego. Ten proces obserwacji i doświadczeń, uogólnienia i hipotezy, poprawek wniesionych przez nowe doświadczenia i obserwacje, tworzenia nowej hipotezy i t. d. *) powtarza się wielokrotnie w dziejach poglądów na każdą sprawę. Nadarzy się nam sposobność przedstawienia dziejów myśli i doświadczenia ludzkiego wobec niejednej sprawy fizjologiczno-chemicznej **).

Naukami przygotowawczymi do chemii fizjologicznej są chemia nieorganiczna, organiczna i ogólna; fizyka; anatomja i histologia człowieka i zwierząt; zasady morfologii i fizjologii roślin. Elementarne przygotowanie w tych naukach jest nieodzowne, jeżeli kurs chemii fizjologicznej ma być z korzyścią słuchany lub przeczytany. Fizyka w zakresie np. podręcznika Witkowskiego i Zakrzewskiego lub Kalinowskiego***); chemia nieorganiczna i fizyczna w zakresie znanego podręcznika Hollemana; chemia organiczna Marchlewskiego, oraz znakomite dzieło tego uczonego p. t. „Teorie i metody badania współczesnej chemii organicznej“; to wystarczy do zrozumienia osnowy chemii fizjologicznej; podobnie wystarczy elementarny kurs uniwersytecki anatomji i histologii.

Każdy kurs chemii fizjologicznej musi zawierać dopełnienie tych wiadomości, które słuchacz wyniósł z kursów początkowych chemii ogólnej i organicznej. Kursa pierwiastkowe chemii obejmują teorię związków organicznych, zarys ich systematyki, najważniejsze reakcje i własności grup oraz szczególnie ważnych a prostych jednostek chemicznych. W chemii fizjologicznej spotykamy się odrazu ze związkami bardzo złożonymi, a wybór ciał, z którymi trzeba obznajomić słuchacza, nie może już polegać na względzie dydaktycznym, lecz kieruje się ważnością danego związku jako składnika ustrojów i ich przetworów. Stąd wynika, że wstępem do każdego kursu chemii fizjologicznej musi być względnie obszerny kurs dopełniający z chemii organicznej, obznajamiający słuchaczów z temi dziedzinami, których nie mógł dość obszernie uwzględnić kurs elementarny. Kurs taki obejmuje zwykle chemję eukrów, tłuszczów, ciał tłuszczowatych, aminokwasów i białek, kwasów nukleinowych, zasad purynowych; nie należy jednak do systemu chemii fizjologicznej, lecz do organicznej, podobnie jak chemja alkoholu i mocznika, gliceryny i kwasu octowego; tylko ze względów dydaktycznych pomieszczamy go w kursie chemii fizjologicznej.

*) Powtórzmy tu słowa amerykańskiego fizyka Rowlanda: „Zwykły, nieokrzesany umysł ma tylko dwa oddziały: jeden dla prawdy, drugi dla błęd; w rzeczywistości zawartość tych dwóch oddziałów jest często śmiesznie pomieszana. Umysł naukowy ma tych oddziałów niezmiernie wiele: każda teoria i każde prawo ma tam osobny oddział, oznaczający stopień jej prawdopodobieństwa; ilekroć pojawi się nowy fakt, tylekroć uczony przenosi odnośną teorię z jednego przedziału do drugiego, ażeby zawsze utrzymać ją we właściwym stosunku do prawdy i do nieprawdy.“ Rowland, American Journ. of Science, 1899, tom VIII, str. 409.

**) Każdy myślący przyrodnik lub lekarz odniesie wiele korzyści z następujących dzieł, poświęconych ogólniejszym zasadom nauki: M. Smoluchowski: Fizyka w Podręczniku dla samouków, nowe wydanie (1916), tom 2; A. Stöhr: Lehrbuch der Logik in psychologisierender Darstellung, Wiedeń 1910; Biegański: Logika medycyny.

***) Z podręczników fizyki w językach obcych polecamy słuchaczom medycyny podręcznik Lechera (niemiecki), dla nich szczególnie napisany i uwzględniający w sposób nader jasny rzeczy takie, których w podręcznikach fizyki znacznie obszerniejszych trudno znaleźć.

Podobnie ma się rzecz z chemją fizyczną; z dziedziny nauki o roztworach, o t. zw. układach koloidowych, z elektrochemji, nauki o równowadze chemicznej, zjawiskach powierzchniowych, szybkości reakcji i termochemji potrzeba dla zrozumienia chemji fizjologicznej i fizjologii szerszych i głębszych wiadomości, aniżeli te, które dziś przypadają w udziale na wielu uniwersytetach słuchaczom chemji. Stąd wynika konieczność dopełnienia w ramach kursu chemji fizjologicznej także i tych wiadomości.

W opracowywaniu tego działu, który zajmuje się sprawami fizyczno-chemicznymi, nie zawahałem się przed użyciem środków matematycznych.

W kursach uniwersyteckich fizyki i chemji (a zwłaszcza w obliczonych dla słuchaczy medycyny) spotykamy się z taką powściągliwością w stosowaniu środków matematycznych, jak gdyby słuchacze ci nie mieli za sobą całego wykształcenia matematycznego, w które nauczyciele i uczniowie szkół średnich tyle pracy włożyli. Ale kształcenia matematyczne w szkołach średnich dostosowuje się do ducha nauki współczesnej, główne jej narzędzia myślowe: funkcja i pochodna wchodzi w program nauczania średniego, koszem pewnego nadmiaru geometrii, podawanego w nauczaniu dawniejsem; wobec tego wolno i należy stosować elementa matematyki wyższej w kursach uniwersyteckich fizyki i chemji. Jeżeli w tych kursach nie wolno nam wykraczać w stosowaniu środków matematycznych ponad regułę trzech, to pocóż cały ten balast, którego się młodzieńiec w szkołach średnich uczy; czy tylko po to, aby go potem jak najprędzej zapomnieć*)?

Słusznie twierdzi Love we wstępie do swego krótkiego podręcznika rachunku różniczkowego i całkowego**), że zasady tego rachunku powinny stanowić niezbędną część składową wykształcenia każdego mężczyzny i każdej kobiety w XX wieku, tak samo jak znajomość teorii dziedziczności lub układu Kopernika. Nie chodzi na tym stopniu tyle o nabycie umiejętności w operowaniu środkami matematycznymi, ile o zaznajomienie się choćby powierzchowne z tą „steuografją pojęciową“, bez której niepodobna się obejść, jeżeli, żeby na ścisłym a krótkim wyrażeniu praw fizyki i chemji fizycznej.

Kilka słów w odniesieniu do zakresu ustrojów, któremi będziemy się zajmowali. Aczkolwiek uwzględniamy szczególnie chemję i fizjologję człowieka, oparta na wnioskach z doświadczeń nad zwierzętami wyższemi (z ssaków głównie nad królikiem, psem, koniem, z ptaków nad żabą) oraz na spostrzeżeniach nad normalnym i chorym człowiekiem, to jednak będziemy sięgać do materiału fizjologii wszelkich gatunków świata zwierzęcego i roślinnego. To samo zjawisko, które trudno daje się ująć i zanalizować u jednego ustroju, przedstawia się u drugiego — nieraz bardzo w systemie zoologii odległego — w formie o wiele prostszej i doświadczalnie dostępniej.

Tak np. badania nad przemianą białkową u drożdży (F. Ehrlich) naprowadziły na ważne odkrycia w sprawie przemiany białkowej u ssaków (O. Neubauer), a wyjaśnienie tej sprawy w wątrobie psa wyjaśniło ostatecznie jej przebieg w drożdżach (Neubauer i Fromherz) i przygotowały podstawę pod zrozumienie fermentacji alkoholowej cukru; zrozumienie fermentacji alkoholowej wywarło znowu wpływ na pojęcie o przemianie cukru w mięsniu.

Zagadnienie, czy pepsyna jest identyczna z fermentem podpuszczkowym, który ścina mleko, zostało zasadniczo rozwiązane przez odkrycie Ducceschiiego, który znalazł w żołądku dydelfa (szczura workowatego) pepsynę, ale brak podpuszczki. Mięśnie prądkowane kręgowców wykonują skurcze tężcowe, ale także skurcze trwałe toniczne; u małżów natomiast mamy dwa rodzaje mięśni: zwieracze skorup są złożone z dwóch odrębnych mięśni, jeden z nich ma zdolność wykonywania jedynie skurczów krótkich, natomiast drugi umie tylko trwać w skurczu. Na tym mięsniu

*) Celem nauczania matematycznego jest wpojenie w ucznia przeświadczenia, że „Ścisłe myślenie oparte na ścisłych przesłankach może opanować świat zewnętrzny“ (F. Klein).

**) W polskim tłumaczeniu St. Kalinowskiego i Wł. Wojtowicza, Warszawa 1912, str. 225. Więcej przykładów z nauk przyrodniczych zawiera Nernsta i Schoenfliesa: „Einleitung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften“, 8 wyd., Monachium 1918, str. 445. Książkę tę gorąco polecamy każdemu, kto chce w zakresie powyżej zaznaczonym zaznajomić się ze stosowaniem środków matematycznych w naukach przyrodniczych.

można było wykazać, że trwanie w skurczu może nie być związane ze zużyciem energii, a tego fizjologja, oparta na doświadczeniach nad mięśniem żabim, nigdy przedtem nie przypuszczała, a nawet takiej możliwości wręcz przeczyła. Ze względu na wielką korzyść, którą naszej nauce przyniosły badania nad różnymi ustrojami, będziemy w zakresie naszych rozważań uwzględniali cały świat zwierzęcy i roślinny. Punkt widzenia fizjologii porównawczej, która zapytuje: jaki przebieg ma ta sprawa u różnych rodzajów ustrojów, pogłębia często zrozumienie danej funkcji, rozszerza horyzont i ma wielką wartość dydaktyczną: tak np. porównanie sposobów wymiany gazowej u ssaków, płazów, ptaków, zwierząt wodnych i owadów, albo porównanie spraw trawiennych u ssaków mięsożernych, roślinożernych nieprzeżuwających a przeżuwających. Porównanie zdolności spalania tkankowego kwasu moczowego na alantoinę u człowieka i u innych ssaków rzuciło światło na osobliwy brak w ustroju ludzkim, z którym związana jest dna. Przykładów podobnych można by podać wiele.

Często wyrażano zdanie, że elementarne zjawiska życiowe dadzą się szczególnie łatwo wyjaśnić przez doświadczenia i obserwacje nad pierwotniakami, jako nad ustrojami najprostszymi. Przejawy życiowe mogą się nam u pierwotniaków wydawać prostszymi jedynie dlatego, że nie umiemy ich anatomicznie analizować; w istocie sprawy fizjologiczne, więc przemiana materji, rozwój, rozmnażanie, regeneracja, podobliwość są związane u nich z grubką substancją żywej, której prawie że nie można już podzielić. U tkaniaćwów funkcje te są rozdzielone na narządy dostrzegalne, znane do pewnego stopnia w swej budowie, a z organizacją wyższą rozwinęła się specjalizacja komórek i tkanek; eksperymentom są tu dostępne narządy o odrębnych funkcjach, daną sprawę można zlokalizować, a co za tem idzie, można jej warunki i jej istotę ściślej zanalizować i opanować doświadczalnie. Fizjologja chemiczna odniosła wiele korzyści ze studjów nad drobnoustrojami, zwłaszcza nad takimi, które mają bardzo jednostronną a żywą przemianę materji saprofityczną; ale główną podstawą zrozumienia zjawisk życiowych są analizy i eksperymenta nad ustrojami tkaniaćwów. Badania np. nad amebami lub wycieczkami nader mało przyniosły nauce naszej korzyści.

*

Każdy ustrój jest zorganizowany ze składników postaciowych, rozróżnianych przez nauki histologiczne i analizę fizjologiczną. Dzielimy je na następujące klasy:

1. Substancja żywa, która występuje zawsze tylko w postaci komórek, zróżnicowanych zarówno pod względem chemicznym jak i postaci. Komórki tworzą u pierwotniaków całość ustroju, u tkaniaćwów są budulcem głównym tkanek, z tkanek składają się narządy, z narządów ustrój. Przemiana materji odbywa się w substancji żywej, w której odróżniamy jądro i protoplazmę wraz z jej zróżnicowanymi składnikami, które trafnie określono jako narządy komórkowe.

2. Struktury szkieletowe, zawarte zarówno w komórkach, jak i w ustrojach w największej różnorodności postaci i funkcji mechanicznej. Nadają one ustrojowi postać, spójność i odporność mechaniczną; wystarczy wskazać na delikatne włókienka w białych krwinkach i cały szereg struktur szkieletowych aż do potężnych pancerzy u skorupiaków, skorup u małżów i kości u kregowców. Struktury szkieletowe są wytworem substancji żywej, same nie są substancją żywą, ale otaczająca je substancja żywa podtrzymuje w nich przemianę materji.

3. Substancje zapasowe, nagromadzone w każdym ustroju: więc węglowodany i tłuszcze, woda i sole, wreszcie i białko. Substancje zapasowe są bardzo rozmaicie rozmieszczone, nieraz w tkankach osobnych (tłuszcz), nieraz na miejscu zużycia (glikogen), niekiedy są niedostrzegalne dla obserwacji morfologicznej. Stosunek substancji żywej do zapasowej może być bardzo rozmaity: weźmy np. chudego

człowieka, gdzie zapasowych substancyj bardzo mało, a tłustego, gdzie obydwa rodzaje w niemal równych mogą znaleźć się ilościach. Albo jajko kurze, gdzie substancja żywa (zarodek) stanowi drobną część całości, resztę zaś substancja zapasowa, która w miarę rozwoju prawie zupełnie się organizuje, w żywą przechodzi substancję.

4. Płyny śródkomórkowe, które obserwacja mikroskopowa wykazuje szczególnie w postaci wodniczek. Wodniczki bijące mogą być pojęte tylko jako zbiorniki, do których „zdrenowany“ jest niewidoczny płyn komórkowy, otaczający strukturę żywej substancji.

5. Płyny międzykomórkowe, które u tkania stanowią właściwe środowisko wewnętrzne (*milieu intérieur*), w którym żyją komórki.

Najczęściej otaczają one w drobnych ilościach komórki, w większych ilościach występują niekiedy w jamach ciała. Lekarzowi ukazują się w większych ilościach wtedy, kiedy występują w obrzękach tkanek, albo w przesiękach i wysiękach jam.

6. Płyny krążące. U zwierząt rozróżniamy dwa rodzaje płynów krążących, mianowicie krew i limfę. Limfy nie można odgraniczyć ściśle od płynu międzykomórkowego, układy chłonne stanowią jakby układ drenów, przez które ten płyn zlewa się do krwi: właściwie nie powinniśmy mówić o krążeniu limfy, lecz tylko o jej spływaniu. Krew natomiast krąży w układzie naczyń, który rozdziela się na naczynia włoskowate, a poprzez delikatne ścianki tych naczyń odbywa się wymiana składników krwi i składników płynu międzykomórkowego czyli śródtkankowego: wymiana soli, wody, cukru, aminokwasów i t. p. Krew i limfa są bardzo złożonymi roztworami, w których unoszą się składniki zorganizowane, bądźto złożone z substancji żywej, jak leukocyty, bądź też zawierające ją po części, jak krwinki czerwone ptaków, płazów, gadów, wreszcie struktury pozbawione substancji żywej, lecz wytworzone przez nią do osobliwych celów, jak krwinki czerwone ssaków.

7. Wydzieliny i wydaliny. Są to płyny wytworzone przez czynność komórek lub narządów, służące albo do szczególnych celów chemicznych lub fizycznych w obrębie ustroju, albo do działania nazewnątrz (wzgl. w przewodzie pokarmowym), albo wreszcie do wydalenia składników zużytych lub niepotrzebnych. Wymienimy np. ślinę, sok żołądkowy i trzustkowy i żółć; mleko i moc; przetwory gruczołów wkręwnych. Powstawanie tych płynów wzgl. ich składników daje się wykazać już w obrębie komórek gruczołowych, kiedy znajdują się jeszcze w substancji żywej.

*

Analiza chemiczna ustrojów, więc właściwa chemia fizjologiczna, ma swój początek tam, gdzie i chemia organiczna: w technice farmaceutycznej i barwierskiej, oraz w badaniach rozpoznawczych wydzielin i wydaliny. Dla chemii organicznej istniały pierwotnie tylko takie ciała, które otrzymywano z roślin lub zwierząt: przypisywano ich powstanie osobliwszej sile życiowej.

„W jestestwach organicznych, gdzie siła indywidualna i przeciw związkom chemicznym i przeciw spojeniu fizycznemu działa, układając i wiążąc przyrodzone materji odżywej pierwiastki sobie właściwym sposobem, powstaje nowy związek od poprzedzających różny, który dlatego *związkiem organicznym* (kursywa autora) nazwać należy. A tak wszystkie istoty organiczne, co do najdrobniejszych swoich cząsteczek są równie jak każda inna materja, w związku fizycznym, co do pierwiastków składających, w *organicznym* (kursywa cytującego).“ „Stąd również łatwo jest pojąć, dlaczego chemja nie tylko organicznych istot, ale nawet ciał martwych, związek organiczny mających, tworzyć nie może; dlaczego jestestwa żyjące jedyne są warstewkami, w których takowe wyrobienie miejsca mieć może. Uważając tedy ciała naturalne złożone, co do ich składu, mamy oczywiście dwa tego gatunki.

to jest *skład chemiczny i organiczny* (kursywa autora). A zatem chemja organiczna, jako na innym oparta porządku, powinna osobną całkiem od chemji ogólnej stanowić naukę.“

Kiedy Jędrzej Śniadecki w pierwszym wydaniu Teorii jestestw organicznych pisał te słowa (1811), sprawa przedstawiała się istotnie tak, jak ją tu z właściwą swej myśli ściślnością przedstawił. Kiedy jednak powtarzał je w wydaniu drugim (1838), wtedy sprawa była już rozstrzygniętą w kierunku wręcz przeciwnym. W roku 1828 Woehler otrzymał syntetycznie mocznik, uważany dotąd za ciało organiczne w tem znaczeniu, w jakim pojmował takie ciała Śniadecki.

Od tego czasu chemja organiczna poszła własnymi nowymi drogami i wzniosła z pojęć o budowie związków organicznych i przy pomocy sztuki syntezy chemicznej wspaniałą, dziś niemal zakończoną budowę. Wiele korzyści przypadło przytem chemji fizjologicznej, gdyż przy wznoszeniu systemu chemji organicznej wyjaśniała się kolejno budowa i własności napotykanych przytem ważnych składników ustroju. Budowa związków prostych, które znajdowano w wydzielinach i wydalinach, rozjaśniała się kolejno.

A w ostatnich dziesięcioleciach wieku XIX i w wieku XX oznaczono już istotę chemiczną głównych składników ustrojów żywych; wyjaśniono i otrzymano syntetycznie tłuszcze, ciała grupy kwasu moczowego, barwniki roślinne (alizarynę i indygo, żółte barwniki flawonowe), liczne alkaloidy roślinne, zasady zwierzęce i gnilne, alkaloidy sporyszu, terpeny, olejki eteryczne i kamforę, cukry i glukozydy, wszystkie aminokwasy, wchodzące w skład białka, wreszcie kauczuk i garbniki; wyjaśniono zasadniczo budowę białka, barwnika krwi i chlorofilu, kwasów nukleinowych, kwasu chondroitynosiarczanego, wielkiej części lipidów, składających tkanki nerwowe. Kiedy już zakończono budowę teoretycznej chemji organicznej i wypełniono ją materiałem o wielkiej doniosłości naukowej i praktycznej, kiedy zadania syntezy w służbie teorji i techniki zaczynały się wyczerpywać, wtedy mistrzowie chemji organicznej coraz częściej zwracali się do zadań związanych z chemją fizjologiczną, poczytując sobie za najwrdziejniejsze zadanie oznaczenie budowy ważnych dla fizjologii, a dotychczas niewyjaśnionych związków. O tej dziedzinie można dziś powiedzieć słowami Liebiga, że wprawdzie jeszcze wiele w niej niezrozumianego, ale nie niema niezrozumiałego. W roku 1900, kiedy w wielkiej części wymienionych tu zdobyczy jeszcze nie było, mógł Marcell Nencki*) wypowiedzieć słowa Goethego: „Wonach ich mich in der Jugend sehnte, davon habe ich im Alter die Fülle**“; wielki uczony, schodząc ze świata w pełni sił i pracy, wyraża żal, że musi ustąpić z pola, które się właśnie tak zapelnilo i ożywiło nowymi zdobyczami i podstawami dla nowych zadań***).

Podczas tego rozkwitu chemji organicznej, obejmującego działy dla chemji fizjologicznej najważniejsze, chemja fizjologiczna posuwała się bardzo powoli naprzód. Chemicy zajmowali się własnościami ważnych składników ustroju, ale tylko tych.

*) O zadaniach chemji biologicznej. Mowa przy otwarciu Zjazdu Przyrodników-lekarzy polskich w Krakowie. Przegląd lekarski 39 (str. 446, rok 1900).

***) Woryginalie po niemiecku: „To, za czem tęskniłem w młodości, mam na starość w pełni.“

****) Marcell Nencki, wielki fizjolog-chemik polski, ur. 15 stycznia 1847 w Kaliskiem. Z początku studjował filologję klasyczną. W r. 1870 zdał doktorat medycyny w Berlinie, 1877 otrzymał profesurę w Bernie, 1891 stanowisko dyrektora oddziału chemicznego w instytucie medycyny eksperymentalnej w Piotrogradzie. † 14 października 1901. Prace Nenckiego, odnoszące się do wielu dziedzin chemji organicznej i fizjologicznej oraz fizjologii chemicznej, wydano po śmierci jako dzieło p. t. Opera omnia (I tom, 840 str., II tom, 879 str.), Brunświk, 1905 (po niemiecku). Pracami tego wielkiego uczonego będziemy się niejednokrotnie zajmowali.

które łatwo było otrzymać w większej ilości i w stanie czystym: inne zupełnie zadania stawiała analiza ustroju. Rozdzielanie dziesiątek i setek rozmaitych substancyj, o których zgóry niewiele wiadano, było niewdzięcznem zadaniem. Stan koloidowy materji, charakterystyczny dla środowiska spraw życiowych, utrudniał analizę i wywoływał zniechęcenie u chemików, którzy lubili pracować tylko nad związkami czystymi i krystalizującymi się. Niejedno zadanie ważne dla chemji fizjologicznej nie dojrzało jeszcze do rozwiązania. Ci uczeni, których ważność przedmiotów poruszała do usiłowań, do których ani oni, ani też inni współcześni nie byli jeszcze gotowi, załamywali się na trudnościach, a niepowodzenia ich były interpretowane jużto jako wynik dyletanckiej roboty, jużto jako uwarunkowane przez właściwości przedmiotu; padły cyniczne słowa: „Tierchemie ist Schmierchemie“ (chemja zwierzęca jest chemją nieczystości). Najważniejszą potrzebą metodyczną chemji fizjologicznej było i jest oznaczanie ilościowe związków organicznych w bardzo złożonych mieszaninach; chemja organiczna nieliczne tylko w tym kierunku stworzyła metody, i wśród setki tysięcy związków organicznych umiemy zaledwie kilkadziesiąt związków oznaczyć ilościowo w takich mieszaninach*).

Tem większą jest zasługa tych mężów, którzy mimo trudności szukali ścieżek wśród gęstwiny. Prace niedoceniane przez chemików, jak analizy Ad. Schmidta, jak prace samotnego angielskiego lekarza Thudichuma nad składnikami mózgu, próby rozłożenia na składniki indywidualne peptonów, podejmowane przez Kühnogo i przez Hofmeistera, badania Mieschera nad kwasami nukleinowymi, to wszystko badania na wielkiej umiejętności i pracowitości oparte, nie za efektem goniące, nie wybierające pojedynczych błyskotek, a dążące do zupełnej analizy substancji żywej i jej wytworów.

Bezradność wobec związków, których analiza rozłożyć ani wyjaśnić nie umiała, ustąpiła nieco wobec rozwoju chemji fizycznej. Teorja rozтворów i elektrochemja, nauka o układach koloidowych i o chemji działań powierzchniowych wyjaśniły niektóre własności substancji żywej i płynów ustrojowych. Połączenia niezrozumiałe z punktu widzenia klasycznej stechiometrii chemicznej stały się zrozumiałszemi z punktu widzenia nauki o zjawiskach powierzchniowych, napozór bardzo złożone reakcje wyjaśniono jako zjawiska elektrostatyczne. Metody fizyczno-chemiczne pozwalały niejednokrotnie określić stan, w jakim dany składnik w płynie lub nawet komórce się znajduje, bez zniszczenia układu żywego, umożliwiły poszukiwania w odniesieniu do niezmienionych płynów i żywych struktur ustrojów, z których dawne grubsze analityczne metody nawet mażyć nie pozwalały.

O płynach ustroju i o jego elementach strukturalnych, które nie są żywe, które nie posiadają własnej przemiany materji, możemy dziś również powiedzieć, że wiele w nich rzeczy dotąd niewyjaśnionych, ale że niema nic zasadniczo niepojętego.

Inaczej ma się rzecz z substancją żywą. Analizy chemiczne wykazują we wszelkich rodzajach komórek zawsze to samo: zgrubszą rozdzielono rodzaje białek i nukleoproteidów, sole, ciała tłuszczowate, glikogen i cukry, cholesterynę; wynik bardzo ubogi. W dodatku można było wątpić, czy analizy odpowiadają rzeczywistości składowi tkanki; układ ciał, składających się na nią, jest nietrwały, i wiemy, że np. samo rozdrobnienie wątroby powoduje zeukrzenie glikogenu, pokrajanie mięśni wywołuje powstawanie kwasu mlecznego. Przeciwdziałamy takim zmianom przez jak największe przyspieszenie procesu, który tkankę żywą zamienia na martwą mieszaninę; utrwalamy ten skład chemiczny, który miała tkanka żywa.

*) Chemja fizjologiczna wyprzedziła w wypełnieniu tych zadań inne dziedziny chemji: w analizie moczu i krwi stosujemy liczne metody określania ilościowego pewnych związków w mieszaninach bardzo złożonych, metody dla celów fizjologicznych wypracowane. Także w nowoczesnej analizie bardzo drobnych ilości substancji (mikrochemji, mikroanalizie) przodowali fizjologowie.

Podobnie postępuje chemik, jeśli chce zanalizować gazy w tym właśnie składzie, jaki miały np. w płomieniu w temperaturze 1500°; w tej temperaturze reakcje biegą niezmiernie szybko, równowaga przy 1500°, np. wody, CO, CO₂, H₂ i O₂ przesunęłaby się przy powolnym ochłodzeniu i otrzymalibyśmy gazy w składzie tej równowagi, która odpowiada temperaturze pokojowej. Jeżeli natomiast gazy wyciągnąć z płomienia przez rurkę włoskową platynową, otoczoną płaszczem, przez który krąży zimna woda, to można ochłodzić je tak szybko, że przesunięcie się równowagi, odpowiadającej temperaturze 1500°, nie ma czasu się odbyć; albowiem w niskiej temperaturze reakcje biegą bardzo powoli. Podobnie postępujemy wobec tkanek. W mięśniu istnieje substancja, która rozkłada się nader szybko na kwas mleczny; jeżeli mięsień drażnimy, rozdrabniamy, zagotujemy, lub utrwalamy przez wrzucenie do alkoholu, wtedy układ fermentów w substancji żywej umożliwia niemal wybuchowy rozkład. Jeżeli mięsień ochłodzimy i potem nagle w temperaturze — 10° rozmiążdżymy w alkoholu albo w nasyconym roztworze siarczuanu amonowego, to białka fermentu będą zabite, zanim odbędzie się reakcja, która w tak niskich ciepłotach bardzo powoli się odbywa.

Wielki postęp stanowiło stwierdzenie w komórce zaczynów śródkomórkowych. narzędzi chemicznych substancji żywej; nie postąpiliśmy dotąd wcale naprzód na drodze zmierzającej do poznania chemicznej istoty zaczynów, ani nie wiemy, jaki jest mechanizm cząsteczkowy ich działania, ale wiemy przynajmniej, jakie są wyniki ich wpływu na reakcję; umiemy powtarzać zapomocą oddzielonych od komórki narzędzi niektóre reakcje, znane przedtem tylko jako skutek czynności żywej komórki. Umiemy przeprowadzić fermentację alkoholową zapomocą soku wyciśniętego z drożdży. rozmaite utlenienia zapomocą wyciągów z tkanek zwierzęcych i roślinnych, rozkład argininy na mocznik i ornitynę zapomocą wyciągu z wątroby i wiele innych reakcyj. Oprócz tego umiemy — zajmujemy się tym przedmiotem w części poświęconej fizjologii chemicznej — stwierdzać przemiany chemiczne, których doznają określone ciała pod działaniem tkanek; umiemy wpływać na przemianę materji przez zmianę warunków fizyczno-chemicznych, jako też przez podawanie różnych sarówców substancji żywej. Ale pozostajemy ciągle w sytuacji obserwatora, który stoi przed wrotami zamkniętej krainy, widzi surowce, jakie do tej krainy przywożą, towary, jakie z niej wywożą, zna może wpływ deszczów, pożarów i powodzi, odbijający się na produkcji; ale nie umie z tych danych wywnioskować ani o rodzaju ludzi, zwierząt i roślin, które ją zamieszkują, ani zrozumieć urządzeń fabryk i warsztatów, przebiegu rzek i dróg, które ten kraj przecinają. A nasze analizy mniej mówią o mechanizmach komórkowych, aniżeli o budowie zegara mówi analiza, stwierdzająca żelazo, miedź, cynk, korund i złoto w roztluczonym materiale tego mechanizmu.

Substancja żywa jest układem niezmiernie złożonym i to z bardzo złożonych jednostek. Nie wątpi o tej niesłychanej złożoności nikt, kto się zastanowił nad procesami takimi, jak przenoszenie podniety nerwowej, jak czynność ośrodków, jak wreszcie niezmierna różnorodność przemian chemicznych, np. w komórce wątrobowej. Nie brak wreszcie doświadczeń, które pozwalają wprost ocenić wielkość układów jednostkowych, funkcjonujących w substancji żywej. Pođamy przykład:

Strofantyna działa na serce (więc narząd o mechaniczno-chemicznej, raczej jednostronnej funkcji) już w ilościach 0·00008 mg dla 5 mg suchej substancji serca. Ponieważ ciężar cząsteczkowy strofantyny wynosi 922, przeto możemy obliczyć ciężar cząsteczkowy układu, który przez obecność strofantyny ulega zmianie:

$$0\cdot00008 : 5 = 922 : x,$$

$$x = 57625000;$$

musi to być kompleks 57 milionów razy większy od atomu wodoru. Można by działanie jadu porównać z działaniem małego klina, który zatrzymał maszyny olbrzymiego okrętu.

Do wyjaśnienia struktury substancji żywej nie prowadzi żadna droga znana; ani dzisiejsza fizyka i chemja, ani histologia. Nie przesądzamy, czy nowe drogi nie znajdują się podobnie, jak znalazły się sposoby określenia budowy ciał organicznych, a niedawno i atomów: najtrudniej przewidzieć nową drogę*). Ale dobrze jest znać granicę tych rozumowań i metod, któremi dziś rozporządzamy: dlatego poświęcimy trochę czasu na przeprowadzenie rachunku, który da czytelnikowi obraz złożoności substancji żywej.

Liczby
Hofmeister obliczył w przybliżeniu ilość cząsteczek, wchodzących w skład komórki wątrobowej. Jest to kostka o objętości $8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3$, zawierająca 76% wody, a 24% substancji suchej, w tem około 16% białka, $2\frac{1}{2}\%$ ciał tłuszczowatych, cukier, kwasy, mocznik, kwas moczowy, sole nieorganiczne w ilości, wynoszącej razem około $5\frac{1}{2}\%$.

Ponieważ cząsteczka gramowa jakiegokolwiek substancji zawiera $6 \cdot 2 \cdot 10^{23}$ cząsteczek, przeto można obliczyć liczbę cząsteczek białka, lipidów, oraz ciał drobno-cząsteczkowych, zawartych w komórce. Biorąc dla białek przeciętny ciężar cząsteczkowy 16000, dla lipidów 800, dla ciał drobno-cząsteczkowych 100, dochodzimy do następującego wyniku: komórka wątrobowa zawiera cząsteczek:

Wody	225000	miliardów
Białka	53	"
Ciał tłuszczowatych . . .	166	"
Ciał drobno-cząsteczkowych	2900	"

Porównywano komórkę wątrobową z fabryką chemiczną; wyobraźmy sobie budowę objętości 200000 miliardów zwykłych cegieł, w której 200 miliardów cząsteczek koloidowych (białka i ciała tłuszczowate) tworzy mury, dachy, urządzenia wewnętrzne, woda natomiast wypełnia przestrzenie puste, więc pokoje, podwórza, ulice. Hofmeister oblicza, że taka budowa pokrywałaby przestrzeń 7000 kilometrów kwadratowych przy wysokości 50 m, stanowiłaby zatem zabudowanie całego kraju. Widzimy z tego porównania, jak wiele bardzo złożonych struktur może się pomieścić w obrębie substancji żywej komórki wątrobowej.

A gdzie leżą granice histologii? Ciało o średnicy 0.1μ (10^{-4} cm) nie można już odróżnić pod mikroskopem; a ciało takie ma objętości $0.001 \mu^3$, w komórce wątrobowej jest miejsce na 8 milionów takich ciałek.

Hofmeister oblicza, że ciało takie zawierałoby 25 milionów cząsteczek wody, 25000 cząsteczek koloidowych i 250000 cząsteczek drobnych: odpowiadałoby fabryce o 100 m frontu a 20 m wysokości i głębokości. Miljony takich bardzo złożonych układów mogą się mieścić w płynnej, krążącej protoplazmie, „a ich sprawy mogą od ruchu protoplazmy być podobnie niezależne, jak prace na okręcie od kierunku żeglugi“.

Chemja organiczna obznajomiła nas ze strukturą atomową cząsteczek, których wielkość dosięga blisko 1000-krotnej wielkości atomu wodorowego: powyżej tej wielkości, aż do kilkunastokrotnej jej wartości, znamy już tylko niewyraźne zarysy. Dla histologii są niedostępnymi już zarysy ciał i struktur 25000 razy większych. Między temi granicami leży organizacja komórkowa, struktura substancji żywej; przedstawia ona dzisiaj jakoby wielką białą plamę na mapie, wewnątrz jądu, którego waziatki rąbek odkryła chemja, a który pozwala tylko zdaleka oglądać histologia.

Cała czynność, która się tam odbywa, jest niewidzialną z tak wielkiej odległości: w komórce wątrobowej działa cała armja zaczynów, odbywają się przemiany

*) „Nic niema jaśniejszego nad to, co znalezione wczoraj, a nic trudniejszego do przewidzenia niż to, co się znajdzie jutro“ (Biot, cyt. podług Cl. Bernard, Leçons de physiologie experimentale, 1855, t. I, str. 10).

BIN

setki substancji, a „mikroskop ukazuje próżną scenę“; co najwyżej tylko epizody czynności, jak złogi glikogenu, tłuszczu, lub ziarenek wydzielinowych, gotowych przetworów.

Uważamy raczej za optymistyczne słowa, które wypowiedział w r. 1912 Keith Lucas:

„Trzeba spojrzeć w daleką przyszłość, by dostrzec, jak współczesna histologia komórki rozszerzy się dzięki nowej histologii, której zadaniem będzie zlokalizowanie w obrębie komórki powierzchni o znaczeniu fizyczno-chemicznym.“

Procesy chemiczne, które odbywają się w ustroju, są przedmiotem fizjologii chemicznej. Rozróżnimy wśród tych procesów znowu takie, które się odbywają poza obrębem substancji żywej, pod pośrednim jej wpływem, od tych spraw, które przebiegają na warsztacie samym żywej substancji. Pierwsza grupa procesów, to sprawy czynnych trawiennych, zmiany zachodzące we wydzielinach i wydalinach; druga, to właściwa przemiana materji tkankowa.

Sprawy trawienne są dostępne dla badań, zarówno *intra corpus* jak *in vitro*, przedstawiają one naogół sprawy przygotowawcze przemiany materji. Sprawy przemiany tkankowej są trudniejsze do ujęcia; zarówno w prądzie przemiany rozkładowej jak i w prądzie przyswajania.

Fizjologia chemiczna zwierząt rozpoczyna się od wielkiego Lavoisiera. Lavoisier i Laplace*) (1780) wykazali, że w ustroju zwierzęcym odbywa się spalanie, przemiana wdychanego tlenu na wdychany dwutlenek węgla. Jest to ten sam proces, na którym polega — jak to odkrył Lavoisier — spalanie się np. świecy. Lavoisier zrozumiał, że spalania w ustroju są źródłem ciepła zwierzęcego; wspólnie z Laplacem porównywali w kalorymtrze ilość lodu, stopioną przez ciepło, wywiązane przez spalanie świecy, z ciepłem wyzwolonem przez oddychanie morskiej świnki, i stwierdzili, że w obydwu wypadkach ilość ciepła wywiązanego pozostaje w takim samym stosunku do ilości wytworzonego CO_2 . „Oddychanie jest zatem spalaniem, które przebiega bardzo powoli, ale pozatem jest zupełnie podobne do spalania węgla.“

Lavoisier zastosował do badań nad przemianą oddechową człowieka i zwierząt niemal wszystkie metody, które rozwinęli później inni badacze, i uwzględnił niemal wszystkie czynniki, które wpływają na przemianę fizjologiczną: stwierdził jej zależność od pracy, od temperatury, od odżywiania. Metody i odkrycia tego przedziwnego genjusza rozwinęli później Petténkoffer i Voit, Regnault i Reiset, Zuntz, Rubner, Atwater i Benedict; zależność przemiany gazowej, od rodzaju, wielkości, stanu ustroju, od pracy, pożywienia, temperatury są dziś doskonale zbadane. Bilanse przemiany białkowej, mierzone przez ostateczny produkt rozkładu białka, wydalany w moczu azot mocznikowy, były przedmiotem tysiącznych badań, i te sprawy są w głównych zarysach względnie dobrze znane.

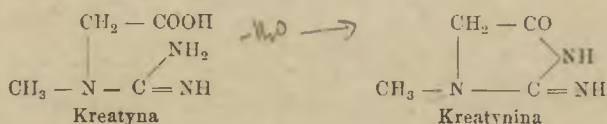
Tak samo jak cały ustrój, tak i poszczególne narządy, tkanki i komórki mogą być przedmiotem badań nad wymianą gazową; siedzibą przemiany tlenu na CO_2 , więc ogniskiem całego ustroju jest bowiem substancja żywa (tkanek**). Mierzono zużywanie tlenu i wytwarzanie dwutlenku węgla w narządach izolowanych, albo pozostających *in situ* w ustroju: poddawano analizie gazy zawarte w próbach krwi przepływającej przez narząd, albo mierzono wymianę gazową tkanki izolowanej, nawet komórek izolowanych w atmosferze lub w płynie fizjologicznym, określając znowu zależność przemiany od rodzaju narządu, jego czynności i temperatury.

*) Antoine Laurent Lavoisier, ur. 1743, stracony przez lud paryski w r. 1794, twórca nowoczesnej chemji. Laplace był jednym z największych astronomów, matematyków i fizyków.

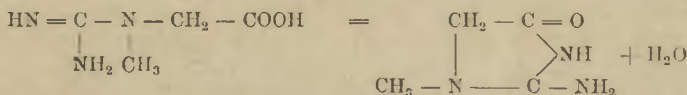
**) Wielki matematyk Lagrange był pierwszym, który zrozumiał, że tlen rozpuszczony we krwi łączy się powoli z węglem i wodorem tkanek, w których krew krąży (ob. Hassenfratz, *Ann. de chimie*, Paryż, tom IX, str. 275) (1791).

Badania takie przedstawiają analizę przemiany materji ze stanowiska anatomicznego: lokalizowanie jej w określonych narządach i tkankach. Analiza z punktu widzenia chemicznego ma inny cel; zapytuje: jeżeli tkanka przerabia np. cukier i tlen dopływający z krwią tętniczą na dwutlenek węgla (i wodę), odpływający z krwią żylną (jak to stwierdzili Chauveau i Kaufmann na mięśniu żywego normalnego konia), to jakie stadja przebiega ta powolna reakcja? Czy cukier i tlen stają się częścią protoplazmy a z tej protoplazmy odszczepia się wreszcie CO₂? Czy też ciała spalane przechodzą przez szereg zmian, które można wyrazić w pospolitych wzorach chemicznych tak samo, jak wyrażamy reakcję w układach martwych?

Najprostsze wnioski nauki o przemianie pośredniej opierają się bezpośrednio na wynikach chemji fizjologicznej. Jeśli w analizach tkanek i przetworów danego ustroju napotykamy na ciała chemicznie sobie bliskie, jeśli na podstawie reakcji znanych z doświadczeń czysto chemicznych, lub łatwych do pomyślenia na podstawie znanych analogji, można sobie wyobrazić, że jedno powstało z drugiego: wtedy wnioskujemy, że ciała te stoją między sobą w związku genetycznym. Znajdujemy np. w moczu stale kreatynę

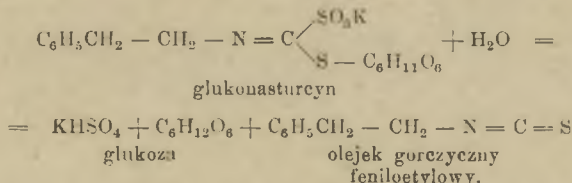


a w mięśniach kreatynę; kreatynina powstaje z kreatyny przez proste odwodnienie, możemy tę reakcję wywołać przez ogrzewanie kreatyny z kwasem solnym:



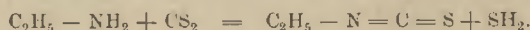
Z występowania kreatyny w tkankach, a kreatyniny w wydalinach wynika prosty wniosek, że i w ustroju kreatynina powstaje z kreatyny. Takie rozumowanie jest szczególnie charakterystyczne dla fizjologii przemiany pośredniej u roślin, która prawie zupełnie jest opartą na podobnych wnioskach. Eksperyment chemiczno-fizjologiczny — o tej drodze badań będzie zaraz obszernie mowa — daje się na roślinach wyższych wykonać tylko w rzadkich wypadkach; natomiast bogaty dorobek chemji opisowej ustrojów roślinnych stanowi szeroką podstawę dla wniosków fizjologicznych.

Znajdujemy np. w rukwi lekarskiej oraz w korzeniu rezedy glukozyd glukonastureyn, który drogą hydrolizy przez zacyzn mirozyne rozkłada się na cukier gronowy, siarczan potasowy i olejek gorczyczny feniloetylowy:

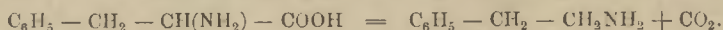


Cukier gronowy jest w roślinie dany obficie; kwas siarczany i potas należą do związków odżywnych mineralnych, które roślina pobiera z ziemi. Interesuje

nas pochodzenie olejku gorzycznego. Olejki gorzyczne — estry kwasu izosiarkocyjanowego — powstają z amin i siarczku węgla; np.



Czy feniloetylamina i siareczek węgla, z których w myśl podanej reakcji mógłby powstać w roślinie uważany tu olejek gorzyczny, są dane w roślinie? Nie poucza nas o tem analiza rukwi, ale z analiz innych produktów roślinnych (np. sporyszu) wiemy, że feniloetylamina powstaje — eksperymentalnie wykazano to w procesach gnilnych — z feniloalaniny zawartej w białku:

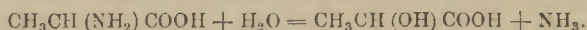


A zatem amina jest daną. Co do składnika siarkowego, to można się oprzeć na stwierdzeniu, że w grzybie jawańskim *Schizophyllum lobatum* występuje siareczek węgla CS_2 ; ta substancja powstaje widocznie w ustroju roślinnym, aczkolwiek nader rzadko pojawia się w stanie wolnym, a w ilościach uchwytłych analitycznie. Z tych wszystkich danych wynika, że substancjami macierzystymi olejku gorzycznego rukwiowego są feniloetylamina, powstała z feniloalaniny, oraz siareczek węgla, może z cystyny białkowej pochodzący.

Nietrudno dostrzec, jak wiele pierwiastka hipotetycznego zawiera ten wywód, napozór tak prosty. A niepewność takich wniosków staje się tem większą, im prostsze, im mniej osobliwe ciała chemiczne rozważamy. Czujemy się dość pewnymi wniosków, w których łączymy genetycznie przez proste reakcje chemiczne grupy związków o osobliwszych, raczej złożonych i trwałych układach aromatycznych, więc pochodne aminokwasów aromatycznych, związki terpenowe i kamforowe, związki indolowe, alkaloidy tropanowe i wiele innych grup. Natomiast zawodzi nas ta metoda zupełnie wobec związków prostych, których pochodzenie można wyobrazić sobie w bardzo rozmaity sposób. Kwas mleczny można sobie wyobrazić zarówno jako pochodną cukru gronowego, powstałą przez rozszczepienie cząsteczki cukru, jako też wyprowadzić go z alaniny przez wymianę reszty aminowej na wodorotlenową:

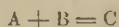


albo

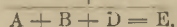


Ze względu na wszechobecność w ustroju zarówno cukru jak alaniny trudno orzec, które przypuszczenie jest słuszne; kruszono dawniej kopje zarówno w obróbce jednego jak i drugiego.

Druga trudność polega na tem, że ani przetwory pośrednie reakcji, ani też substancje macierzyste nie muszą się znajdować w tkankach lub wydzielimach w ilościach analitycznie uchwytłych. Jeżeli mamy reakcje:



się jako:



Jeżeli reakcja $C + D = E$ przebiega o wiele szybciej, niż reakcja $A + B = C$, wtedy nie można się spodziewać, ażeby w układzie, zawierającym A, B, D i E można było znaleźć substancję C. Tak np. w mięsniu, pracującym normalnie, bez znużenia, przy doskonałym dopływie krwi, odbywa się reakcja



więc spalanie cukru gronowego, ale to spalanie przebiega, jak wykazemy, w dwóch fazach: pierwszą stanowi rozkład cukru na kwas mleczny, drugą spalanie kwasu mlecznego. Jeżeli w normalnych warunkach kwas mleczny spala się nienal

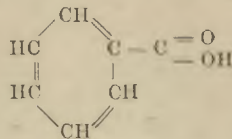
równie szybko, jak powstaje, to niema prawdopodobieństwa wykrycia tej substancji. Przy asymilacji węgla w roślinie zielonej nie zdołano wykryć przetworów pośrednich między CO_2 a cukrem: jedni autorowie dopatrują się tych przetworów w kwasach roślinnych (szczawiovym), znajdujących się w liściach asymilujących, inni w aldehydzie mrówczanym, którego nie można w liściach stwierdzić w sposób dość pewny. Tymczasem ani występowanie kwasów w liściach nie jest dowodem na ich rolę pośrednią w asymilacji, ani brak (analityczny) aldehydu mrówczanego nie przemawia przeciw temu, ażeby mu przypisać rolę głównego przetworu pierwszego asymilacji. Kwasy mogą się gromadzić dlatego, że są produktem ubocznym reakcji bezdrożnej, a aldehyd może właśnie dlatego nie występować w stanie wolnym, że substancja żywa zamienia z błyskawiczną szybkością na cukier już najmniejsze jego ilości. Tak niepewne i wieloznaczne mogą być wnioski, oparte na samym tylko wspólnem pojawianiu się substancji, lub braku takiej wspólności.

Wyższy stopień pewności daje dopiero eksperyment fizjologiczno-chemiczny: góruje on nad „dedukcją chemiczną“ podobnie, jak eksperyment fizjologiczny zapanował nad „dedukcją anatomiczną“. Eksperyment chemiczno-fizjologiczny jest charakterystycznym dla fizjologii zwierząt i niższych roślin (fermentacji); na tej drodze stworzono naukę o pośredniej przemianie materji, w której fizjologia zwierzęca i nauka o drobnoustrojach znacznie wyprzedziła fizjologję roślin wyższych.

Eksperyment fizjologiczno-chemiczny polega na tem, że zmieniamy — jakościowo lub ilościowo — czynność i przetwory ustrojów; osiągamy to przez zmienianie warunków chemicznych czynności. Zmiany eksperymentalne polegają na podawaniu ściśle określonych surowców lub przetworów w półgotowych, na odejmowaniu poszczególnych składników, które stanowią warunek czynności normalnej ustroju, wreszcie na zmienianiu stosunków ilościowych tych składników.

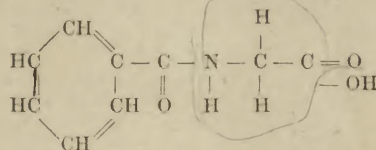
Badania eksperymentalne nad przemianą pośrednią wyjaśniły w sposób jasny i niedwuznaczny przebieg wielu ważnych reakcyj fizjologicznych; wykazały, że można spostrzegać reakcje odbywające się w warsztacie substancji żywej nieinaczej, aniżeli reakcje odbywające się w pracowni lub w fabryce. Podamy przykład*):

Liebig odkrył w roku 1829 kwas hipurowy w moczu końskim i oznaczył (1839) jego skład, różny od kwasu będzwinowego. Budowę kwasu będzwinowego ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$) określa wzór strukturalny:



*kw. będzwinowy
C₇H₆O₂*

kwas hipurowy jest związkiem kwasu będzwinowego i glikokolu i odpowiada wzorowi:



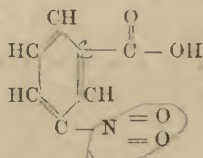
kw. hipurowy

Ure z Glasgowu odkrył wkrótce potem, że kwas będzwinowy podawany choremu wydzielał się jako kwas hipurowy w moczu. Wöhler dawał już przedtem kwas będzwinowy psom i sądził — jak się później okazało, błędnie —, że kwas ten przechodził do moczu w stanie niezmienionym; ale kiedy Liebig wykazał różnice między kwasem będzwinowym a hipurowym, wtedy Wöhler przypomniał sobie

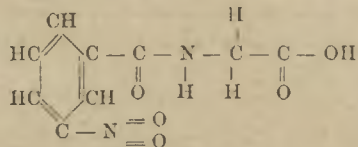
* Ob. Hopkins, The Dynamic Side of Biochemistry, Birmingham 1913, str. 4.

własności kwasu otrzymanego z moczu psa badanego i uznał, że był to prawdopodobnie kwas hipurowy. Zrozumiawszy doniosłość stwierdzenia faktu, że określona substancja może być w sposób tak jasny przerobiona w przemianie materji ustroju na inną, polecił powtórzenie dawnych doświadczeń; uczeń jego Keller wykonał je na sobie samym i stwierdził niewątpliwie, że ustroj ludzki może wielkie ilości kwasu będzwinowego przerobić na hipurowy.

Pierwsze stwierdzenie syntezy w cieple zwierzęcem wywarło wielkie wrażenie i wywołało wiele doświadczeń, które w pełni potwierdziły pierwsze spostrzeżenia. Bertagnini posunął potem sprawę znacznie naprzód. Kwas będzwinowy, zawarty w wydalonym hipurowym, mógł pochodzić z substancji żywej, z niezmiernego zbiorowiska chemicznego ustroju. Bertagnini napiętnował zatem kwas będzwinowy zapomocą grupy nitrowej; podając psu obcy ustrojowi kwas meta-nitro-będzwinowy



i izolując z moczu kwas meta-nitro-hipurowy

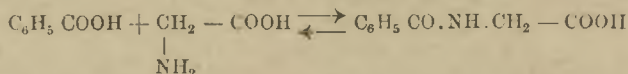


stwierdził ściśle, że to właśnie podany kwas złączył się z glikokolem. Stwierdzono to samo u bardzo licznych pochodnych kwasu będzwinowego; na kwasie salicylowym, meta-chloro-będzwinowym, toluilowym, anyżowym, mesytylenowym, fenilooctowym; wszystkie łączyły się z glikokolem.

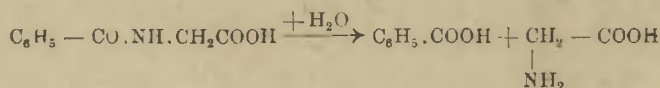
Ale nie tylko pochodne kwasu będzwinowego przechodziły w kwas hipurowy; także toluol $C_6H_5-CH_3$ podany psom, zamienia się na kwas hipurowy; ustroj spala go na kwas będzwinowy; podobnie wiele innych związków, których budowa pozwala przewidzieć taką zmianę.

Doświadczenia Bertagniniego wykazały, że istnieją w ustroju urządzenia chemiczne, przeprowadzające na ciałach zbudowanych analogicznie określone reakcje: układ aromatyczny i grupa karboksylowa wywołują zawsze związanie grupy karboksylowej z glikokolem i wydalenie związku powstałego przez nerki. Bunge i Schmiedeberg posunęli sprawę w roku 1876 na nowo. Przetaczali krew przez izolowaną nerkę psa i dodawali do krwi kwasu będzwinowego i glikokolu: powstał kwas hipurowy.

Schmiedeberg stwierdził później, że reakcja:

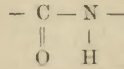


przebiega w obydwu kierunkach i że nerka zamienia także kwas hipurowy i wodę na kwas będzwinowy i glikokol, zależnie od stężeń tych trzech ciał we krwi. Zdolał otrzymać z nerki wyciąg wodny, który hidrolizował kwas hipurowy w myśl równania:



Później badał tę samą reakcję Mutch; wykazał, że jałowy wyciąg z nerki, wolny zupełnie od komórek, rozkłada w rozcieńczonym wodnym roztworze kwas hipurowy i że reakcja się zatrzymuje wtedy, kiedy 97% tego ciała uległo rozkładowi; z mieszaniny kwasu będzwinowego i glikokolu zdołał pod działaniem tego wyciągu otrzymać drobną ilość kwasu hipurowego.

Reakcja, o której tu mowa, okazała się jedną z najbardziej z ustroju rozpoznań. Wiązanie:

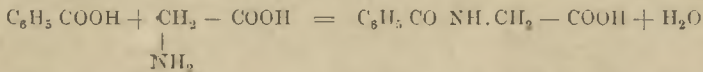


występuje w połączeniu aminokwasów z rozmaitymi kwasami, węglowym, octowym, wreszcie wiąże aminokwasy w białku.

Sprawa kwasu hipurowego nie jest jeszcze wyczerpana. Ustrój łączy obcy kwas z glikokolem, którego sam dostarcza. Skąd bierze się glikokol? Ile glikokolu może ustrój psa lub królika na ten cel dostarczyć? Glikokol jest częścią składową białka, można z góry obliczyć, wiele tego ciała ustrój królika zawiera. Kiedy próbowano podawać królikom bardzo wielkie ilości kwasu będzwinowego, wtedy okazało się, że te zwierzęta mogą w niemal nieograniczonej ilości dostarczać glikokolu; nawet więcej, aniżeli tego ciała z góry zawierały. Widocznie ustrój królika może wytwarzać glikokol z innych związków azotowych.

Na przykładzie kwasu hipurowego widzimy zadania, jakie przedstawia zbadanie prostej reakcji chemicznej w ustroju: stwierdzenie reakcji i jej warunków; zlokalizowanie w pewnych narządach; eksperymentalne przeprowadzenie reakcji w organie odosobnionym; wykrycie zaczynu biorącego udział w reakcji i przeprowadzenie jej poza narządem bez udziału substancji żywej; zbadanie pochodzenia substancji, biorących udział w reakcji.

Jaka zachodzi różnica między reakcją



w ustroju lub narządzie żywym, a w roztworze zaczynów? Królik zamienia kwas będzwinowy kompletnie na hipurowy i wydziela tę substancję; natomiast w roztworze składników i zaczynu zaledwie 30% zamienia się na kwas hipurowy.

Ale wyobraźmy sobie urządzenie, które umożliwiałoby ciągle wydzielanie z mieszaniny reagującej nazewnątrz utworzonej drobnej ilości kwasu hipurowego; podług prawa działania mas całość kwasu będzwinowego i glikokolu musiałaby ulec z czasem przetworzeniu. W tym wypadku osobliwe działanie struktury żywej daje się sprowadzać do czynności wydzielniczej, do rozdzielania i szczególnego rozmieszczania substancji, które ślepe siły fizyczne mogą tylko mieszać.

Wybieranie, gromadzenie, rozmieszczanie i rozdzielanie wbrew siłom fizycznym; oto sprawa, do której sprowadzić zdołamy niejedną osobliwość chemiczną żywej substancji. Łatwo dojrzeć, jak ta sprawa w swej istocie bliska jest samorzutnej organizacji, tej głównej cechy substancji żywej.

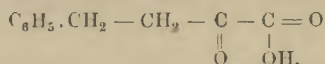
Organizacja substancji żywej nie jest statyczną, nie polega na równowadze martwej tego szczególnego układu, przeciwnie: jest ona dynamiczną, a utrzymanie jej wymaga nieustannej pracy wewnętrznej. Energji na pokrycie tej pracy dostarcza przemiana materji, nieodłączna od życia. Przemiana materji musi mieć pewne minimum nateżenia, jeżeli organizacja ma się utrzymać. Objaśni to przykład: w żywej bulwie kartoflanej mamy skrobję i ferment diastatyczny obok wielkiej zawartości wody; układ ten poza substancją żywą jest nietrwały, gdyż skrobja zamieni się na maltozę. Atoli w bulwie skrobja i woda trwają, widocznie wewnętrzna

praca komórek utrzymuje ferment i skrobję w takim rozmieszczeniu, że do reakcji nie dochodzi. Wystarczy jednak obniżyć temperaturę poniżej $+6^{\circ}$, ażeby skrobja w bulwie zcukrzała; przemiana materji nie wystarcza podówczas, ażeby pokryć potrzebną pracę wewnętrzną, proces zcukrzenia skrobji jest tu zaczątkiem procesów obumierania.

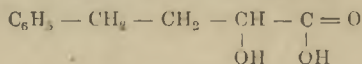
Podobnie ma się rzecz w komórce wątrobowej: glikogen trwa w niej obok zaczynu diastatycznego i tworzy się lub zużywa w miarę zapotrzebowania cukru w innych narządach. Jeżeli ustroj jest chory na cukrzyce, wtedy glikogen przestaje być trwałym i zamienia się zupełnie na cukier. Każda komórka wymaga pewnej pracy wewnętrznej, nawet wtedy, kiedy trwa w spoczynku: kiedy komórka gruczołowa nie wydziela, mięsień nie pracuje, leukocyt nie trawi, wątroba nie przetwarza.

Zużywanie tlenu jest w większości tkanek objawem tej pracy wewnętrznej i jeżeli do pracy samozachowania dodaje się jeszcze praca zewnętrzna, praca w służbie ustroju, wtedy zwiększone zużycie tlenu jest tej pracy najlepszym wskaźnikiem.

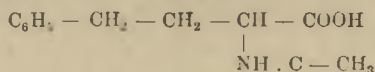
Zwróciliśmy uwagę na doświadczenia Bertagniniego, które stwierdziły przeobrażenie substancji zupełnie innych ustrojowi, podług pewnego właściwego ustrojowi typu reakcji; one to upewniły o istotnym przebiegu tych reakcyj w ustroju zwierzęcym. Taki rodzaj doświadczeń oddał w nauce o przemianie pośredniej bardzo cenne usługi. Narzędzia chemiczne ustroju działają na pewną część cząsteczki organicznej, niezależnie od jej reszty, jeżeli ta reszta nie jest wręcz zabójczą. Jeżeli zatem na ciałach z całą pewnością ustrojowi obcych stwierdzimy pewien rodzaj przemiany, to można wnioskować co do spraw fizjologicznych oprócz na następującej hipotezie: Jeżeli ciała fizjologicznie obce ulegają w ustroju pewnej reakcji, to tej reakcji odpowiada reakcja analogiczna, ale mająca fizjologiczną funkcję w ustroju. Gdyby doświadczenia Bertagniniego poprzedziły odkrycia Urea i Kellera, to możnaby z nich wywnioskować, że przemianie kwasu meta-nitro-będźwinowego na meta-nitro-hipurowy odpowiada analogiczne przetworzenie kwasu będźwinowego, który jest składnikiem pokarmu roślinożerców, nie ulegającym w ustroju zwierzęcym dalszemu rozkładowi. Zadawało sobie np. pytanie, czy ustroj zwierzęcy może tworzyć azotowe składniki białka, aminokwasy, z materiału organicznego bezazotowego i amoniaku: pytanie pierwszorzędnej doniosłości. Niepodobna było rozstrzygnąć to pytanie przez doświadczenia, w których podaje się zwierzętom substancje bezazotowe i szuka np. w moczu powstałych z tych bezazotowych substancyj aminokwasów zwykłych; te ciała i tak znajdują się w ustroju. Knorr podał psu substancję obcą, która w naturze wogóle nie występuje: kwas α -keto- γ -fenilomasłowy



W moczu zwierzęcia, które spożyło 12 g tego związku, znaleziono 2.5 g ciała, powstałego przez redukcję ketonokwasu, mianowicie kwas α -hydroksy- γ -fenilomasłowy:

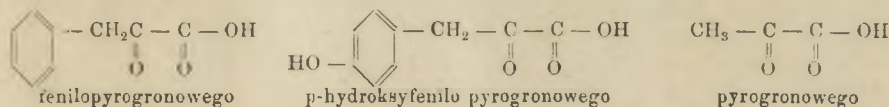


dużo kwasu hipurowego, powstałego przez spalenie łańcucha bocznego na kwas będźwinowy i 0.44 g związanego z grupą acetylową aminokwasu, obcego ustrojowi, dlatego nieużytkowanego; ten aminokwas powstał z ketonokwasu i amoniaku:

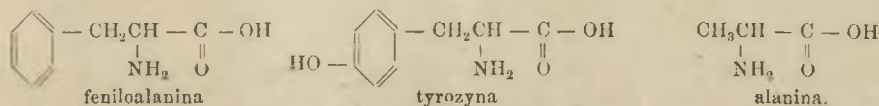


Kwas α -acetylamino- γ -fenilomasłowy.

Doświadczenie to stanowi dowód, że ustroj zwierzęcy może syntetycznie tworzyć aminokwasy; a że wolny amoniak płynie z krwią żyły wrotnej do wątroby, to wykazali M. Nencki i J. Zaleski w jednej z najpiękniejszych prac, na których nauka nasza jest oparta. Wkrótce po odkryciu Knoopa wykazali Embden i Schmitz, że feniloalanina, tyrozyna i alanina powstają z odpowiadających im budową ketonokwasów i oksykwasów, przetwarzanych przez wątrobę izolowaną. Więc z kwasu



powstaje



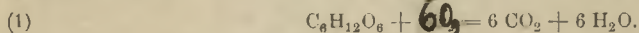
Tak stwierdzono fizjologiczny odpowiednik reakcji wykrytej przez Knoopa.

Badanie zdolności chemicznych ustrojów przez poddawania ich działaniom substancji obcych daje wyniki jasne nawet wtedy, jeżeli jest oparte na doświadczeniach, posługujących się tylko jakościową analizą. Jeżeli badamy przemianę substancji fizjologicznych*), to tylko analizy ilościowe mogą być podstawą wniosków. Chciałbym podać jako przykład jeden z najpiękniejszych i najpewniejszych dowodów w sprawach przemiany pośredniej: dowód Lütthjega na powstawanie cukru z białka. Pies chudy, pozbawiony trzustki, chory na cukrzycę, tracił w moczu cały cukier, który z pokarmem do ustroju się dostawał, a musiał podobnie tracić i cukier, któryby w ustroju powstał. Karmiono go przez 25 dni wyłącznie białkiem i określano w tym okresie ilość cukru wydaloną w moczu; pies ważący 5·8 kg wydalil w tym czasie 1·176 kg cukru gronowego. Gdyby tkanki psa były bardzo bogate w glikogen, czego u pozbawionego trzustki zwierzęcia niepodobna przypuścić, to mogłyby zawierać najwyżej 0·25 kg cukru. Przeszło 0·9 kg musiało powstać z białka.

Dowód Lütthjega jest zarazem przykładem na zużytkowanie dla celów fizjologii chemicznej doświadczeń patologii doświadczalnej, lub też obserwacji chorych.

Dalszym stopniem postępu w zrozumieniu spraw chemicznych w substancji żywej, stopniem wyższym niż zbadanie jej zdolności chemicznych, jest ilościowe ujęcie reakcji chemicznych, odbywających się rzeczywiście w tkance, i określenie ich w związku z czynnością tkanki. Dla większości tkanek i komórek można ująć tylko przemianę gazową z tego punktu widzenia; jedynie w sprawy chemiczne mięśnia udało się wnikać głębiej.

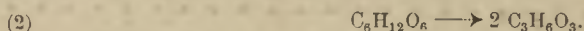
Chauveau i Kaufmann określali ilość cukru i tlenu, dopływającą z krwią tętniczą a odpływającą z krwią żylną do zwacza lub mięśnia, wznoszącego wargę górną konia spokojnie żującego; ze swych analiz obliczyli stosunek zużycia tlenu do pracy wykonanej; z tych samych analiz obliczył później Barcroft, że znikło tyle tlenu, wiele potrzeba na spalenie jednocześnie zużytego cukru



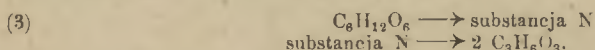
Doświadczenie stwierdziło zatem, że w mięśniu pracującym przy normalnym dopływie krwi odbywa się spalenie cukru na dwutlenek węgla i wodę.

*) T. zn. takich, które w normalnej biorą udział przemianie.

Fletcher i Hopkins stwierdzili później, że kwas mleczny powstaje i gromadzi się w mięśniach żabich izolowanych i trzymanych w wodrze lub azocie; jeżeli mięśnie pracują — bez dostępu tlenu — to kwas mleczny gromadzi się szybciej, dochodząc do zawartości wynoszącej 0 15% wagi mięśni; ta sama zawartość powstaje nagle, jeżeli mięśnie posiekają. Parnas i Wagner stwierdzili, że drażnienie beztlenowe mięśnia wywołuje — współcześnie z powstaniem kwasu — znikanie zapasów węglowodanowych mięśnia, i to w ilościach, odpowiadających ilości kwasu powstałego: stąd można proces chemiczny, odbywający się w pracującym, pozbawionym tlenu mięśniu, ująć we wzór:



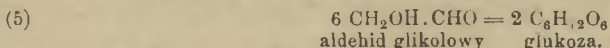
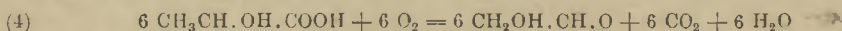
Kiedy mięsień posiekano i określono zaraz ubytek węglowodanów, okazało się, że powstawanie kwasu nie jest w tych warunkach spóczesne z rozkładem węglowodanów, lecz wyprzedza rozkład tych substancyj. Kwas musiał zatem powstać z substancyj, które same powstają z węglowodanów:



Substancję pośrednią N uważają za związek cukrowo-fosforowy; związki takie odgrywają prawdopodobnie w rozkładzie fizjologicznym cukrów ogólnie doniosłą rolę.

Fletcher i Hopkins stwierdzili także, że w atmosferze tlenowej nie gromadzi się w mięśniach kwas mleczny, a jeśli się nagromadził w atmosferze beztlenowej, to w tlenie znika: tylko w tym ostatnim procesie wywiązuje się CO_2 (Fletcher) i zużywa tlen (Parnas); Hill zaś wykazał w mistrzowskich eksperymentach, że podczas skurezu mięśniowego wywiązuje się tyle ciepła, ile po skurczu; część ciepła poskurezowa nie wywiązuje się, jeśli mięsień znajduje się w atmosferze beztlenowej. Te fakty ukazały w pełni znaczenie fazy wycoczynkowej w procesie mięśniowym: sam skurez okazał się sprawą beztlenową, związaną z wytworzeniem kwasu mlecznego, wycyznek zaś właściwem spalaniem, w którym znika kwas mleczny i tlen, powstaje CO_2 i powraca zdolność wykonywania skurczów.

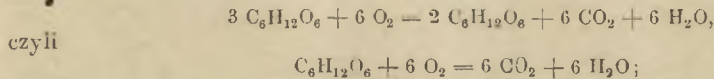
W sprawie zagadnienia, jakim przemianom ulega podczas spalań wycoczynkowych kwas mleczny, panowały różne zdania. Hill, Hoerber, Embden byli zdania, że kwas mleczny zamienia się napowrót na ową pośrednią substancję N, o której wspominaliśmy; a energii na ten proces powrotny ma dostarczyć spalanie nie kwasu mlecznego, lecz węglowodanów. Parnas zaś (1914) utrzymywał, że proces wycoczynkowy polega na spalaniu kwasu mlecznego na CO_2 i H_2O i opierał się na doświadczeniach, w których mierzył stosunek tlenu zużytego do kwasu, który znikł, i na tem, że podczas wycoczynku w tlenie mięśni zużożonych nie ma ubytku węglowodanów. Meyerhoff, który początkowo przyłączył się do tej ostatniej interpretacji (1918), wykazał ostatnio, na podstawie wysoce udoskonalonych eksperymentów, że prawda leży między powyższemi dwoma tłumaczeniami. Podczas wycoczynku spala się na CO_2 i H_2O tylko $\frac{1}{3}$ część kwasu mlecznego, który powstał w skurczu; $\frac{2}{3}$ zamieniają się napowrót na węglowodany, z których powstały w skurczu beztlenowym. Jest to prawdopodobnie proces taki, jaki Parnas i Baer przewidywali w roku 1912, zanim znane jeszcze były dane ilościowe co do spraw chemicznych wycoczynkowych: utlenienie kwasu mlecznego — poprzez kwas glicerynowy i oksypyrogronowy — na aldehyd glikolowy i resyntezę cukru z tego aldehydu:



Jeśli uwzględnić jeszcze proces skurczowy



i zesumować reakcje 2 + 4 + 5, to otrzymuje się w rezultacie ostatecznym:



w ten sposób ze sumy procesów, na które zanalizowano sprawę chemiczną w mięśniu, wynika ta zmiana, którą sumarycznie stwierdzili Chauveau i Kaufmann.

Parnas określił ciepło wywiązywane w mięśniu wypoczywającym. Przemiana energii, t. j. energia wyzwolona przez tę reakcję, jest znana, jest to ciepło spalania kwasu mlecznego lub cukru; ale w kalorymetrze ukazała się tylko część tej ilości ciepła, którą utlenianie musiało wyzwolić; druga część musiała się w tkance utaić. To ciepło utajone, to źródło energii następnych skurczów mięśnia wypoczętego. Meyerhoff wykazał wreszcie, że energia utajona wypoczynku zużywa się w części — ściśle określonej — na resyntezę węglowodanu w mięśniu, w drugiej części na przywrócenie stanu fizyczno-chemicznego tkanki mięśniowej, umożliwiającą wywiązanie nowych skurczów.

Ten przykład analizy chemicznej funkcji tkankowej — analizy bezsprzecznie tylko zupełnie z gruba dającej nam obraz procesów rzeczywistych — ukazuje znowu drogi, na jakich idzie fizjologia chemiczna. W tym wypadku badano przemianę materji rodzimą tkanki, ale badano ją w warunkach sztucznych, świadomie zmieniających; w ten sposób zdołano otrzymać kilka odpowiedzi na zapytania dotyczące stadjów pośrednich przemiany. Kładę szczególny nacisk na warunki sztuczne. Zjawisko fizjologiczne, stwierdzone przez Chauveau'a i Kaufmanna w warunkach naturalnych zostało zanalizowane przez eksperymentu nad zachowaniem się tkanki w warunkach sztucznych.

Słusznie powiedział zmarły niedawno, młody badacz angielski R. G. Mines, że „warunki normalne są dla nas na razie warunkami **nieznanymi, nieokreślonymi**”. Tak np. skład krwi i limfy, więc normalnego środowiska komórkowego, jest znany bardzo z gruba i niedokładnie. Niektórzy biologowie żądają, ażeby tkanka badana pozostawała w „warunkach możliwie normalnych”. Tkanka musi w doświadczeniu pozostawać tylko w warunkach możliwie ściśle określonych, ale te warunki tylko wtedy posuną analizę zjawiska, jeżeli będą uproszczone w porównaniu z naturalnymi.

Klasycznym przykładem są doświadczenia Sidney'a Ringera nad działaniem prostych soli (NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2) na mięśnie, serce i nerwy. Mięśnie i nerwy, zarówno jak narząd mięśniowo-nerwowy, serce, żyją w środowisku bardzo złożonym; znamy ich znaki życia i umiemy je sprawdzać i analizować. Badając te znaki życia u tkanek przeżywających w środowiskach sztucznie coraz bardziej uproszczonych, stwierdzamy, które składniki mają istotnie udział w tych sprawach i znaczenie dla funkcji danych tkanek. Jeżeli serce żaby bije w roztworze NaCl , nie zawierającym zupełnie jonów Ca^{++} , wtedy tętno staje się coraz słabszem i wreszcie serce ustaje w rozkurczu. Dodanie do płynu soli CaCl_2 przywołuje serce do życia i czynności. Podczas okresu słabego tętna daje się zauważyć ważną zmianę: mięsna komórka jest w braku wapnia nieczynna; działanie nerwu błędnego powraca do normy za dodaniem drobnej ilości chlorku wapniowego lub strontowego.

Nadmierne stężenie wapnia wywołuje ustanie serca skurczowe; sole strontowe działają tak samo. Obecność Ca^{++} albo podobnego doń Sr^{++} jest jednym z warunków chemicznych, koniecznych dla normalnej czynności serca.

Nie będziemy przeprowadzali całej analizy działania jonu wapniowego na tkanki; ten przykład wystarczy, ażeby zaznaczyć linje wytyczne dziedziny fizjologii chemicznej, która zajmuje się temi warunkami życia, które są czynnikami stanu tkanki, czynnikami organizacji substancji żywej.

W tych pracach występuje czynnik metodyczny, na którego znaczenie z naciskiem zwrócimy uwagę: charakteryzuje on poniekąd nowoczesną fizjologję chemiczną. Zmiany wywołane skutkiem pewnej zmiany eksperymentalnej w „znakach życia“, więc w oddziaływaniu narządu, powinny być odwracalne, jeżeli wynik doświadczenia ma być jasny. W układach tak złożonych, jak są ustroje żywe, łączy się czynnik z czynnikiem, zmiana wywołuje wtórne zmiany, rozstrój zespołu prowadzi do ustania nieodwracalnego, do śmierci. Jeżeli np. ustanie funkcji skutkiem odjęcia jednego składnika odżywczego daje się natychmiast naprawić przez doprowadzenie tego składnika, wtedy mamy dowód, że brak tego czynnika wywołał ustanie, ale nie zniszczył ustroju: wynik doświadczenia jest jasny. Bez bardzo dokładnego baezenia na odwracalność zmian wywołanych doświadczenia można łatwo wziąć za zjawiska życiowe to, co jest obumieraniem lub zmianą pośmiertną: odnosi się to szczególnie do pomiarów i analiz procesów w tkankach przeżywających.

Przykłady podane wystarczą, ażeby zaznaczyć zakres i zadania fizjologii chemicznej: zupełna analiza kolei, którą przechodzi w obrębie ustroju i narządów każda z tych wielu substancyj, z których składa się ustrój; określenie udziału — udziału materialnego substancyj i energetycznego przemian — w funkcjach ustroju i narządów. Weźmy jako przykład białko; będziemy śledzić jego koleje w przewodzie pokarmowym, badając rozpuszczanie w żołądku, czynniki, które to rozpuszczanie sprawiają i zmiany chemiczne, wywołane przez te czynniki: rozbitcie cząsteczki białka w jelicie, dalsze losy jego składników, wchłonięcie w ścianie jelita, stan składników we krwi wrotnej; przemiany w wątrobie, przetworzenie danego składu aminokwasów na inny; ponowną syntezę białka ze składników, które we krwi krążą; spalenie części, względnie przetworzenie na ciała inne: więc na cukier, lub na kwas dwuoctowy; rozkład na amoniak i przemianę amoniaku na mocznik; rozkład cukru w mięśniach; wydzielanie mocznika w moczu; zmiany gnilne w kiszce, wchłonięcie przetworów tych przemian i zmiany, którym każdy z nich ulega, zatem jako nowa a niewinna substancja opuści ustrój; zależność przemiany białkowej od czynników wewnętrznych i zewnętrznych, pracy, temperatury, gorączki — każdy punkt wymieniony jest ośrodkiem niezliczonych zagadnień i analizy, uwzględniającej przemiany chemiczne, ich lokalizację anatomiczno-histologiczną i udział w funkcjach zespołu komórkowego, tkankowego, narządów, wreszcie całego ustroju.

I to jest dzisiaj jedyna droga, która prowadzi do poznawania substancji żywej: może ze szczegółowego poznania czynności dowiemy się czegoś o jej istocie.

*

Na zakończenie kilka słów, przeznaczonych dla tych czytelników, którzy pragną zaznajomić się głębiej z chemją fizjologiczną. Nauka ta może obecnie tylko dla nielicznych stać się zawodem: ale dla wielu może być w zawodach innych znakomitą podporą: chemja fizjologiczna ma wielkie i ważne zastosowanie w medycynie wewnętrznej, pedjatrji, higienie i bakterjologii, chemji przemysłu fermentacyjnego, mleczarstwie, hodowli bydła, chemji rolniczej, fizjologii roślin, w nauce o środkach spożywczych.

W szczególności pragnę zwrócić uwagę na to, że medycyna wewnętrzna od dawna połączyła się ściśle z fizjologią chemiczną zwierzęcą i że w ostatnich dziesięcioleciach wielka część prac fizjologiczno-chemicznych, między temi prace pierwszorzędnej doniosłości, wychodzi z pracowni klinik i większych szpitali wewnętrznych i dziecięcych. Liczne rzesze lekarzy, bądź to asystentów i pracowników klinicznych, bądź też lekarzy praktykujących, poświęcają wolne chwile badaniom z dziedziny fizjologii chemicznej, pogłębiając przez to swą wiedzę fachową i służąc nauce teoretycznej*).

Podręcznik chemji fizjologicznej, jak i fizjologii, może dać tylko pobieżną orientację, wprowadzić czytelnika w zagadnienia nauki i stan obecny wiadomości. Jeżeli czytelnik zaznajomi się z chemją fizjologiczną na tym stopniu, na jakim wyłożoną jest np. w tym podręczniku, a pragnie naukę tę poznać głębiej i pracować w niej, to nie radzimy mu dążyć do tego przez lekturę obszerniejszych dzieł, lecz przez przygotowanie się do pracy doświadczalnej i przez zajęcie się określonymi zagadnieniami nauki. Gruntowne obznajomienie się z chemją jest nieodzowne; powiedziałem już raz, że to, czego się student chemji w ciągu studjum czteroletniego nauczy, jest raczej niedostatecznym, niż uadmiernym przygotowaniem do pracy fizjologiczno-chemicznej. Niedostatecznym jest przygotowanie chemiczne wielu biologów, fizjologów i lekarzy, którzy się zajmują badaniami fizjologiczno-chemicznymi, stąd mała wartość wielu prac z tej dziedziny. Słowa Hopkinsa: „rzadko spotkać w tym kraju zawodowego biologa — nawet między temi, którzy nie są obarczeni ani przez lata, ani przez tradycję — którzyby podjął się trudu przyswojenia sobie takiego wykształcenia w chemji organicznej, ażeby móc porządnie zrozumieć któryś z ważnych faktów przemiany materji, wyrażony we wzorach chemji strukturalnej“, wypowiedziane w roku 1913 pod adresem biologów angielskich, odnoszą się słusznie i do biologów w krajach innych**).

Łatwiej dojrzałemu człowiekowi zrozumieć i ująć nowe zagadnienia, aniżeli nauczyć się nowej techniki; dlatego lepiej w młodych latach nauczyć się metod. Trzeba się zaznajomić z metodami analizy chemicznej, z teorią i z praktyką chemji organicznej, a potem przerobić kurs praktyczny chemji lekarskiej. Można w ciągu półroczu przerobić kilka prostych analiz wagowych, gruntowny kurs analizy miareczkowej i gazowej z zastosowaniami do analiz fizjologiczno-lekarskich; potem obzajomić się z reakcjami ciał organicznych***) i z preparatyką organiczną†), wreszcie sporządzić szereg preparatów ważnych składników ustroju ††); oto kurs praktyczny †††),

*) Na posiedzeniu sekcji fizjologicznej Zjazdu angielskich przyrodników w roku 1913 (British Association for the Advancement of Science) powiedział prezydent sekcji, F. G. Hopkins, że zapotrzebowanie na wykształconych fachowo biochemików w Anglii i w jej koloniach wzrasta gwałtownie i przewyższa już podaż.

**) „Na zadania, którym doświadczony i wprawny chemik schodzi z drogi, porywają się z naiwną otuchą adepci wiedzy lekarskiej, którzy nie rozporządzają nawet najskromniejszymi wiadomościami, nie mówię już o wprawie i zręczności chemicznej.“ Słowa W. Hüfnera, cytowane przez Marcelo Nenckiego w liście do Th Kochera (1890), Opera omnia, tom II, str. 163. Szyderstwo Liebiga: „Wyjaśnienia te muszą przebrzmieć bezowocnie i pozostać zupełnie bezużytecznymi, gdyż nawet dla przywódców fizjologii pojęcia kwasu węglowego, amoniaku, kwasów i zasad są dźwiękami bez znaczenia, słowami bez sensu, wyrazami mowy nieznannej, niezdołnej wywołać myśli albo skojarzenia pojęć“, nie jest już, na szczęście, aktualne. Natomiast zawsze jeszcze aktualne są słowa Claude Bernarda: „Pewność siebie, właściwa nieukom, i ufność, z jaką niektóre osoby uważają, że bez odpowiedniego wykształcenia są zdolne do pracowania we fizjologii, wprowadza w naszą naukę moc mannych doświadczeń, a te stają się posiewem nieskończonych dyskusyj.“ Physiologie experimentale, t. I, str. 19 (1855).

***) Parnas, Wskazówki i objaśnienia do ćwiczeń z chemji lekarskiej, Warszawa 1919.

†) Np. podług Abderhaldena, Physiologisches Praktikum, Berlin 1912.

††) Np. podług Salkowskiego.

†††) Ob. Marchlewski, Podręcznik do badań fizjologiczno-chem., t. I. Warszawa 1916.

który można przerobić w ciągu roku w zakresie szerszym lub ciaśniejszym, zależnie od zdolności, szybkości pracy i od czasu wolnego; równie ważne jest zaznajomienie się z chemją fizyczną, przerobienie najważniejszych zadań (pomiarów) i analiz przy pomocy sposobów fizyczno-chemicznych. Każda pracownia fizjologiczno-chemiczna powinna być dla takich kursów urządzoną, ale można się tych rzeczy nauczyć także w pracowni analitycznej, organicznej, fizyczno-chemicznej i fizycznej.

Niemniej ważne jest przygotowanie w metodach doświadczeń fizjologicznych. Obchodzenie się ze zwierzętami doświadczalnymi, metodyka doświadczeń, operacji, wiwisekcji, grafiki fizjologicznej: to wszystko jest niezmiernie ważne dla pracownika, który chce być samodzielnym w badaniach chemiczno-fizjologicznych. Te rzeczy nie są trudne dla lekarza, ale trzeba się ich nauczyć; a nie można się ich nauczyć z książek, lecz tylko w pracowni fizjologicznej albo farmakologicznej.

Z takim przygotowaniem można przystąpić do pracy fizjologiczno-chemicznej. Radzimy każdemu, który tylko czuje w sobie siły i iskrę bożą, ażeby nie zwlekał z przystąpieniem do pracy samodzielnej i produktywnej. Każdy z nas zna na prawdę tylko ten dział, w którym pracował doświadczalnie; poglądy w tym dziale nabyte rozświetlają badaczowi większe dziedziny, zaś doświadczenia i krytycyzmu musi nabyć każdy z osobna*).

Nie będziemy wymieniali pracowni, w których z korzyścią pracować można**); ale ze względu na wysoki duch naukowy, panujący tam, polecamy każdemu, który się fizjologii chemicznej poświęcić pragnie a ma możność wyjazdu zagranicę, ażeby spędził jakiś czas w zakładzie fizjologicznym i fizjologiczno-chemicznym w Cambridge albo w University College w Londynie. Należy ostrzec nieświadomych przed garnięciem się do uczonych — a są między nimi badacze pierwszorzędni — którzy zużytkowują tylko pracę ręczną współpracownika do swoich celów, nie udzielając mu wzamian nic; często w tych warunkach pracownik nie wie niemal sam, co robi, i po jakimś czasie opuszcza słynną pracownię bez żadnych korzyści, wykonawszy ewentualnie setki tej samej powszedniej analizy, jako współautor przyczynka naukowego, realizującego drobną część myśli mistrza.

Również niewłaściwym byłby wybór pracowni podług okazałości i „nowoczesności“ urządzeń technicznych. Pracownie wyposażone we wszelkie udogodnienia dla pracowników, zaopatrzone w liczne i doskonałe instrumenta i obfite zapasy chemiczkaljów, ułatwiają oczywiście pracę; ale to wszystko przedstawia czynnik uboczny w porównaniu z duchem, który w pracowni panuje. Zuamy — także i w Polsce — zakłady, zaopatrzone we wszystko, czego fabryki urządzeń laboratoryjnych do-

*) „Te konieczność zrozumięją ci, którzy śledzą rozwój fizjologii w jego codziennym przebiegu. Teren jest już zawałony przez moc badań, które wykazują często więcej gorliwości aniżeli prawdziwego zrozumienia metody eksperymentalnej. Trzeba, ażeby krytyka eksperymentalna zajęła się tymi niepowiązanymi materiałami i doprowadziła je do warunków doświadczenia fizjologicznego.“

Badania nad zjawiskami życia są połączone z wielkimi trudnościami. Fizjolog musi ocenić wszystkie warunki doświadczenia, ażeby wiedzieć, czy spełnia je wszystkie, i żeby rozróżnić te, które od jednego doświadczenia do drugiego uległy zmianie.

Jeżeli warunki doświadczalne są identyczne, wtedy w fizjologii, jak w fizyce i w chemji, wynik jest jednoznaczny: jeśli wynik jest różny, to zmieniło się coś w warunkach. Ścisłość bynajmniej nie jest mniejszą w zjawiskach życia niż w zjawiskach świata martwego; tylko warunki eksperymentalne są liczniejsze, czulsze, trudniejsze do poznania i utrzymania. Nie wchodzi w grę „życie“ lub wpływ jakiegoś czynnika kapryśnego: sama złożoność zjawisk utrudnia ich ujęcie. Będzie można wyjaśnić zasady badań doświadczalnych, zastosowanych do istot żywych, tylko przez długie studia i uporeczywą pracę. Ażeby przewyciężyć trudności i poznać warunki zjawiska fizjologicznego, na to trzeba mieć poza sobą długie szukanie po omacku, tysiące błędów, trzeba się postarzyć w doświadczeniu eksperymentalnem.“ Claude Bernard, *Leçons sur les phénomènes de la vie*, tom I, 1879, str. 19.

**) Ponieważ wartość pracowni zależy od kierownika i pracowników, a ci — zwłaszcza w dniach obecnych — nader często się zmieniają.

starzyć mogą, a przytem najzupełniej jałowe. „Nie potrzeba muzeów . . . dla nauki, lecz pracowni; wartości takiego zakładu nie należy oceniać według ceny zakupna przyrządów nagromadzonych, lecz według pracy dydaktycznej i naukowej, którą się tam wykonywa.“ „Jeżeli mowa o właściwych pracowniach do badań naukowych, to nie ulega żadnej wątpliwości, że najważniejszym składnikiem dobrej pracowni naukowej jest: dobry kierownik! Historia nauki dowodzi, że najważniejsze prace często wychodziły z pracowni nader skromnie wyposażonych. Quincke w Heidelbergu wykonywał najciekawsze badania przy pomocy przyrządów skonstruowanych ze szkła, korka i laku. Lord Raleigh pokazywał nieraz, jak doniosłe, precyzyjne rezultaty otrzymać można przy pomocy środków bardzo prostych“ (Smoluchowski*). Warto zobaczyć skromne pokoiki, w których dokonał swego niezrównanego dzieła Claude Bernard.

Z pracą doświadczalną musi iść w parze obznajomienie się z literaturą oryginalną przedmiotu, to jest poznanie materiału doświadczalnego i myśli tych pracowników, którzy się przed nami przedmiotem zajmowali. Czytając prace dawniejsze, należy zwracać uwagę na opisy doświadczalne, analizy, protokoły, dane liczbowe, a nie tylko na wnioski i teorie autorów**). Jeżeli ktoś uważnie studjuje doświadczenia obce i zastanawia się nad nimi krytycznie na zasadzie własnych poglądów podstawowych, to myśli i tematów do pracy nigdy mu nie zabraknie. Przed zbyt obszernymi a bez określonego celu studjami w literaturze, przed powtarzaniem i analogizowaniem prac bez wniesienia nowej myśli, przed wałkowaniem rzeczy błahych również ostrzegamy adepta naszej nauki: w chemji fizjologicznej i w patologji chemicznej zagadnienia najważniejsze bez końca czekają na opracowanie.

I pojedynczy badacz, przepracowawszy całe życie, nie może powtórzyć słów Seneki: „si quis totam diem currens pervenit ad vesperam, satis est“, gdyż widzi, jak jedne pokolenia po drugich dalej kroczą i pracować muszą, a końca badań nie ujrzą. Zato wiedza nasza będzie coraz obszerniejsza i głębsza, a korzyść praktyczna, mianowicie w medycynie, coraz większa* (Marceli Nencki).

*) Tym słowem wielkiego uczonego polskiego, pisany w r. 1916, wtóruje w r. 1919 glos fizjologa amerykańskiego Grahama Lusk: „Pieniądze same nie wzbudzą ducha twórczego; raczej go zepsują. Najlepsze prace nie powstają bynajmniej w zakładach najbogaciej wyposażonych, ani w tych pracowniach, które mają największą liczbę asystentów i posługaczy. Zależy jedynie na duchu.“

***) Lektura prac wielkich mistrzów jest zawsze cenną, także ze względu na poznanie ich toku myśli. Lektura prac podrzędnych natomiast jest dla doświadczonego i krytycznego czytelnika najczęściej przykra i niesmaczna, dla początkującego wręcz szkodliwa.

Piśmiennictwo.

Literaturę specjalną będziemy podawali przy poszczególnych rozdziałach.

Ze względu na zrozumienie ogólnych zadań i dziejów rozwoju naszej nauki polecamy czytelnikowi przeczytanie trzech dzieł, w których drogi rozwoju nauk biologicznych doświadczalnych klasycznie się zaznaczają:

1. Jędrzeja Śniadeckiego, Teorja jęstestw organicznych. Wyd. 2, Wilno 1838. Nowe wydanie, opatrzone życiorysem Śniadeckiego, oraz płytким „Rozbiorem Teorji“, Poznań 1905.

2. Claude Bernard, Leçons sur les phénomènes de la vie commune aux animaux et aux végétaux, Paryż 1879.

3. Bayliss, Principles of general Physiology. Wyd. 2, Londyn 1918.

Ponadto dzieło Marjana Smoluchowskiego:

4. Poradnik dla samouków. Wydanie nowe, tom II, Fizyka. Może ono służyć jako wstęp do każdej nauki doświadczalnej.

ROZDZIAŁ I.

Składniki pierwiastkowe ustrojów żywych.

Zniszczemy jakikolwiek ustrój zwierzęcy lub roślinny przez spalenie w tlenie: otrzymamy szereg prostych związków nieorganicznych. Gazowe produkta spalania zawierają CO_2 , N_2 , H_2O , SO_2 ; stała pozostałość (popiół) zawiera pierwiastki: Cl, Na, K, Ca, Mg, P, S, Fe, Mn, F, jako sole i tlenki. Niszcząc ten sam ustrój przez zwęglenie bez dostępu tlenu, stwierdzamy powstanie CO_2 i H_2O : zatem i tlen wchodzi w skład ustroju.

To są składniki ogólne wszystkich ustrojów, istotne części składowe substancji żywej; ponadto znajdujemy: Si, Zn, Li, Cu, As, I, V w niektórych ustrojach i niektórych tkankach lub komórkach.

Składnikami ogólnymi ustrojów są zatem pierwiastki:

Wodór	Sód	Magnez	Węgiel	Azot	Tlen	Fluor
H = 1·008;	Na = 23·05;	Mg = 24·36;	C = 12·0;	N = 14;	O = 16;	F = 19;
	Potas	Wapń		Fosfor	Siarka	Chlor
	K = 39·15;	Ca = 40·1;		P = 31·0;	S = 32·06;	Cl = 35·45;
					Mangan	Żelazo
					Mn = 55·0;	Fe = 56.

Ponadto składniki pierwiastkowe znalezione nie wszędzie, ale dla pewnych komórek również istotne, jak składniki ogólne:

Lit		
Li = 6·94;		
Miedź	Cynk	Krzem
Cu = 63·57;	Zn = 65·37;	Si = 28·4;
		Wanad
		V = 51·4;
		Arsen
		As = 74·96;
		Brom
		Br = 79·9;
		Jod
		I = 126·9.

Wreszcie składniki przygodne, jak Hg, Rb, B, Sr, Pb.

Zajmiemy się kolejami w świecie martwym i żywym tych pierwiastków, które ze Śniadeckim nazwiemy odżywnymi. Pierwiastki odzywne należą do najbliższych, najniższych ciężarem atomowym: znajdują się w górnych trzech szeregach układu periodycznego i są składnikami górnych warstw powierzchni ziemi, skąd wchodzi do substancji żywej i dokąd z substancji żywej wracają.

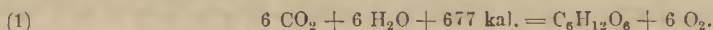
Głównym składnikiem ustrojów żywych jest woda, stanowiąca 69% (wątroba) do 83% (nerka) tkanki ludzkiej — tkanka zapasowa tłuszczowa zawiera do 15%, tkanka podporowa kostna 50% wody. W ustrojach niższych woda stanowi do 95% masy ciała. Zajmiemy się tym głównym składnikiem ustrojów żywych w rozdziale osobnym: w tem miejscu zaznaczamy, że wodór dostaje się ze świata mineralnego do świata organicznego prawie wyłącznie w postaci wody; tylko drobna ilość wodoru dostaje się do ustrojów w postaci amoniaku (NH_3). Jako woda i jako amoniak opuszcza też wodór ostatecznie świat żywy.

Tylko na bardzo małą miarę rozwinął się na ziemi osobliwy rodzaj przemiany materji, polegający na utlenianiu wodoru wolnego i czerpaniu z ciepła reakcji $2 \text{H}_2 + 2 \text{O} = 2 \text{H}_2\text{O}$, energii dla procesów życiowych, głównie dla redukcji CO_2 i tworzenia materjałów substancji żywej. Taki żywot prowadzą drobnoustroje *Bacillus pantotrophus*. Wiele drobnoustrojów beztlenowych wydziela natomiast ze związków organicznych wodor wolny.

Głównym składnikiem suchej substancji ustrojów jest węgiel. Wiemy, że przeważającą część budulca roślin i zwierząt stanowią związki węglowe, że chemja organiczna, pierwotnie obejmująca związki, uważane za wytwór ustrojów żywych, jest synonimem chemji związków węglowych. Węgiel jest związany w składnikach ustrojów z wodorem, tlenem, azotem, siarką, fosforem; wiadomo z chemji organicznej, jak czterwartościowość węgla i zdolność wiązania się jego atomów w łańcuchy jest podstawą niezmierzonej liczby związków tego pierwiastka. W obecności tlenu i w temperaturach wysokich związki organiczne spalają się, zamieniają się na CO_2 i wodę.

Źródłem materialnem substancji żywej i wszelkich jej przetworów jest dwutlenek węgla CO_2 , zawarty w atmosferze i w wodach. Dwutlenek węgla jest zawarty w atmosferze w ilościach bardzo drobnych: na 10000 litrów powietrza średnio 4 litry CO_2 . Stąd można obliczyć, że w powietrzu nad hektarem ziemi znajduje się 17200 kg węgla w postaci CO_2 ; zawartość węgla, rozpuszczonego i związanego luźnie w wodzie morskiej obliczają na 10000 kg na hektar powierzchni przy 10 m głębokości.

Rośliny zielone czerpią z tych zapasów węgiel dla tworzenia substancji organicznej; redukują CO_2 i wiążąc przetwór redukcji z wodą, tworzą węglowodany. Ta reakcja — $6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2$ — jest endotermiczną, zużywa na wytworzenie grameczasteczki cukru gronowego 677 kaloryj, odbywa się tylko w substancji żywej, w obecności ciałek chlorofilowych i ze zużytkowaniem energii promieniującej słońca. Określamy ją jako podstawową reakcję życia, źródło materji organicznej na ziemi:



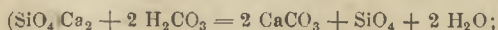
W reakcji tej powstaje cukier i tlen: z tego nowego układu rozwija się wielka różnorodność reakcji, powstaje niezmierna mnogość związków, struktur, ustrojów; wśród powolnego wyzwolenia energii słonecznej, związanej w cząsteczce cukru, i stopniowego odszczepiania z materji organicznej cząsteczek CO_2 i H_2O przechodzą węglowodany w białka, tłuszcze i różnorodne związki roślinne, z tych w zwierzęce, a suma tych wszystkich reakcyj przedstawia się jako odwrócenie poprzedniej: jako egzotermiczna reakcja



Ta reakcja pędzi całość procesów życiowych świata roślinnego i zwierzęcego: jest to jakby wyładowanie olbrzymiego akumulatora, nabitego przez energję słoneczną.

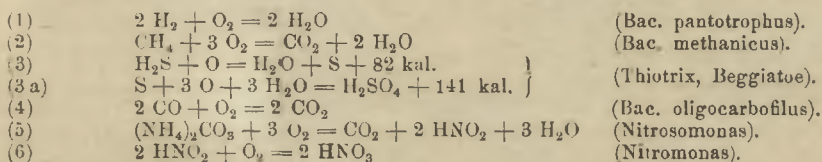
Gdyby całość węgla przyswojonego przez rośliny spalała się w przemianie roślinnej i zwierzęcej w myśl reakcji (2), wtedy zawartość węgla i tlenu w powietrzu byłaby stałą. Ale nie cała materja roślinna ulega spalaniu: część przechodzi w formy martwe, względnie trwałe, które — z rozmaitych epok — znamy jako węgiel kamienny, brunatny, jako torf, jako oleje i woski ziemne. W tej formie są złożone w pobliżu powierzchni ziemi znaczne ilości związków węglowodorowych: człowiek wyrównuje zakłóconą równowagę i wyzyskuje nagromadzoną w ciągu epok geologicznych energję słoneczną, dobywając i spalając te zapasy węgla i nafty. Ilości dwutlenku węgla, powstałe przez roczne spalanie kilkunast milionów ton węgla, zaznaczają się w pobliżu miejsc spalania (miast fabrycznych), ale nie wpływają w sposób dostrzegalny na zawartość CO_2 w atmosferze.

Istnieje natomiast grupa procesów, która ciągle obniża ilość dwutlenku węgla w atmosferze i w wodach. Zawarte w skorupie ziemskiej krzemiany ziem alkalicznych powstały w wysokiej temperaturze, gdzie np. w reakcji $\text{SiO}_2 + 2 \text{CaCO}_3 = (\text{SiO}_4)\text{Ca}_2 + 2 \text{CO}_2$ kwas krzemowy wypiera zupełnie dwutlenek węgla z węglanów. Ten właśnie dwutlenek węgla wyrzuciły wulkany w zamierzonych okresach do atmosfery. Ale na powierzchni ziemi odbywa się sprawa przeciwna: w niskich temperaturach i w obecności wody przebiega reakcja:



kwas węglowy wypiera krzemowy z krzemianów, krzemiany wietrzeją. Przetwory tej reakcji są nierozpuszczalne, osadzają się jako wapiń i piaskowiec w skorupie ziemskiej. W tej formie zawarty węgiel jest dla roślin asymilujących niemal nieużyteczny; a ustroje żywe przyczyniają się do tego zubożenia atmosfery i wód w dwutlenek węgla, tworząc skorupy i szkielety z węglanu wapniowego i magnezowego; te szkielety obumarłych jestestw tworzą niezmiernie złoży wapienne i porzubały w ten sposób wielkie ilości węgla w postaci nieużytecznej, wycofanej z obiegu substancji żywej.

Przemiana dwutlenku węgla na substancje organiczne przy pomocy światła słonecznego nie jest jedyną drogą przyswajania węgla: znamy ustroje, które potrzebują na to energję czerpią z następujących reakcyj chemicznych:

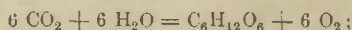


Drobnoustroje, które kosztem energii tych reakcyj budują substancję żywą, są ograniczone do miejsc, gdzie się znajdują wolny wodór, siarka, CO, siarkowodór, amoniak; wiodą tam nader skromny żywot, masa ich na ziemi jest znokoma w porównaniu z masą substancji żywej, opartej na zużytkowaniu energii słonecznej.

Odżywianie się tych ustrojów, niezależne ani od promieniowania słonecznego, ani od już istniejącej materji organicznej, jest teoretycznie niezmiernie ważne, wykazuje bowiem, że przyswajanie dwutlenku węgla na składniki ustrojów jest własnością substancji żywej ogólniejszą i pierwotniejszą, zdolnością wyzyskania rozmaitych źródeł energii, a przyswajanie kosztem energii promieniującej jest tylko specjalnym przypadkiem, rozwiązaniem tej sprawy szczególnie szczęśliwym, które na powierzchni ziemi niemal niepodzielnie zapanowało.

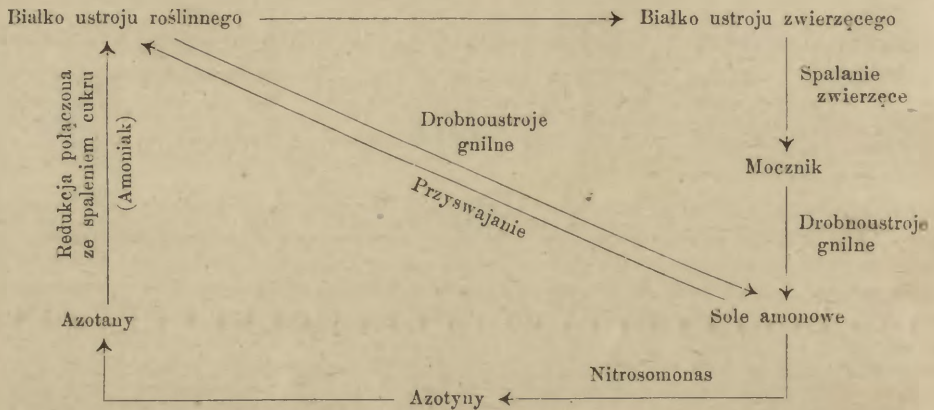
Tlen znajduje się w atmosferze i stanowi 20% jej objętości; prócz tego jest rozpuszczony w wodach w ilości zmiennej, zależnej od wymiany z głównym zbiornikiem tlenu, atmosferą, i ze zużywającymi lub wydzielającymi tlen ustrojami. Ponadto znajdują się na ziemi olbrzymie ilości tlenu w stanie związanym, stanowi on bowiem $\frac{8}{9}$ wody, a blisko połowę skorupy ziemskiej.

Tlen jest jedynym pierwiastkiem, który w stanie pierwiastkowym odżywia wszystkie niemal jestestwa, szczególnie ustroje wyższe. W skład ustrojów wchodzi głównie jako woda, która niezamieniona przepływa przez ustroje; oprócz tego jako tlen pozostający w cząsteczce cukru po wydzieleniu dwóch atomów tlenu z cząsteczki CO_2 i H_2O



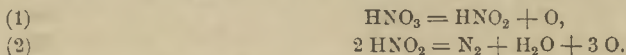
Na materiale porowatym cylindra rozwinęły się z czasem drobnoustroje, które przyszyły z gnojówką, ale dopiero w zetknięciu z tlenem dobrze mogły się rozwinąć. W górnej części cylindra, gdzie napływa gnojówka bogatsza w amoniak, osiadł drobnoustroj utleniający amoniak na azotyn: *Nitrosomonas*. W dolnej części, gdzie dochodzą już azotyny, osiadł ustroj utleniający azotyny na azotany: *Nitromonas*. Obydwa drobnoustroje wyhodował Winogradzki na podłożach wyłącznie mineralnych: na galaretach krzemionkowych, zawierających prócz soli mineralnych sole amonowe wzgl. azotyny.

Drobnoustroje utleniające amoniak i azotyny na azotany żyją w roli i mają nader doniosłe znaczenie w gospodarstwie azotowym; one to pośredniczą między procesami rozkładowymi świata zwierzęcego i roślinnego, a nową syntezą białka w roślinie zielonej; mamy obieg następujący:



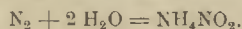
W tym obiegu krąży pewien zasób azotowy, przepływając przez ustroje roślin zielonych, zwierząt, drobnoustrojów: zdawałoby się, że może on wystarczyć na zawsze dla pewnej masy substancji zwierzęcej i roślinnej, popieranej przez właściwe drobnoustroje. W gospodarstwie dzikiem i czysto rolnem powracają do gleby zasoby azotu, które z niej rośliny zielone i zwierzęta pobrały, ale z rozsiadaniem się ludzkości w miastach spożycie i rozkład zwierzęcy są w wielkiej części zlokalizowane zdala od gleby i azot tam przetworzony dostaje się co najwyżej roślinności rzek albo pól podmiejskich. To samo odnosi się do innych składników mineralnych rośliny, w szczególności do fosforu i potasu. Pokrywamy ich ubytek w glebie zapomocą nawozów sztucznych, добытых z ziemi: soli potasowych i fosforowych. W Chinach odwieczna gospodarka intensywna bez pomocy nawozów sztucznych polega na tem, że rolnik lub ogrodnik, odniósłszy swoje produkta do miasta, przynosi stamtąd nawóz w postaci odchodów zwierzęcych lub ludzkich i stara się, ażeby ani trochę z tego cennego materiału nie stracić.

Ale nawet przy najlepszej ekonomji muszą zachodzić straty w zasobie azotu związanego, krążącego w uważanym powyżej obiegu. Część związków azotowych spływa ciągle z wodami do mórz, część ulega rozkładowi na azot wolny. Liczne drobnoustroje gnilne czerpią w braku tlenu wolnego tlen z azotynów i azotanów i utleniają nim związki organiczne; odbywa się denitryfikacja w dwóch stadjach:



Skutkiem tego procesu ginie ciągle dla świata żywego pewna ilość azotu. Rolnictwo uzupełniało brak w ciągu XIX wieku, a przed wojną światową, zapo-
 mocą saletry chilijskiej, powstałej z nagromadzonych w wielkich masach odcinów
 ptasich z zamierzchłych czasów. Ale azot nie wyczerpywał się i tam, gdzie
 saletry nie stosowano. Stanowiło przez długi czas zagadkę, skąd to uzupeł-
 nienie. Sprawa była pierwszorzędnej doniosłości teoretycznej i praktycznej i związana
 z istnieniem życia organicznego na ziemi. Zależało na tem, ażeby się dowiedzieć,
 czy ilość azotu związanego na ziemi jest ograniczoną, czy też istnieje procesa przy-
 rodzone, zamieniające azot wolny na związany; dalszym krokiem musiało być dąże-
 nie do opanowania procesów, wiążących azot i wyzyskania ich dla gospodarstwa.
 W istocie, rychło wykryto w naturze martwej procesa chemiczne, zamieniające azot
 wolny na użyteczny, a w przyrodzie żywej procesa wiążące azot wolny: jest to
 niesmiertelna zasługa prac Boussingaulta, Berthelota, Winogradzkiego,
 Hellriegela i Willfahra, oraz Prazmowskiego i Beijerincka. Przekonano się, że rolnictwo już
 w zamierzchłych czasach opanowało i stosowało nieświadomie biologiczne przyswajanie
 azotu wolnego; a wkrótce potem znaleziono sposoby, ażeby z pomocą sposobów czysto
 chemicznych zdobywać w drobnych ilościach azot związany z azotu wolnego atmosfery,
 nie zużywając na to nic prócz azotu, wodoru i węgla.

1. W atmosferze powstaje pod działaniem wyładowań elektrycznych z azotu i wody
 azotyn a monowy:



Stąd wody deszczowe zawierają drobne ilości substancji, którą drobnoustroje prze-
 tworzą w roli na azotany. Na hektar roli spada w ten sposób rocznie około 2-7 kg
 azotu; tymczasem hektar średniego pola wydawał (Boussingault) przy stosowaniu
 płodozmianu przeciętnie 51 kg azotu rocznie. Czynnikiem atmosferycznym był bez wąt-
 pienia niewystarczający.

2. Badania M. Berthelota wykazały, że niektóre próby ziemi wzbogacają
 się w azot, jeżeli przez dłuższy czas są trzymane w zetknięciu z powietrzem w zam-
 kniętym naczyniu, do którego nic z zewnątrz nie mogło przeniknąć. Jeżeli próby
 ziemi wyjałowiono, t. j. zabito przez gorąco albo związki odkazające wszelkie ślady
 jestestw żywych, wtedy przyswajanie azotu przez ziemię nie następowało. Stąd
 wniosek, że sprawę przyswajania zawdzięczamy drobnoustrojom. Winogradz-
 kiemu udało się te drobnoustroje wyosobnić.

Winogradzki wyhodował rzeczony drobnoustroje na takim podłożu, na
 którym mógł wyrosnąć tylko ustrój przyswajający azot: na galarecie krzemionkowej,
 pozbawionej zupełnie związków azotowych, więc niezdatnej dla bakterij innych.
 A że przyswojenie azotu musi być reakcją endotermiczną, przeto dodano do pożywki
 cukier gronowy jako źródło energii. Na pożywkach wyrosły trzy rodzaje drobnou-
 strojów, których rozdzielenie przedstawiało trudności; dopiero kiedy Winog-
 radzki zastosował hodowlę beztlenową, wtedy udało się odosobnić ustrój
 przyswajający azot, a żyjący beztlenowo z rozkładu substancji organicznych; nazwano
 go *Clostridium Pasteurianum*; dwa inne drobnoustroje tlenowe żyją z nim
 w symbjozie i uwalniają jego bezpośrednie otoczenie od tlenu. Później znalazł
 Beijerinck inne drobnoustroje przyswajające azot w roli, t. np. ważny *Azoto-*
bacter, który żyje także w obecności tlenu, a szczególnie dobrze w współpracy
 z glonami (*Nostoc*), które mu dostarczają materji węglowodanowej, biorąc zato
 azotową. O samym procesie przyswajania N_2 nic nie wiadomo; narazie wystarczy
 wiedzieć, że pewne drobnoustroje, żyjące w roli, przyswajają kosztem rozkładu
 węglowodanów azot wolny.

3. Oddawna wiadano, że rośliny motylkowate mają zdolność użyźniania
 gruntów i że pola, na których rosły fasola, koniczyna, łubin, saradella i t. p.,

wydają w latach następnych lepsze żniwa zbożowe. Wyraża to już Wergiliusz*):

„...ibi flava seres mutato sidere faura,
unde prius laetum siliqua quassante legumen
aut tenuis fetus viciae tristisque lupini
sustuleris fragiles calamos silvamque sonantem,
urit enim lini campum seges, urit avenae,
urunt Lethaeo perfusa papavera somno.”

(Georgicon I, w. 73—78.)

W drugiej połowie XIX wieku zajmowano się pilnie temi sprawami. Ogólne doświadczenia rolników o dobroczynnym działaniu roślin motylkowatych na role wyjaśnił Boussingault, który stwierdził, że groch i koniczyna przyswajają azot z powietrza, do czego np. pszenica jest niezdolna. Natomiast ściśle doświadczenia Lawesa, Gilberta i Pugh'a wykazały, że rośliny trawiaste i motylkowate, hodowane w obfitości substancyj mineralnych odżywnych, ale w ziemi wyjałowionej i oczyszczonym powietrzu i wodzie, rosną tylko kosztem podanego azotu związanego, ale nie przyswajają azotu wolnego. Zagadkową sprzeczność wyjaśniły prace Hellriegela i Willfaharta, które wykazały współdziałanie drobnoustrojów pasorzytujących na korzonkach roślin motylkowych. Na korzeniach koniczyny, grochu, łubinu istnieją kłąbki, które już były znane Malpighiemu (ryc. 1): prace Prażmowskiego wykazały, że kłąbki te są wywołane przez osobliwe bakterje, wnikające do włosków korzonkowych i rozwijające się w szczególną tkankę, złożoną z komórek bakterjoidowych; bakterjoidy przedstawiają formy wsteczne i stanowią pokarm azotowy wewnętrzny rośliny-żywiciele.



Kłąbki saradelli
z koniczyny

Ryc. 1.

Hellriegel i Willfahart wykazali ściśły związek między kłąbkami korzonkowymi motylkowatych a przyswajaniem azotu. Groch ginął, jeżeli hodowano go w piasku jałowym i niezaopatrzonym w azotany; na korzonkach nie powstawały kłąbki. Jeżeli do piasku dodano azotanu wapniowego, to groch udawał się doskonale, zupełnie jak owies lub jęczmień; na korzonkach nie powstawały jednak kłąbki.

Ale jeżeli do wyjałowionego, bezazotowego piasku dodano nieco wodnego wyciągu z gleby, to na korzonkach grochu rozwijały się kłąbki i rośliny rosły doskonale. Stąd wynikało, że rośliny zakażono i że dopiero to zakażenie umożliwiło im wzrost i zdobycie brakującej materji odżywniej.

Jeżeli hodowano groch w piasku niejłowym i bez azotanów, to albo się rozwijał, albo też nie; widocznie w niektórych wypadkach piasek zawierał właściwe drobnoustroje, w innych nie zawierał ich. Wyciągi okazały się swoistemi: niektóre umożliwiały rozwój grochu, inne saradelli lub łubinu.

Stąd wynikało, że przyswajanie azotu jest dziełem drobnoustrojów pasorzytujących na korzonkach; drobnoustroje te wyosobnił Beijerinck na pożywkach sztucznych, zaprawionych wyciągiem liści grochowych; otrzymały nazwę *Bacterium radiclecola*. Schloesing i Laurent stwierdzili, że w roślinach i glebie przy-

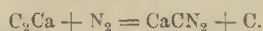
*) „Tam siej w roku przyszyłm żółte zboża, skąd przedtem zebrałeś miłą jarzynę o szleszczących strąkach, albo delikatną roślinę wyki, lub smutnego (gorzkiego) łubinu kručze łodygi i szumiące listkowie; spala bowiem pola siew lnu, spala owies, spalają rolę maki, przesiąknięte snem zapomnienia.” Wergili wymienia owies, dający ziarna najbogatsze między zbożami w białko, i mak, zawierający wiele alkaloidów: więc te rośliny, których żniwo najważniejszej roli ujmuje azotu!

bytek azotu związanego odpowiada ubytkowi azotu z powietrza, tak np. w jednym wypadku groch i ziemia zyskały 34·1 mg azotu, gdy z powietrza ubyło 32·5 mg. Stwierdzono wielkie bogactwo azotu związanego właśnie w kłębkach korzonkowych, które zawierają np. w łubinie 5·2% N, gdy reszta tkanki korzonkowej zawierała tylko 1·6% N. Nie wiemy znowu, jakim sposobem bakterje przyswajają azot; w tkance kłebków spotykamy się odrazu z białkiem. Zdaje się, że współzycie bakterji i rośliny zielonej należy uważać za walkę ustroju z pasorzytem: pasorzyt w tej walce czepie materję węglowodanową z komórek żywiciela, żywicieli azotową z rozkładu komórek pasorzyta. Pasorzytnictwo stało się w pewnych wypadkach warunkiem istnienia żywiciela (symbjoza).

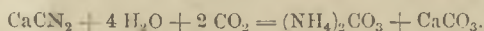
W ciężkich latach ostatnich, gdy sprowadzanie nawozu sztucznego azotowego nie było możliwem dla rolnictwa naszego, a brakło i obornika, wtedy uratowały sytuację łubiny, saradella, koniczyna, używane jako nawóz zielony. Stąd rozpowszechniły się po całym kraju żółte pola łubinowe*), tak charakterystyczne dla biednych, piaszczystych okolic.

Do tych naturalnych dróg przyswajania azotu człowiek dodał nowe: w ostatniem dziesięcioleciu stworzono sposoby sztucznej syntezy kwasu azotowego i amoniaku z azotu, tlenu i wodoru. Technika stosuje trzy drogi:

1. Przez żarzenie w piecu elektrycznym węgla wapniowego C_2Ca z azotem otrzymuje się cyjanamid wapniowy:

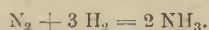


Cyjanamid wapniowy rozkłada się w obecności wody na wapno i amoniak; służy jako intensywny nawóz azotowy:

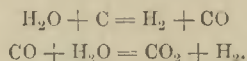


2. Wyładowania elektryczne zamieniają azot i tlen powietrza na tlenki azotowe; w ten sposób można — zużytkowując energję sił wodnych — zamienić azot powietrza na kwas azotowy.

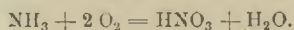
3. Azot i wodór zamieniają się we właściwych warunkach ciśnienia i temperatury i w obecności katalizatorów na amoniak (synteza Habera i Rossignola):



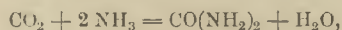
Jest to synteza najłatwiejsza, najtańsza i mająca największą przyszłość. Azot otrzymuje się przez destylowanie płynnego powietrza, wodór z wody i węgla:



Z pomocą tej syntezy wyrabia się dziś ilości amoniaku (względnie siarczanu amonowego), wystarczające dla zaopatrzenia rolnictwa światowego; amoniak można również sztucznie, w obecności katalizatorów, utlenić przez tlen atmosferyczny na kwas azotowy:



Wreszcie syntetyzuje się z amoniaku i dwutlenku węgla w ostatnich latach mocznik



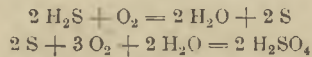
który jako obojętny a bogaty w azot aminowy nawóz azotowy ma wielką przyszłość.

*) Łubin przyswaja (przy obfitem nawożeniu potasowem) 200 do 400 kg azotu na hektar.

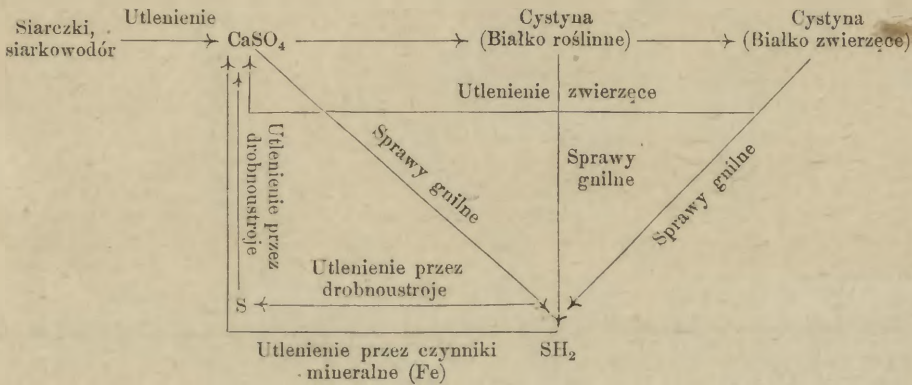
Ustroje zwierzęce zawierają siarkę prawie wyłącznie w postaci cystyny białkowej; same nie umieją tworzyć cystyny, musi im być dostarczona w pokarmie. Związkiem kwasu siarczanego jest kwas chondroitynosiarkowy, składnik tkanki chrząstkowej. W ustroju zwierzęcym cystyna podlega rozmaitym przemianom, których ostatecznym wynikiem jest wydalenie siarki w postaci zupełnie utlenionej, jako kwas siarczany. Kwas siarczany znajduje się w moczu w postaci siarczanów oraz estrów kwasu siarczanego. Drobną część siarki opuszcza ustrój w stanie nieutlenionym, jako tak zwana siarka obojętna moczu. Zupełnie osobliwym wypadkiem jest wydzielanie roztworu wolnego kwasu siarczanego w ślinie ślimaka morskiego *Dolium galea*; służy on zwierzęciu do celów obrony. Kwas siarczany znajduje się także w ciałkach krwi u ascydji.

Działanie drobnoustrojów gnilnych rozkłada cystynę inaczej, aniżeli działanie ustroju zwierzęcego. Ostatecznym przetworem rozkładu cystyny przez drobnoustroje beztlenowe jest siarkowodór SH_2 , który powstaje już jako przetwórczy rozkładu bakteryjnego w kiszce zwierzęcej. Także siarczany ulegają w procesach gnilnych redukcji na siarkowodór (*Spirillum desulfuricans*).

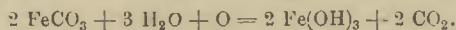
Siarkowodór tworzy w kiszce nierozpuszczalny siarczek żelazawy; siarczek ten utlenia się w zetknięciu z powietrzem na siarczan żelazawy i żelazowy. Siarkowodór stanowi w przyrodzie pokarm dla drobnoustrojów, które utleniają go, czerpiąc z utlenienia



energję potrzebną dla budowy swej substancji żywej; wspominaliśmy już o drobnoustrojach *Beggiatoa* i *Thiothrix*. Krążenie siarki w przyrodzie można przedstawić w następującym schemacie:



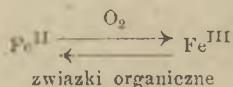
Żelazo przenika do ustrojów żywych głównie jako rozpuszczony w wodzie dwuwęglan żelazawy. Z krzemianów żelazawych działanie wody i dwutlenku węgla wydziela żelazo jako węglan żelazawy, który pochłania tlen z powietrza, zamieniając się na tlenek żelazowy:



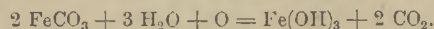
Rośliny przyswajają przez korzenie sole żelazowe różnego rodzaju, prawdopodobnie drogą rozpuszczenia ich jako dwuwęglan.

Żelazo znajduje się w ustrojach w ilościach bardzo małych, ale niemniej przeto jest składnikiem nieodzownym. Brak żelaza w ziemi wywołuje u roślin niezdolność wytwarzania chlorofilu; rośliny rosną zupełnie blade, ale za podlaniem drobną ilością soli żelazowych natychmiast zielenieją. Chlorofil nie zawiera przytem żelaza, ale roślina może ten związek wytworzyć tylko przy pomocy żelaza.

Główną funkcją żelaza w substancji żywej jest, o ile możemy osądzić, utlenianie. W obecności tlenu związki żelazawe (Fe^{II}) przechodzą w żelazowe (Fe^{III}), a te znowu oddają tlen substancjom organicznym, które same tlenu w temperaturach niskich wiązać nie umieją. Zdaje się, że wchodzi w tych sprawach w grę zdolność wiązania przez żelazo większej ilości atomów tlenu. Przez powtarzanie się cyklu



żelazo pełni pierwszorzędnej doniosłości sprawę czynnika pośredniczącego w utlenianiu. Odbywa się to już w przyrodzie martwej, gdzie tlenki żelazowe utleniają butwiejącą materję organiczną, redukują się przytem na sole zasadowe żelazawe, sole żelazawe utleniają się w zetknięciu z tlenem na tlenek żelazowy bądź to samorzutnie, bądź też z pomocą bakterij żelazistych. Bakterje żelaziste (*Leptothrix ochracea*, *Crenothrix polyspora*, *Gallionella ferruginea*, *Cladotrix dichotoma*) żyją w wodach, bagnach, studniach i przetwarzają węglan żelazawy na tlenek żelazowy



W substancji żywej roślin żelazo wiąże się z materją organiczną i tworzy ciała bardzo złożone; w tych ciałach żelazo może być wykryte tylko po spaleniu, gdyż nie jest w nich zawarte w postaci jonów żelazowych. Do ustrojów zwierzęcych żelazo przechodzi z pokarmem roślinnym i pokrywa minimalne zapotrzebowanie tych ustrojów; ciało człowieka dorosłego zawiera około 5 g żelaza! Żelazo ma w ustrojach zwierząt wyższych, prócz roli katalizatora utleniającego, osobliwą funkcję: hemoglobina, przynosząca wielkie ilości tlenu z narządów oddechowych do tkanek zużywających, jest związkiem żelazowym.

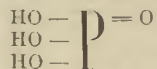
Ustrój zwierząt wyższych posiada urządzenia, umożliwiające doskonałą gospodarkę żelazową. Kiedy, krwinki czerwone rozkładają się, wtedy żelazo powstałe przez rozkład hemoglobiny zatrzymuje się na użytek ponowny w wątrobie, natomiast część organiczna wydala się z barwnikami żółtymi. Nadmiar żelaza spożytego wydala się zupełnie w kiszce grubej, skąd jako siarczek żelazowy uchodzi z kałem, utlenia się ponownie na siarczan żelazowy, który znowu służy roślinom.

Żelazu towarzyszy mangan, którego rolą jest prawdopodobnie przenoszenie tlenu na substancje organiczne, więc kataliza utleniająca. Mangan znajdujemy w roślinach i zwierzętach w ilościach bardzo niewielkich, ale znajdowano ten pierwiastek zawsze, ilekroć go szukano. Niedawno zwrócono uwagę na rozpowszechnienie manganu w tkankach małżów. Zupełnie zagadkową jest rola cynku. W ustrojach zwierzęcych znajduje się raczej przygodnie, ale nader ściśle studja Raulina (1870) i Bertranda (1912, 1913) wykazały, jak wielkie ma ten pierwiastek znaczenie dla wzrostu pleśni. Jeżeli na pożywek bez cynku i manganu wyrosnie pleśń *Aspergillus* w ilości 1.45 g, to po dodaniu $\frac{1}{5} \cdot 10^{-6}$ części cynku na objętość wody wyrosnie 4.10 g pleśni, po dodaniu $\frac{1}{5} \cdot 10^{-3}$ — 2.79 g pleśni, po dodaniu cynku i manganu 4.35 g. W nieobecności manganu pleśnie nie owocują*).

* Obecność cynku w ziemi powoduje niekiedy powstawanie osobliwych odmian roślin, np. odmiana bratka (*viola calaminaria*), rosnąca tylko w pobliżu pokładów węglanu cynkowego.

Miedź stanowi ważny składnik krwi u mięczaków. Substancja, przenosząca tlen, hemocyjanina, zawiera u mięczaków miedź, podobnie jak hemoglobina u kręgowców żelazo. Australijska roślina *Polycarpa* zawiera miedź, zielone pióra ptaka tukana (*Turax*) zawierają wiele tego metalu w związku, podobnym do hemoglobiny. W krwinkach ascydji znajduje się wanad, jako kwas wanadowy, ale o funkcjach tego pierwiastku nie wiadomo.

Fosfor jest niezbędnym składnikiem substancji żywej; występuje zarówno w przyrodzie martwej jak i żywej wyłącznie w postaci pochodnych kwasu fosforowego



lub jego bezwodników, t. zw. kwasu metafosforowego. Estrami kwasu fosforowego są kwasy nukleinowe, ważna istota jąder komórkowych, dalej niektóre ciała tłuszczowate, jak lecytyna i kefalina; kazeina, białko związane z kwasem fosforowym, stanowi najważniejszy pokarm budulcowy młodego ssaka. W płynach ustroju reguluje oddziaływanie mieszanina fosforanów, a w tkankach podporowych (kościach) część substancji mineralnej składa się z fosforanów wapniowo-magnezowych. Zużytkowanie fosforu przez ustroje roślinne i zwierzęce pociąga za sobą nieznaczne zmiany w stanie tego pierwiastka; pobrany jako fosforan zużytkowuje się na budowę pochodnych kwasu fosforowego, a wydala się z ustroju zwierzęcego znowu jako fosforan, częścią w moczu, częścią zaś w kale.

Potasowce: więc sód, potas i ziemie alkaliczne: wapń i magnez są niezbędnymi składnikami substancji żywej. Krążenie ich w przyrodzie przedstawia się w sposób raczej prosty; przenikają do ustrojów jako jony —, krążą w sokach i komórkach również jako jony, w tej samej wreszcie postaci opuszczają ustrój. To samo odnosi się do chloru, który zwykle towarzyszy tym pierwiastkom. Bez wątpienia powstają w ustrojach luźne związki między solami mineralnymi a białkiem; niepodobna otrzymać białka bez pewnej zawartości soli. Ale większość tych pierwiastków krąży w przyrodzie żywej w stanie jonowym, tworząc jako roztwór wodny bądźto „środowisko wewnętrzne“, w którym żyją komórki, bądź też środowisko substancji żywej w komórce.

W świecie zwierzęcym przypadają sodowi i potasowi role zupełnie różne. Chlorek sodowy jest głównym — co do ilości cząsteczek — składnikiem stałym środowiska wewnętrznego ustrojów zwierzęcych, więc roztworu wodnego, w którym żyje substancja żywa. Natomiast sole potasowe (głównie fosforany) znajdują się w obrębie komórek, w substancji żywej samej: tak w mięśniach, w krwinkach czerwonych. Szczególna rola tego pierwiastku pozostaje w związku z jego promieniotwórczością; potas jest jedynym pierwiastkiem promieniotwórczym pomiędzy składowymi ustrojów. W płynach, podtrzymujących np. czynność sercową, musi być obecny potas; ale można go zastąpić przez inne pierwiastki promieniotwórcze (*Zwaaardemaker*). Wapń ma największą zdolność tworzenia związków w substancji żywej; o osobliwym znaczeniu tego pierwiastka będzie jeszcze mowa. Magnez odgrywa jako składnik chlorofilu szczególną rolę w ustrojach roślin zielonych; znajduje się w płynach ustroju zwierzęcego, a ponadto tworzy wspólnie z wapniem wielkie masy tkanki kostnej. Kręgowce wydalają potasowce i chlorki w moczu, wapń i kwas fosforowy częściowo w moczu, częściowo przez kishkę grubą, z kałem.

Fluor spotykamy w tkance kostnej; brom w roślinach i zwierzętach morskich; purpura, wydzielina ślimaków morskich *Murex brandaris*, jest związkiem bromowym indyga. Jod jest rozpowszechniony w roślinach i zwierzętach morskich, które dawniej były źródłem technicznym preparatów jodowych, ponadto jest

stałym składnikiem tkanki gruczołu tarczycowego kręgowców; jako taki musi być uważany za składnik niezbędny. Arsen znajduje się podobno we wszystkich tkankach ludzkich, zwłaszcza we włosach, ale w ilościach niezmiernie drobnych.

Krzem znajduje się w znacznych ilościach w roślinach, szczególnie w trawistych i w skrzypach, ale nie jest niezbędny. Znalezione go ponadto w wełnie, włosach ludzkich, kościach. Glin spotykamy również w popiołach roślinnych*), ale w ilościach bardzo małych, mimo niezmiernego rozpowszechnienia w przyrodzie martwej; także w płaszczach ascydji znaleziono ten pierwiastek. Lit, tytan, rubid znalezione w ilościach nikłych w popiołach roślinnych. Niewiadomo, czy te pierwiastki są istotnymi składnikami — choć w minimalnych ilościach — substancji żywej lub jej przetworów, czy też tylko zawleczone przypadkowo z pochloneciemi płynami i przypadkowo osadzone w obrębie tkanek.

Rozpatrzyliśmy pierwiastki, z których składają się ustroje: w wynikach analiz jakościowych mogliśmy uwzględnić także porządek ilościowy, w którym poszczególne pierwiastki występują. Szczegółowe dane będą podane w rozdziałach, traktujących o poszczególnych tkankach; w tem miejscu podamy niektóre dane i prawa ogólne, które posłużą do orientacji w stosunku składu ustrojów, ich tkanek i komórek do składu otoczenia.

Porównując skład ustrojów ze składem środowiska, z którego czerpią materię odżywną, stwierdzamy, że skład ustrojów jest w ciasnych granicach stały i niezależny od składu środowiska. Jeżeli tylko potrzebne pierwiastki są zawarte w pokarmie ustroju, to ustrój samorzutnie przyswaja je w takich ilościach, jakie są wymagane przez rodzaj, wiek, stan danego ustroju. To samo odnosi się do każdej tkanki i komórki. Wielkiej różnorodności morfologicznej ustrojów, ich tkanek i komórek odpowiada większa różnorodność chemiczna; nie zawsze bowiem uwydatniają się różnice chemiczne w cechach morfologicznych, ale różnicom morfologicznym odpowiadają **zawsze** różnice chemiczne.

Weźmy jako prosty przykład analizę popiołów rzęsy wodnej (*Lemna trisulca*) i składników mineralnych wody, w której rosła. W 100 częściach popiołu zawiera

Tablica 1.

	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	SiO ₂	Cl
Woda	4.28	5.64	32.4	9.65	0.657	1.49	4.3	4.23	7.99
Rzęsa	15.2	3.02	15.5	3.98	6.7	4.96	3.1	16.05	5.55

(E. Wolf.)

Widać stąd, jak roślina gromadzi pierwiastki K, Fe, P, Si, odtrąca Ca, Mg a pobiera w stosunkowo niezbyt różnym od środowiska stężeniu pierwiastki Na, Cl S. Pouczające jest także zestawienie analiz popiołów jemiół i drzew, na których wyrosły: jemióły wyrosłe na topoli, na akacji i na sośnie różnią się w swym składzie między sobą, ale zawsze zawierają więcej K i P, a mniej Ca, niż ich żywiciela.

Podamy jeszcze zestawienie analiz popiołów niektórych tkanek roślinnych i zwierzęcych, ażeby uzmysłowić różnice, jakie między nimi zachodzą.

*) Ogrodnicy zmieniają sztucznie barwę różową kwiatów *Hydrangea hortensis*, zwane pospolicie hortenzją, na niebieską: osiąga się to przez dodatek do ziemi soli glinowych lub żelazowych.

W stu częściach popiołu zawierają części:

Tablica 2.

	Zawartość popiołu %	K	Na	Ca	Mg	Fe	P	S	SiO ₂	Cl
Liście tytoniowe	17·16	24	2·38	25·7	4·44	1·36	2·04	2·43	5·77	6·71
Bulwy kartoflane	3·79	50·4	2·17	1·88	2·97	0·77	7·37	2·61	2·04	3·46
Szpinak	16·48	13·75	26·1	9·2	3·79	2·34	4·48	2·75	4·52	6·20
Kora dębowa (150 lat)	7·20	3·62	0·25	66·4	0·72	0·2	0·17	0·108	0·55	—
Buk	6·86	20·8	1·45	25	6·58	0·75	4·2	1·29	2·69	3·78
Migdały	4·9	23·3	0·17	6·3	10·65	0·38	19·1	0·148	—	—
Koniczyna włoska	9·87	27·8	9·73	9·1	3·94	4·12	2·02	5·8	4·50	—
Pszenica (ziarna)	2·14	25·3	1·29	2·02	7·22	0·357	21·4	0·53	1·46	0·47
Chrzan (korzeń)	8·47	32·3	1·56	7·2	2·21	1·05	4·54	9·9	7·20	1·36
Skrzyp	26·75	6·66	0·47	5·98	1·09	0·99	0·6	1·13	70·64	5·59
Jęczmień (okwitły)	6·47	21·1	0·56	4·12	1·83	0·29	4·5	1·18	49·83	3·77
Selery (korzeń)	11·04	36	—	9·39	3·5	0·99	5·6	2·23	3·85	15·87

Zawartości największe są oznaczone tłustszym drukiem.

Osobliwość i niezmiennosc składu uwydatnia się tem jaskrawiej, im czystsze, odrębniejsze analizujemy tkanki. Weźmy z materiałów zwierzęcych mięśnie i krwinki czerwone: żyją one, rzecz można, w płynie tkankowym, który składem swym mineralnym odpowiada surowicy krwi. W popiołach wypada przeciętnie na 100 części sodu części

	Na	Ca	K	Mg
W surowicy krwi:	100	2·58	6·7	0·8
„ mięśniach człowieka:	100	9·3	400	26·4
„ „ psa:	100	7·26	354	25·1
„ „ królika:	100	40·0	870	60·5
„ „ szczupaka:	100	145·0	1415	105·0

(Macallum)

Surowica zawiera na 1000 części:

Tablica 3.

u		Wołu	Owcy	Kozy	Konia	Świni	Królika	Psa	Kota
c z ę ś c i	Na ₂ O	4·31	4·30	4·32	4·34	4·25	4·42	4·26	4·39
	K ₂ O	0·255	0·256	0·246	0·263	0·270	0·259	0·226	0·262
	Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—
	Cl	3·69	3·71	3·69	3·72	3·627	3·88	4·02	4·17
	H ₃ PO ₄	0·084	0·073	0·070	0·071	0·0524	0·064	0·080	0·071

Krwinki zawierają na 1000 części:

Tablica 4.

u		Wołu	Owcy	Kozy	Konia	Świni	Królika	Psa	Kota
c z ę ś c i	Na ₂ O	2·23	2·135	2·174	—	—	—	2·821	2·705
	K ₂ O	0·72	0·74	0·679	4·935	4·957	5·229	0·289	0·258
	Fe ₂ O ₃	1·671	1·60	1·575	1·563	1·599	1·652	1·573	1·599
	Cl	1·813	1·651	1·480	1·949	1·475	1·236	1·352	1·048
	H ₃ PO ₄	0·35	0·455	0·279	1·458	1·653	1·733	1·298	1·186

(Abderhalden.)

Te przykłady uzmysławiają, z dostateczną jasnością, w jakim stopniu skład elementarny komórek i wytworów komórkowych jest różny od środowiska i jak jest swoisty dla danego rodzaju komórek. Skład mineralny surowicy jest niemal jednakowy, natomiast krwinki czerwone i mięśnie nie tylko różnią się ogromnie składem swym od składu surowicy, ale różnią się ogromnie między sobą; wystarczy uwzględnić zawartość sodu i potasu. Można całokształt naszych doświadczeń w tej materji ująć w twierdzenie:

Skład chemiczny każdego rodzaju substancji żywej jest stałym, a co za tem idzie, skład komórki, tkanki, narządu, ustroju; skład mieszaniny odżywej nie wpływa na skład substancji żywej i jej struktur pomocniczych, z wyjątkiem składu substancji zapasowych. Brak jednego składnika odżywnego nie wywołuje zubożenia tkanek pod względem tego składnika, lecz zanik tkanek, zanik przy prawie niezmiennym składzie. Wzrost wymaga przyswajania wszystkich istotnych substancji

odżywnych w tym samym stosunku, w którym zawierają je tkanki, brak częściowy powoduje równomierny zanik substancji żywej, przyczem możliwe jest — w ustrojach zwierzęcych — podtrzymywanie życia jednych tkanek kosztem zaniku innych.

Ze stałości składu tkanek wynika logicznie pewna zasada, która w rozważaniach fizjologicznych większą jeszcze winna odgrywać rolę, niż odgrywa dziś, kiedy pracuje nią głównie fizjologia roślin. Jest to tak zwana zasada minimum fizjologicznego składników odżywnych.

Dajmy na to, że roślina, albo ustrój zwierzęcy rosnący, osiąga swój najbujniejszy wzrost, jeżeli przy danych warunkach klimatycznych (temperatury, naświetlenia, nawodnienia) składniki istotne są dostępne w ilościach co najmniej n, m, p, . . . r, s, t. . . Zasada o minimum*) orzeka, że jeżeli te składniki są dane w ilościach mniejszych, wtedy intensywność wzrostu pozostaje w stosunku do ilości użytecznej tego składnika odżywczego, którego dawka stanowi najmniejszy ułamek tej ilości, która jest potrzebną dla maksymalnego wzrostu.

Weźmy jako przykład jęczmień, rosnący w pożywce mineralnej; pożywka zawiera wszystkie składniki odżywcze, oprócz azotu. Jeżeli podamy azot (jako $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), to zbiory okażą się w pewnych granicach proporcjonalnymi do dawki azotu; wobec większych dawek proporcjonalność ta ustaje, gdyż wzrost jest ograniczony przez sprawność przyswajania tkanek.

Dawka azotu mg	0	56	112	168	280	420
Substancja sucha rośliny g	0.742	4.856	10.803	17.53	21.29	28.73
W substancji suchej ziarno stanowi %	11.9	37.9	35	42.6	38.6	43.4

(Hellriegel i Willfahrt.)

Jeżeli brak w roli potasu, wtedy zwiększenie dawki azotu pozostanie bez skutku; tablica wykazuje zbiór buraków (w funtach angielskich na akr) w zależności od nawozu azotowego i potasowego:

Dawka azotu na akr**)	0	86 funtów ang. azotu	189 funtów ang. azotu	wydaje
w braku potasu	11970	14680	18620	funtów buraków;
wobec dostatecznej ilości potasu	11840	40120	65670	funtów buraków z akru

(Russel.)

Podobnie ma się rzecz także z udziałem fosforu. W rolnictwie staramy się nawozić rolę tak, ażeby azot, fosfor, potas i wapń były w ilości dostatecznej, ażeby ich brak nie ograniczał wzrostu rośliny, a osobliwie jej nasienia lub bulw***).

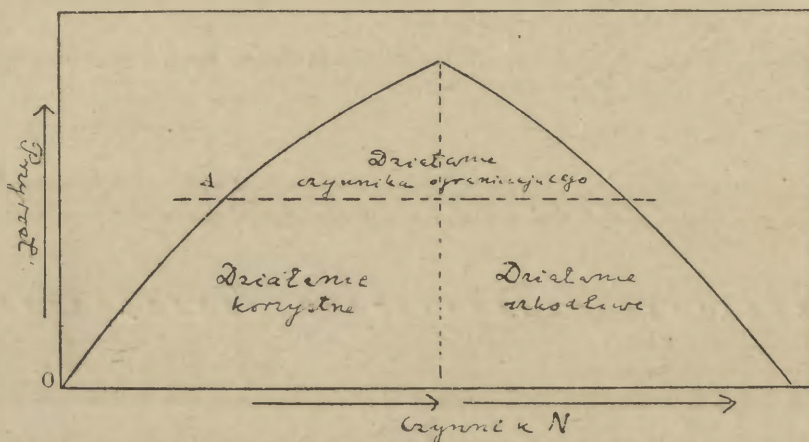
*) Zwykle wyrażana w nieściślejszej formie: zbiory zależą od tej substancji odżywczej, która jest dostarczana w najmniejszej ilości.

***) 1 akr = 4046.7 m² (więc około morgi).

****) W okresie wojny światowej marne żniwa były spowodowane na całym świecie przez brak nawozów azotowych, ponadto brak fosforanów w mocarstwach centralnych i ich okupacjach, zaś brak potasu u koalicji.

Dla ustrojów zwierzęcych obowiązuje ta sama zasada. Brak pewnych składników w pokarmie hamuje również wzrost, albo powoduje zanik; ale tymi składnikami są nie tylko proste sole, lecz także związki złożone. Ustrój człowieka musi otrzymać pewne minimum azotu obowiązkowo w postaci białka, a nie bezużytecznych azotanów lub soli amonowych; jeżeli go nie otrzymuje w tej właśnie formie, to tkanki nie rosną i zanikają. Białko musi zawierać minimum pewnych aminokwasów (tryptofanu, tyrozyny, cystyny, lizyny); jeśli ich nie zawiera, to cały nadmiar pokarmu budulcowego jest bezużyteczny. Co do wapnia, żelaza, fosforu, chloru, sodu i wody, to prawa są niemal zupełnie podobne dla zwierząt i dla roślin*).

Wpływ poszczególnych składników na wzrost, względnie na przemianę materji roślin i zwierząt można ująć w inną jeszcze formę, ogólniejszą zarazem i ściślejszą. Weźmy pod uwagę wzrost rośliny: zależy od temperatury, nawodnienia, nasświetlenia, od dostępnej ilości substancji odżywczej, więc CO_2 , O_2 , K, P, S, Na, Ca, Fe, Mg, Cl, wreszcie od sprawności ustroju w przyswajaniu tych skła-



Ryc. 2.

dników. Każdy z czynników może działać jako czynnik dodatni: podniesienie temperatury, zwiększenie nawodnienia, nasświetlenia, dopływu materji odżywczej, przyrost substancji żywej; każda z tych zmian działa podług prawa sobie właściwego dodatnio na wzrost, wzgl. na przemianę materji i energii. Ale z przyrostem czynnika dodatniego dochodzimy zawsze do punktu, w którym korzystne działanie ustaje; zbytne podniesienie ciepłoty, natężenia światła, stężenia substancji odżywczej może stać się czynnikiem szkodliwym. Stąd działanie każdego czynnika dodatniego na poszczególną sprawę przemiany lub przyswajania można przedstawić schematycznie w postaci przebiegu krzywej w rycinie 2.

Tak np. przyrost stężenia (ciśnienia częściowego) CO_2 w atmosferze działa w pewnych granicach dodatnio na przyswajanie węgla przez liście. Uwydatnia to tablica:

*) Dobry obornik zawiera na 100 kg: 0,35 kg H_3PO_4 , 0,5 kg K_2O , 0,5 kg N, 0,7 kg CaO. Sztuczny nawóz, służący zwłaszcza do hodowli roślin w doniczkach, składa się z 15 kg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 15 kg KNO_3 , 5 kg „soli potasowych”, 25 kg saletry chilijskiej (NaNO_3), 40 kg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i zawiera na 100 kg 8,5 kg K_2O , 6,5 kg P_2O_5 i 15 kg N. Podlewa się ziemię jednorazowo roztworem, zawierającym 0,1% tej mieszanki (Wagner). Do hodowania roślin w kulturach wodnych służy roztwór Knopa, zawierający na 1000 g wody: 1 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 0,25 g SO_4 , 0,25 g KH_2PO_4 , 0,12 g KCl i nieco fosforanu żelazowego.

Jeżeli 10000 litrów powietrza zawiera litrów CO ₂ :	2.22	14.82	2.25	9.95
Wtedy m ² liści pochłania na godzinę cm ³ CO ₂ :	248.2	1802.8	309	1639

(Brown i Escombe.)

A zatem zwiększenie ciśnienia częściowego CO₂ z 1 na 6.6 zwiększyło przyswajanie w stosunku 1:7.2; w drugim wypadku zwiększenie ciśnienia w stosunku 1:4.4 zwiększyło przyswajanie w stosunku 1:5.3. Mamy tu przykład działania czynnika dodatniego na jedną funkcję, mianowicie przyswajanie węgla.

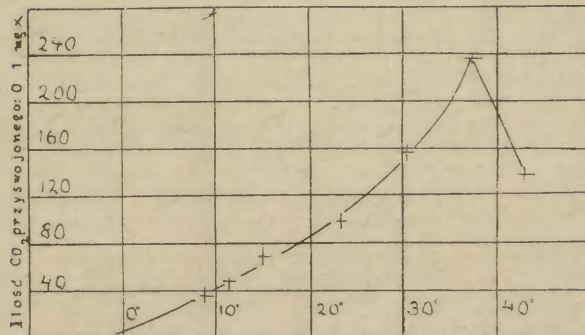
Weźmy działanie podwyższenia temperatury:

W temperaturze	-6°	+8.8°	+11.4°	+15°	+23.7°	+37.5°	+40.5°
Pryswaja 50 cm ² liści wawrzynowych na godzinę g CO ₂	0.0002	0.0038	0.0048	0.0070	0.0102	0.0238	0.0149

(Mathaei.)

Widzimy tu wyraźnie, jak czynnik dodatni, podwyższenie temperatury, zamienił się po przekroczeniu maksimum działania korzystnego na czynnik szkodliwy. (Ryc. 3.)

Ale wobec ustrojów w całości uważanych działanie poszczególnych czynników przedstawia się odmiennie, niż ich działanie na sprawy poszczególne. Ponieważ przemiana materji polega na zespoleniu bardzo licznych spraw chemicznych i fizyczno-chemicznych, przeto działanie dodatnie poszczególnego czynnika zaznaczy się na przyroście, przemianie materji i energii tylko o tyle, o ile będzie mu dotrzymywało



Ryc. 3.

kroku działaniu czynników innych. Dajmy na to, że uważany ustrój, np. roślina, rośnie w pożywece, zawierającej wystarczającą dla średniego wzrostu ilość azotu, a nadmiar fosforu; ilość potasu zwiększamy stopniowo, począwszy od zera. Ilość substancji roślinnej będzie wzrastała proporcjonalnie do podanej ilości potasu, ale od pewnej dawki począwszy ilość azotu okaże się niewystarczającą: przebieg krzywej przyrostu zmieni się i zacznie biec równolegle do osi odciętych, mimo wzrostu czynnika korzystnego. W uważanym przykładzie ilość potasu była czynnikiem ograniczającym przyrost w przebiegu krzywej od 0 do A, ale począwszy od A czynnikiem ograniczającym stał się azot. (Ob. schemat ryc. 2.)

Inny prosty przykład: liście wawrzynowe przyswajały przy słabym naswietleniu CO₂; szybkość przyswajania wzrasta z podwyższeniem temperatury, ale już po osiągnięciu temperatury znacznie niższej, niż w podanym poprzednio przykładzie,

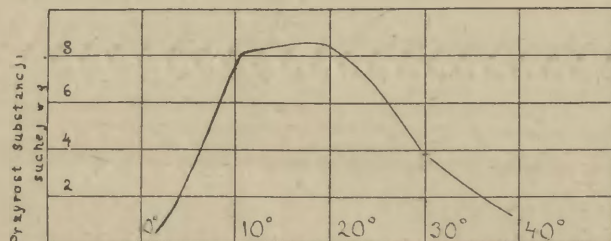
przyrost ten ustaje. Naświetlenie było zbyt słabe dla szybkości przyswajania, jaką liście mogły być w tej temperaturze osiągnąć; wzmocnienie światła wywoływało tedy nowy przyrost. Natężenie światła było w tym przypadku czynnikiem ograniczającym przyswajanie.

Każdy z czynników korzystnych i szkodliwych dla poszczególnych spraw może wchodzić w grę jako czynnik ograniczający. Stąd zależność spraw życiowych, jak wzrostu, przemiany materji lub energii od poszczególnych czynników przedstawia się zwykle w postaci krzywej, którą podajemy schematycznie w ryc. 2.

Stąd np. zależność zbiorów jęczmienia od temperatury przedstawia się zgoła odmiennie, niż zależność przyswojonego CO_2 od tegoż czynnika; podług Białoblockiego powstaje

w temperaturze	0	10°	20°	30°	40°
ilość substancji suchej w gramach	0	7.64	8.22	3.85	0.93;

niema zatem prawie wcale przyrostu między 10° a 20°, gdy intensywność asymilacji wzrasta w trójnasób. Czynnikiem ograniczającym wzrost między 10° a 20° nie jest intensywność przyswajania CO_2 , lecz widocznie czynniki inne, zapewne zależne od przyswajania substancyj odżywnych mineralnych. (Ryc. 4.)



Ryc. 4.

Przebieg procesów życiowych zależy od bardzo złożonej gry czynników korzystnych i szkodliwych, z których każdy może być czynnikiem ograniczającym. Jeżeli wszystkie czynniki korzystne współdziałają maksymalnie, a działanie czynników szkodliwych jest ograniczone do minimum, wtedy czynnikiem ograniczającym

spraw życiowych jest sprawność substancji żywej, zależna już tylko od temperatury.

Nie mamy tu do czynienia z prawem biologicznym, lecz z logiczną zasadą, odnoszącą się do wszelkich układów, które zależą od wielu rozmaitych czynników. Nie zwracalibyśmy na nie uwagi z takim naciskiem, gdyby fizjologia zwierzęca nie była pełna ciężkich błędów, polegających na niedostatecznym uwzględnieniu czynników ograniczających. Jeżeli badamy dane zjawisko w zależności od danego czynnika, to musimy zawsze zadać sobie pytanie, czy istotnie ten czynnik, który zmieniamy, opanowuje w danych warunkach przebieg zjawiska, i czy nie wchodzi tu w grę inne czynniki ograniczające. Zwłaszcza początkujący i niedoświadczeni badacze popełniają błędy w obmyślaniu doświadczeń i przewidywaniu zjawisk, ale były błędy i przeoczenia, wynikające z niedostatecznego uwzględnienia tej zasady, a które ciągnęły się przez prace wybitnych fizjologów. Badacz dodaje np. do miazgi mięsnej cukru lub glikogenu i oczekuje zwiększenia ilości wytworzonego kwasu mlecznego; nie znajduje zwiększenia; wnioskując, że kwas mleczny nie powstaje wcale z cukru, lecz z białka. Tymczasem czynnikiem, ograniczającym ilość kwasu mlecznego w miazdze, nie jest wcale stężenie cukru, lecz pewien czynnik szkodliwy, mianowicie ilość kwasu już wytworzonego. Cała fizjologia mięśni izolowanych była do niedawna oparta na doświadczeniach, w których czynnikiem ograniczającym procesy chemiczne i przemianę energii był brak tlenu. Zamierzenia lecznicze, jak podawanie wielkich ilości żelaza przeciw bezkrwistości, wapnia przeciw krzywicy, fosforanów przeciw chorobom

nerwowym, często polegają na niezrozumieniu, że nie brak tych substancyj jest czynnikiem ograniczającym sprawność danych tkanek, lecz że jest nim uwarunkowana przez inne czynniki niezdolność przyswajania.

Te ogólne uwagi niechaj służyć jako zakończenie rozdziału, w którym rozpatrywalimy stosunki chemiczne ustrojów do otoczenia martwego. Przejdziemy do rozważenia poszczególnych składników ustrojów.

ROZDZIAŁ II.

Woda i roztwory.

Ἄριστον μὲν ὕδωρ, . . .

Pindar 1. Olympionika, w. 1

Najpierwszą wodą istotą . . .

A. Mickiewicza tłumaczenie tejże ody.

Doniosły udział wody w kształtowaniu powierzchni ziemi i rozwoju życia poznano już w zamierzchłych czasach: zarówno poeci jak i filozofowie starożytni zdawali sobie sprawę z jej wpływu. W miarę rozwoju nauki poznawano coraz wyraźniej, jak wielki jest udział wody w tych zjawiskach chemicznych i fizycznych, któremi zajmuje się chemia i fizyka, mineralogja i geologja, meteorologja i geografja fizyczna i wszystkie gałęzie nauk biologicznych. Zrozumiano poczęści, w jaki sposób funkcje wody zależą od osobliwych jej własności; w kursach elementarnych nauk przyrodniczych często napotykamy na pouczające rozważania, np. na temat: „jakie skutki wynikłyby dla życia w wodach, albo dla kształtowania się powierzchni ziemi, gdyby woda kurczyła się przy zamarzaniu, jak większość innych płynów, a nie miała osobliwej właściwości rozszerzania się“.

Woda posiada cały szereg własności szczególnych; słusznie zauważa Bayliss, że, „gdyby woda była ciałem niepowszedniem, jak np. alkohol amilowy albo toluol, to niewątpliwie uważano by ją za płyn obdarzony własnościami najcudowniejszemi“.

Woda jest pod względem ilościowym główną częścią składową ustrojów. Życie powstało w środowisku wodnym i dziś jeszcze trwa najżywiej w środowiskach wodnych, zaś te ustroje, które opuściły środowisko wodne zewnętrzne, zachowały w sobie prawie niezmienione środowisko wodne wewnętrzne i wyrobiły różnorodne urządzenia, ażeby je zachowywać; chemicznie czynne komórki i tkanki żyją w roztworze wodnym.

Woda jest nie tylko pod względem ilościowym głównym składnikiem zarodki, ale nadała zarazem protoplazmie swoje własności i wchodzi we wszystkie reakcje, któremi się zajmuje chemia fizjologiczna. Cała nasza nauka będzie nauką o roztworach wodnych, o zawiesinach wodnych, o nasiąkniętych wodą galaretach, o reakcjach, odbywających się w roztworach wodnych; większość reakcyj, któremi będziemy się zajmować, polegać będzie li tylko na wymianie wody między cząsteczkami związków organicznych.

Dlatego musimy wodzie przyznać poczesne miejsce pomiędzy ciałami, któremi zajmuje się chemia fizjologiczna.

Powtórzmy przeto to, co czytelnik winien wiedzieć z kursów elementarnych o własnościach wody; potem zajmniemy się ogólnymi własnościami roztworów, a w szczególności roztworami wodnymi.

Do tych wiadomości przyjdzie dodać niejedno, co dla chemji fizjologicznej szczególnie doniosłe ma znaczenie.

A. Własności wody.

1. Ciepło właściwe.

Wiadomo, że woda ma większe ciepło właściwe niż wszystkie ciała stałe i niemal wszystkie płyny; z wszystkich cieczy jedynie płynny amoniak ma ciepło właściwe większe niż woda. Jednostką ciepła jest mała kaloria, czyli gram-stopień: ilość ciepła, potrzebna na ogrzanie jednego grama wody od 0° do 1° C.

Wielkie ciepło właściwe wody ma doniosłe znaczenie biologiczne. Jako czynnik ekologiczny: zbiorniki wody, jak morza, stawy, rzeki, zmieniają pod wpływem czynników meteorologicznych swoją ciepłotę stosunkowo nieznacznie; ta stałość umożliwia życie w wodach ustrojom, nieobdarzonym urządzeniami regulującymi temperaturę. Wielkie naczynia, napelnione wodą, służą w pracowniach fizyczno-chemicznych i biologicznych do utrzymania stałej temperatury zanurzonych w nich przyrządów. Wielkie ciepło właściwe wody umożliwia także przenoszenie wielkich ilości ciepła przez prądy morskie i utrzymywanie tą drogą względnie stałej temperatury opłókiwanych przez nie łądów.

Jako czynnik fizjologiczny: woda zawarta w ilości 80% w komórkach nadaje im swoje bardzo wielkie ciepło właściwe, dlatego wahania temperatury, wywołane przez ciepło wyzwalane tam w procesach chemicznych są mniejsze, aniżeli były w każdym innym płynie. Prądy płynu wodnego, krążącego w ustroju, wyrównują skutecznie temperaturę całego ustroju, doprowadzając znaczne ilości ciepła do miejsc ostadzonych, odprowadzając je od miejsc przegrzanych.

2. Ciepło utajone tania i parowania.

Ażeby zamienić gram lodu o ciepłocie 0° na gram wody o tej samej ciepłocie, trzeba doprowadzić 80 gram-stopni: taka ilość ciepła podniosłaby temperaturę 1 g wody z 0° do 80° . Ażeby zamienić jeden gram wody o ciepłocie 100° na jeden gram pary o tej samej temperaturze, trzeba doprowadzić 536 gram-stopni.

Ciepło tania lodu jest większe od ciepła tania jakiegokolwiek ciała, z wyjątkiem amoniaku; ciepło parowania wody jest wogóle największe.

Układ złożony z wody i lodu jest przeto znakomitym termostatem, w którym ciepłota 0° utrzymuje się stale: doprowadzenie lub odprowadzenie ciepła nie zmienia temperatury, lecz jedynie stosunek ilości lodu do ilości wody. Wiadomo, jak na tej podstawie utrzymuje się w zimie ciepłota zamrożonych wód.

Parowanie uprowadza wielkie ilości ciepła, utajone w parze wodnej, i reguluje w ten sposób ciepłotę wód w każdej temperaturze. Jest czynnikiem pierwszorzędnej doniosłości w sprawach regulowania ciepłoty ustrojów ciepłokrwistych: jeżeli ustrój taki otacza środowisko o tej samej temperaturze, co on sam, wtedy ciepło powstałe w nim skutkiem przemiany materji może uchodzić jedynie tylko przez parowanie wody, więc drogą najskuteczniejszą ze wszystkich możliwych.

3. Przewodnictwo cieplne.

Metale przewodzą ciepło bez porównania lepiej, niż ciała niemetaliczne, ale z ciał niemetalicznych woda przewodzi najlepiej. Przewodnictwo cieplne wody wynosi 15.6% przewodnictwa ołowiu; zato przewodnictwo alkoholu etylowego wynosi tylko $3-5\%$ przewodnictwa wody. Stosunkowo doskonałe przewodnictwo cieplne wody umożliwia znowu pewne wyrównywanie się ciepłoty w tkankach i w obrębie komórek, gdzie struktura gąbczasta (gelowa) uniemożliwia wymianę ciepła przez prądy.

4. Rozszerzanie się cieplne wody.

Wiadomo powszechnie, że woda ma największy ciężar właściwy w temperaturze 4° i że poniżej tej ciepłoty się rozszerza; że rozszerza się jeszcze podczas zamarzania. Wiadomo także, jaką rolę ma ta własność w sprawach związanych z zamarzaniem wód. Wody zamarzają w zimie dzięki tej własności na powierzchni, gdzie masy lodu z nadejściem cieplej pory roku najrychlej tają: w głębi wody pozostają ciepłoty od 4° do 0° , regulowane od górnych warstw przez ów wspomniany już doskonały termostat lód-woda. Woda ma pod względem gęstości jedną osobliwość: w żadnym płynie, prócz metalów płynnych, niema tyłu cząsteczek w jednostce objętości, co w wodzie. Litr wody zawiera 55 gram-cząsteczek wody, natomiast litr amoniaku tylko 37, litr benzolu tylko 11·5 cząsteczek. Woda jest zatem płynem najbardziej skupionym: w związku z tem pozostaje zapewne wielką nieściśliwość wody i wysoka stała dielektryczności.

5. Napięcie powierzchniowe.

Woda ma większe napięcie powierzchniowe aniżeli wszystkie inne płyny, oprócz płynnych metalów: wynosi ono 75 dyn. cm. Własność ta i działanie innych związków, obniżające napięcie powierzchniowe wody, będzie obszernie omawiane w innych rozdziałach. Wielkie napięcie powierzchniowe umożliwia płynom wodnym wznoszenie się w naczyniach włoskowatych do większych wysokości, aniżeli by to mógł czynić płyn inny.

6. Przeźroczystość.

Woda pochłania promienie cieplne, a z promieni widzialnych głównie żółte; dlatego w warstwach grubych ma kolor błękitny. Promienie pozafioletkowe przechodzą przez wodę, tracąc tylko niewiele skutkiem pochłaniania.

7. Skład chemiczny wody.

Skład chemiczny wody, wyrażony przez wzór H_2O , i ciężar cząsteczkowy pary wodnej (9 razy większy od cząsteczki wodoru i równy 18), są znane każdemu z początków chemji. Ale istnieją poważne wątpliwości, czy ciężar cząsteczkowy 18 i wzór H_2O odnosi się także do wody płynnej.

Punkt tajania i punkt wrzenia wody nie odpowiada składowi H_2O ; związek $H_2O = 18$ powinien tajać w temperaturze około -150° , a wrzeć w temperaturze około -100° . Jeżeli wyobrazimy sobie, że woda płynna zawiera przeważnie cząsteczki podwójne, odpowiadające wzorowi $(H_2O)_2$, a lód składa się z cząsteczek $(H_2O)_3$, wtedy łatwiej zrozumieć stałe wrzenia i tajania wody: podobnie polimeryzacja aldehydu mrówkowego $H_2C=O$, wrącego w $t = -21^{\circ}$, na trójoksymetylen $(CH_2O)_3$ podnosi punkt tajania do $+61^{\circ}$.

Wyobrazmy sobie, że to, co nazywamy wodą w stanie lodu, wody płynnej i pary wodnej, stanowi układ złożony z trzech rodzajów cząsteczek: H_2O czyli hidrol, $(H_2O)_2$ czyli dwuhidrol, $(H_2O)_3$ czyli trójhidrol. We wzorach tych przyjmujemy tlen czterowartościowy; nowoczesna chemja organiczna przyjmuje czterowartościowość tlenu, rozłożoną na dwie silniejsze i dwie słabsze wartościowości.

Z tych trzech rodzajów cząsteczek składa się woda; przytem H_2O , to główny składnik pary wodnej; $(H_2O)_2$ to właściwy składnik wody ciekłej; $(H_2O)_3$ to lód. Wszystkie trzy składniki pozostają ze sobą w równowadze chemicznej.

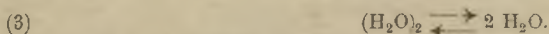
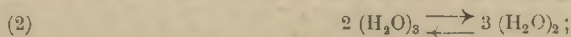
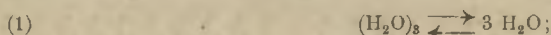
Musimy przy tej sposobności objaśnić pojęcie równowagi chemicznej, z którym będziemy się niemal ciągle spotykali. Rozróżniamy praktycznie dwa rodzaje reakcji: reakcje przebiegające zupełnie i reakcje przebiegające niezupełnie. Przy-

Jeżeli usuniemy przez zobojętnienie (z pomocą wapna) część kwasu z mieszaniny estru, kwasu, alkoholu i wody, pozostających w równowadze chemicznej, to zmniejszymy wartość mianownika w równaniu (4); wtedy pewna ilość estru musi się rozpaść, ażeby stosunek iloczynów stężeń wrócił do wartości K.

Należy zwrócić jeszcze uwagę na to, że różnicę między reakcjami odwracalnemi a nieodwracalnemi należy uważać za różnicę tylko ilościową. Jeżeli nawet reakcja przebiega tak zupełnie, że w produktach nie można wykryć śladów tych substancyj, które stały po stronie lewej równania, to jednak mamy prawo uważać tę reakcję za odwracalną, przypisać jej stałą K bardzo wielką, a iloczyn stężeń tych substancyj, które znikły, uważać za bardzo mały, ale nie nieskończenie mały. Często wykrycie tych drobnych ilości jest tylko kwestją ulepszenia metod analitycznych; często wystarcza zbadać równowagę reakcji pozornie zupełnej przy temperaturze wyższej, ażeby wykryć jej przebieg w kierunku odwrotnym; stała reakcji $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, niezmiernie wielka w temperaturze pokojowej, zmniejsza się i daje się mierzyć w temperaturach wysokich.

Pojęciem równowagi chemicznej i „stałej“ czyli „współczynnika równowagi chemicznej“ — tak określamy stałą K — będziemy często operowali; czytelnik zechce ze względu na zrozumienie innych wywodów obznajomić się z temi pojęciami i zastanowić się nad nimi.

Wracamy do wody. Wspominaliśmy, że H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_2$ i $(\text{H}_2\text{O})_3$ pozostają ze sobą w równowadze chemicznej; wyrażamy to przez równania:



Dla równowagi mamy:

$$(1a) \quad \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3}{[(\text{H}_2\text{O})_3]} = k_1; \quad (2a) \quad \frac{[(\text{H}_2\text{O})_2]^3}{[(\text{H}_2\text{O})_3]^2} = k_2; \quad (3a) \quad \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[(\text{H}_2\text{O})_2]} = k_3.$$

Równanie (1) odpowiada parowaniu lodu, (2) tajananiu lodu, (3) parowaniu wody, względnie procesom odwrotnym.

Z prawa działania mas wynika, że w danej temperaturze stosunek cząsteczek $(\text{H}_2\text{O})_3$, $(\text{H}_2\text{O})_2$ i (H_2O) musi być w wodzie płynnej stałym. W temperaturach niskich wzrasta ilość rozpuszczonych w $(\text{H}_2\text{O})_2$ cząsteczek lodu $(\text{H}_2\text{O})_3$, aż wreszcie z przesyconego roztworu krystalizuje się lód; na podstawie prawa równowagi chemicznej powstają znowu (podług równania (2)) cząsteczki trójhydrołu — lodu i t. d., dopóki cała woda płynna (dwohydrołu) nie zamieni się na lód. Analogicznie ma się rzecz z przemianami, wyrażonemi w równaniach (1) i (3), więc z parowaniem lodu i wody.

Podana tu teoria wyjaśnia wiele osobliwych własności wody. Tak np. można już łatwo zrozumieć zachowanie się gęstości wody w niskich temperaturach. Lód (trójhydrołu) ma ciężar właściwy niższy niż dwohydrołu; z obniżaniem się temperatury wody płynnej wzrasta ciężar właściwy dwohydrołu, jak wszystkich ciał, ale równocześnie równowaga chemiczna przesuną się na korzyść trójhydrołu, powstaje coraz więcej cząsteczek lodu, gatunkowo lżejszego. Poniżej temperatury 4° obniżenie ciężaru właściwego, które jest skutkiem powstawania lodu, zaczyna górować nad wzrostem ciężaru właściwego, który jest skutkiem ochłodzenia; stąd wynika obniżenie gęstości całego układu.

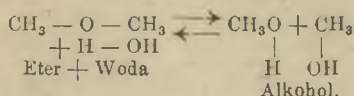
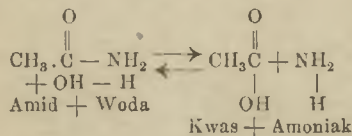
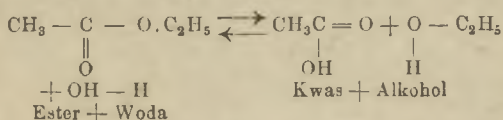
Nagły przyrost lepkości wody w bliskości punktu zamarzania daje się również łatwo wytłumaczyć przez nagromadzenie się wielkich cząsteczek rozpuszczonego lodu w rozpuszczalniku (dwohydrołu).

8. Udział wody w reakcjach chemicznych.

Woda bierze udział we wszystkich reakcjach chemicznych, także i tam, gdzie to ze zwykłych pobieżnych równań reakcji bynajmniej nie wynika. Ilekroć starano się reakcję przeprowadzić nawet w temperaturach bardzo wysokich, ale przy zupełnym wykluczeniu wody, tylekroć okazywało się, że najprostsze i najpowszechniejsze reakcje zawodziły.

Tak np. zupełnie suchy tlenek azotu nie łączy się ze suchym tlenem; osuszony tlenek węgla $C=O$ nie zapala się w suchym tlenie; tak samo nie pali się dwucyjan $N\equiv C-C\equiv N$ w tlenie; amoniak nie łączy się z chlorowodorem, ani też sucha para salmiaku NH_4Cl nie dysocjuje się na chlorowódor i amoniak; bardzo suchy węgiel wapniowy nie rozpada się w wysokich temperaturach na tlenek wapnia i dwutlenek węgla.

W chemii fizjologicznej mamy do czynienia wyłącznie z reakcjami w roztworach wodnych i to z reakcjami, w których woda bierze udział. Bardzo wielką część reakcyj i przemian, jakim ulegają związki organiczne w ustrojach, będziemy mogli sprowadzić do rozszczepienia przez wodę (hydrolizy) i do odszczepiania wody, czyli ubezwodnienia; rozszczepieniu przez wodę odpowiada w przykładzie rozważanym powyżej zmydlenie estru. Cząsteczka estru, amidu kwasowego, eteru, acetalu i t. p. reaguje przytem z cząsteczką wody tak, że woda znika, a jej składniki, rodnik wodorotlenowy i wodór wchodzą w skład nowopowstałych dwóch cząsteczek kwasu i alkoholu, amoniaku, alkoholów, aldehydu, np.:



Odwróceniem tych reakcyj jest odwodnienie, więc zespolenie w jedną dwóch cząsteczek, zawierających wodorotlen i wodór, z wydzieleniem przytem cząsteczki wody.

Dowiemy się w dalszym ciągu, jakie czynniki przyspieszają przebieg tych reakcyj; przebiegają one bardzo powoli w wodzie czystej i w temperaturze niskiej, w której ustroje żyją. Powinowactwo u tych reakcyj jest bardzo niewielkie, energia (ciepło), wyzwalająca się np. przy nawodnieniu estrów, albo związana przy odwodnieniu alkoholu i kwasu, ma wartość znikomą. Dlatego przebieg tych reakcyj, wiedzionych przez powinowactwo bardzo słabe, jest określone w układach nieżywych przez masy czynne ciał reagujących, podług znanego nam już prawa działania mas. W roztworach wodnych, gdzie 1 l wody zawiera 55 gram-cząsteczek wody, stężenie cząsteczkowe wody góruje zawsze potężnie nad stężeniem cząsteczkowem ciał rozpuszczonych.

Dlatego w reakcjach odwracalnych, polegających na przyłączeniu, względnie odszczepieniu wody, a odbywających się w roztworze wodnym, równowaga chemiczna jest przesuniętą prawie zawsze na korzyść układu,

powstającego przez nawodnienie. W komórkach żywych masa czynna wody, stanowiącej 80% protoplazmy, góruje nad wszystkimi innymi rodzajami cząsteczek; pomimo to utrzymują się w komórkach układy odwodnione, a ulegają nawodnieniu tylko w miarę zapotrzebowania w przemianie materji. Jakie czynniki, jakie siły tu działają, o tem nie mamy wyobrażenia; wiemy tylko, że są one związane z procesami chemicznymi życia, z przemianą materji.

Tak np. przez odwodnienie cukru gronowego powstaje skrobja, przez nawodnienie skrobji cukier. Skrobja utrzymuje się w bulwie ziemniaczanej żywej, oddychającej, a ulega rozkładowi w miarę zapotrzebowania przemiany materji w tkance. Jeżeli obniżyć natężenie przemiany materji w ziemniaku przez ochłodzenie poniżej 6°, albo jeżeli zniszczyć jego strukturę żywą przez zamrożenie i odtajanie, to skrobja ulegnie przemianie na cukier: ziemniak „zucukrzeje“.

9. Woda jako rozpuszczalnik.

Woda ma jako rozpuszczalnik własności zupełnie wyjątkowe: niema płynu, któryby rozpuszczał podobnie liczne i różnorodne ciała. Ażeby zrozumieć rolę wody jako rozpuszczalnika, wystarczy uprzytomnić sobie ilość i różnorodność związków, zawartych w wodzie morskiej, gdzie faktycznie nie brak żadnego z pierwiastków: albo przejrzyć podaną poniżej listę ciał, z których składa się mocz, — wodny roztwór tych związków, które ustrój człowieka jako zbyteczną wydała. Mocz zawiera m. i.:

„Mocznik, kwas karbaminowy, kreatyninę, kreatynę, kwas moczowy, ksantynę, guaninę, hipoksantynę, adeninę, alantoinę, kwas szczawiowy, hipurowy, fenaceturowy, będzwinowy, fenolosulfonowy, indoksylosulfonowy, indoksyloglukuronowy, urobilinę, urobilinogen, urochrom, urochromogen, uroerytrynę, uroerozęinę, hematorfirynę, glukozę, laktozę, kwas mleczny, kwas acetoctowy, kwas oksymasłowy, aceton, kwas glukuronowy, kwas homogentyzynowy, glikokol, leucynę, tyrozynę, cystynę, chlorki, bromki, jodki, siarczany, fosforany, sole sodowe, amonowe, potasowe, wapniowe, żelazowe, magnezowe, węglany, białko i peptony, i wiele innych przygodnych składników“ (Henderson).

Te wszystkie związki były składnikami tkanek żywych; w tkankach, komórkach, krwi były zawarte w formie roztworów wodnych. Własnościami takich roztworów zajmujemy się obszerniej.

B. Własności roztworów.

Ogólne cechy roztworów są znane z życia codziennego. Wiemy, że roztwór cukru jest słodki, roztwór soli słony, że roztwory barwników mają przeważnie kolor właściwy tym barwnikom, że roztwory są płynami napozór jednolitemi, na których własności składają się własności ciała rozpuszczonego i rozpuszczalnika. Do takich własności należy (biorąc z grubsza) ciężar gatunkowy, załamywanie światła, barwa; smaku i woni nie możemy tu uwzględnić, gdyż zmysły nasze spostrzegają tu własności wyłącznie u roztworów (na błonie śluzowej). Zdolność lub niezdolność tworzenia roztworu jest własnością każdej pary ciał zosobna; rozróżniamy np. wobec wody ciała mieszające się z nią we wszelkich stosunkach ilościowych (np. alkohol, gliceryna), ciała rozpuszczalne łatwo, trudno, bardzo trudno; roztwory nasycone tych ciał, których rozpuszczalność jest ograniczona, zawierają ściśle określone dla danej temperatury ilości ciała rozpuszczonego i rozpuszczalnika; wreszcie znamy ciała prawie nierozpuszczalne, których jednak wobec wody jest doprawdy bardzo niewiele; wymienimy parafinę, metale szlachetne, kauczuk. O roztworach mówimy tylko wtedy, jeżeli ciało rozpuszczone nie wchodzi wcale w związek

chemiczny z rozpuszczalnikiem, albo jeżeli tworzy z nim związek chemiczny nader luźny, tak, że po odparowaniu lub usunięciu inną drogą rozpuszczalnika, można ciała rozpuszczone odosobnić w tym stanie, w którym znajdowało się przed rozpuszczeniem. Nie znamy dotąd rodzaju sił czy powinowactwa, które sprawiają, że jedne ciała są rozpuszczalne w danym płynie, a inne nie; reguła „*similia similibus solvuntur*” wyraża pewną prawidłowość, mianowicie wzajemną rozpuszczalność ciał pokrewnych.

1. Zjawiska dyfuzji.

Jeżeli nalejemy stężonego roztworu siarczanu miedziowego na dno wysokiego a bardzo wąskiego naczynia cylindrycznego, napełnionego wodą, to otrzymamy niebieską warstwę płynu na dnie, a nad nią czystą i bezbarwną warstwę wody. Jeżeli naczynie stoi we wodzie termostatu i jest otoczone ze wszystkich stron równomierną temperaturą, to nie będzie w niem prądów konwekcyjnych: pomimo to błękitny siarczan miedziowy przenika ku górze, a po upływie miesiący cały płyn będzie stanowił niemal jednolity roztwór siarczanu miedziowego we wodzie.

Zjawisko to nazywamy dyfuzją: pytamy, czy cząsteczki siarczanu rozeszły się po wodzie, czy też woda wsiąknęła do stężonego pierwotnie roztworu?

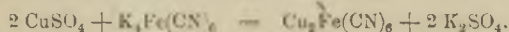
Możemy wykazać, że obydwa procesy odbywają się jednocześnie. Do kieszki z papieru pergaminowego nalewamy stężonego roztworu soli, nie wypełniając jej jednak dopełna; kieszkę zawieszamy we wodzie destylowanej. Po krótkim czasie można się przekonać, że sól przenika z kieszki do wody; a zwiększenie się ilości płynu w kieszce dowodzi, że jednocześnie woda przeniknęła do kieszki. Jeżeli staramy się o to, ażeby ciecz w kieszce i w naczyniu zewnętrznym utrzymać na jednym poziomie, to obustronne przenikanie trwa dopóty, dopóki istnieje różnica stężenia pomiędzy płynami, które rozdziela ścianka kieszki.

Przenikanie wody do roztworu bardziej stężonego nazywamy **endosmozą**: na przenikaniu ciała rozpuszczonego w kierunku przeciwnym polega **egzosmoza**.

Możemy zmierzyć siły, które działają między rozpuszczalnikiem czystym a roztworem i które są w stanie przesuwac masy wody i soli. Niechaj ścianka kieszki składa się z materiału, który przepuszcza wodę do wnętrza kieszki, a nie wypuszcza soli nazewnątrz: wtedy woda przenikająca do wnętrza rozpięra ściany kieszki, wytwarza się ciśnienie, które nazywamy **ciśnieniem osmotycznym**; ciśnienie to oprze się wreszcie dalszemu naporowi wody. Możemy zmierzyć ciśnienie osmotyczne, utrzymujące w równowadze napór wody do roztworu; wielkość jego przedstawia miarę siły, która wodę do tego roztworu przyciąga lub wpedza.

Istnieją błony, które żądane własności w zupełności posiadają: przepuszczają bowiem wodę, nie przepuszczając związków rozpuszczonych. Błony takie nazywamy **błonami w półprzepuszczalnymi**.

Pierwszy opisał je M. Traube w doświadczeniach, które łatwo zapomocą najprostszycy środków powtórzyć. Do roztworu żelazocyjanku potasowego wpuszczamy ostrożnie kroplę stężonego roztworu siarczanu miedziowego; ciała te łączą się i dają nierozpuszczalny żelazocyjanek miedziowy



Kropla siarczanu pokrywa się błonką, złożoną z osadu żelazocyjanku miedziowego; jest ona w błonce zamknięta jak w woreczku i wisi zwykle na rozszerzonej części błonki w warstwy powierzchniowej płynu. Wewnątrz woreczka widzimy niebieski roztwór siarczanu; ani sól nie przenika do roztworu zewnętrznego, ani

żelazocyjanek do wnętrza. Natomiast woda wędruje żywo z bardziej rozcieńczonego żelazocyjanu do wnętrza banieczki: poznajemy to po opadających na dół smugach płynu, zagęszczonego skutkiem ubytku wody. Przytem banieczka wciąż rośnie: woda wnika jąca rozsadza ją, a każda szczelina zamyka się natychmiast przez nową błonę z żelazocyjanu miedziowego.

Błona z żelazocyjanu miedziowego jest nieprzepuszczalną dla siarczanu miedziowego, innych siarczanów, chlorku barowego i wielu innych soli, także dla cukru trzcinowego; jest zupełnie przepuszczalną dla wody, dla chlorku potasowego, cukru gronowego. Traube określił takie błony trafnie jako „sita cząsteczkowe“.

Delikatnych błonek osadowych, pękających pod naciskiem ciśnienia osmotycznego, nie można używać do pomiarów tego ciśnienia. Pfefferowi udało się jednakowoż zużytkować je: wytworzył błonkę osadową w porowatej ścianie komory glinianej palonej, jakiej używa się do ogniw Daniela; napełnił komorę roztworem siarczanu i zanurzył ją w żelazocyjanu. Obydwa płyny spotkały się w porowatej ścianie i tam powstała błona, w półprzepuszczalna a mocna, bo oparta na ściankach por komory. Po wymyciu substancyj, z których błona powstała, otrzymał Pfeffer komorę przepuszczalną dla wody, a nieprzepuszczalną dla cukru trzcinowego; zapomożą tej komory mierzył ciśnienie osmotyczne w roztworach cukru trzcinowego.

Komorę napełniono np. 1% roztworem cukru trzcinowego, zamknięto manometrem rtęciowym i zanurzono we wodzie. Ciśnienie wskazywane przez manometr zaczęło wzrastać; manometr stanął po pewnym czasie na poziomie 53.5 cm; jeżeli komora była napełniona 4% roztworem cukru, to manometr wznosił się do 208.2 cm. Ciśnienie osmotyczne roztworu 1% cukru wynosiło zatem 0.7 atmosfery, dla roztworu 4% wynosiło 2.74 atmosfer: ciśnienie okazało się proporcjonalnem do stężenia roztworu.

Cisnienie zależało w doświadczeniach Pfeffera nie tylko od stężenia roztworu, ale także od temperatury. Zależność ciśnienia od temperatury dla roztworu cukru trzcinowego 1% wyraził I. H. van t'Hoff zapomożą wzoru

$$P = 0.652 \left(1 + \frac{1}{273} t \right),$$

gdzie P oznacza ciśnienie osmotyczne, t temperaturę; dla roztworu n-procentowego mamy

$$P = n \cdot 0.652 \cdot \left(1 + \frac{1}{273} t \right).$$

We wzorze tym spotykamy współczynnik przyrostu ciśnienia z temperaturą równy $\frac{1}{273}$; więc o tej samej wartości, którą ma współczynnik rozszerzalności gazów. Stwierdziliśmy także, że ciśnienie osmotyczne jest proporcjonalne do stężenia ciała rozpuszczonego, więc odwrotnie proporcjonalne do objętości, zajmowanej przez to ciało w roztworze.

Van t'Hoff ustalił dla roztworów następujące prawa:

1. Prawo Boyle-Mariotte'a dla roztworów: W stałej temperaturze ciśnienie osmotyczne roztworu jest proporcjonalne do stężenia roztworu.

2. Prawo Gay-Lussaca dla roztworów: Ciśnienie osmotyczne roztworu wzrasta o $\frac{1}{273}$ swojej wartości, jeżeli stężenie pozostaje niezmienione, a temperatura podniesie się o 1°.

Są to prawa formalnie identyczne z prawami odnoszącymi się do gazów. Pamiętamy wzór, wyrażający zarazem prawo Boyle'a i Gay-Lussaca:

$$P v = P_0 v_0 \left(1 + \frac{1}{273} t \right),$$

czyli

$$(1) \quad p v = \frac{p_0 v_0}{273} (273 + t),$$

gdzie p oznacza ciśnienie, v objętość gazu w temperaturze t° , zaś p_0 i v_0 w temperaturze 0° .

Jeżeli mierzyć temperaturę nie od punktu tania lodu, lecz od punktu leżącego o 273° C niżej, t. zn. wyrażać temperaturę w skali t. zw. absolutnej, wtedy prawo Boyle-Gay-Lussaca przechodzi w formę:

$$(2) \quad p v = \frac{p_0 v_0}{273} T,$$

gdzie T oznacza t. zw. temperaturę bezwzględną.

Obierzmy jako jednostkę masy gazu nie gram albo litr, lecz gram-cząsteczkę, to znaczy ciężar cząsteczkowy danego gazu wyrażony w gramach, np. dla wodoru 2, dla azotu 28, dla tlenu 32.

Gram-cząsteczka każdego gazu zajmuje — wedle prawa Avogadry — przy zachowaniu ciepłoty 0° i ciśnienia 1 atmosfery — jednakową objętość; objętość ta wynosi 22.42 litrów. Jeżeli równanie (2) zastosujemy do gram-cząsteczek gazu, to

$$\frac{p_0 v_0}{273} = \frac{1 \cdot 22.42}{273} = 0.0821 = R.$$

Liczbę $R = 0.0821$ litrów-atmosfer nazwano stałą gazową; stała gazowa ma wymiar pracy, bo $p \cdot v$, to iloczyn z ciśnienia razy objętość, więc $\frac{\text{siła}}{\text{powierzchnia}} \times \text{powierzchnia} \times \text{długość}$, t. j. siła \times długość; a siła \times długość, to praca. A zatem prawo Boyle-Mariotte'a, prawo Gay-Lussaca i prawo Avogadry daje się ująć w prawo:

$$(2 a) \quad p v = RT,$$

które odnosi się do gram-cząsteczki jakiegokolwiek gazu. Dla n gram-cząsteczek mamy tedy

$$(2 b) \quad p v = n \cdot RT = n \cdot 0.0821 \text{ litrów-atmosfer.}$$

Zatem objętość 2 g wodoru, 32 g tlenu, 44 g dwutlenku węgla zajmuje pod ciśnieniem jednej atmosfery, i w temperaturze absolutnej T (t. zn. $273 + t^\circ$ Celsjusza) $0.0821 \cdot T$ litrów, a wywiera w objętości 1 litra ciśnienia $0.0821 \cdot T$ atmosfer.

Jeżeli chcemy określić ilość gazu przez jego objętość normalną v_0 (t. zn. w temperaturze 0° [$T = 273$] i pod ciśnieniem 760 mm), a zmierzylśmy jego objętość pod ciśnieniem n mm rtęci, temperaturze T , i znaleźliśmy objętość v , wtedy

$$v_0 = \frac{n}{760} \cdot \frac{273}{T} \cdot v = 0.3592 \cdot n \cdot \frac{v}{T}.$$

Ciepło właściwe cząsteczkowe gazu (t. j. ilość ciepła, potrzebna na ogrzanie 1 gram-cząsteczki gazu o 1°) jest różne, jeśli ogrzewać gaz przy niezminionej objętości i jeśli ogrzewać przy niezmińcionem ciśnieniu; gaz nie wykonuje pracy w pierwszym wypadku, w drugim wykonuje ją, gdyż rozszerza się przeciw oporowi zewnętrznemu. Ciepło właściwe cząsteczkowe przy niezmińcionem ciśnieniu (C_p) musi być większe, aniżeli przy stałej objętości gazu (C_v): $C_p > C_v$, gdyż C_p składa się ze składowej, która poszła na ogrzanie, i składowej, która poszła na rozszerzenie gazu. A ponieważ dla gram-cząsteczki gazu zmiana objętości (a) przy podniesieniu T o 1° wynosi $\frac{R}{p}$, a praca przytem wykonana $\frac{pR}{p} = R$, t. j. 0.0821 litr-atmosfer; przeto różnica $C_p - C_v$ musi się równać R , wyrażonemu w jednostkach cieplnych, więc jego wartości w litr-atmosferach, podzielonej przez mechaniczny równoważnik ciepła. A zatem

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \frac{1}{426} \cdot R \\ &= \frac{0.0821}{426} \text{ kaloryj} \end{aligned}$$

1.99 gram-stopni.

Prawo Gay-Lussaca dla roztworów można zatem analogicznie zmodyfikować w ten sposób: ciśnienie osmotyczne roztworu jest proporcjonalne do temperatury bezwzględnej, jeżeli stężenie się nie zmienia. Mamy więc dla roztworu cukru 1%-ego:

$$(7) \quad P = \frac{0.652}{273} T.$$

Ale podobieństwo z prawami dla gazów jest jeszcze o wiele większe, aniżeli wynikałoby z tego tylko równania.

Wprowadźmy do równania (5) objętość i to objętość gram-cząsteczki cukru. Gram-cząsteczka cukru wynosi 342 g i w roztworze 1%-ym zajmuje zatem 34.2 litrów. Mnożąc równanie (5) przez

$$v = 34.2 \text{ l},$$

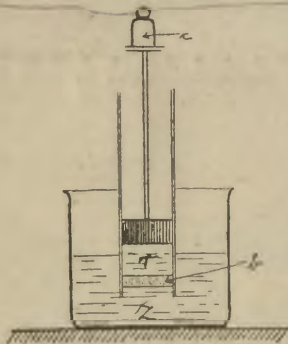
otrzymujemy

$$(2c) \quad P v = \frac{34.2 \cdot 0.652}{273} T = 0.0817 T:$$

równanie identyczne z prawem podstawowym gazów; nawet stała R ma w obydwu równaniach tę samą wartość.

Co to znaczy? Ciśnienie osmotyczne ciała rozpuszczonego jest równie wielkie, jak ciśnienie, które to samo ciało wywierałoby jako para, zamknięta w tej samej objętości co roztwór i w tej samej temperaturze. Jest to prawo podstawowe roztworów, wykryte przez van t Hoffa.

Z prawa tego wynika, że gram-cząsteczka każdego ciała, rozpuszczona w 22.4 l wody, wywiera w temperaturze 0° ciśnienie osmotyczne równe 1 atmosferze i ta sama ilość, rozpuszczona w 1 l wody, wywiera ciśnienie 22.4 atmosfer. Wynika dalej, że roztwory o jednakowych ciśnieniach osmotycznych zawierają jednakowe ilości gram-cząsteczek ciał rozpuszczonych, bez względu na ich rodzaj.



Ryc. 5.

Tożsamość praw ciśnienia osmotycznego i ciśnienia gazowego prowadzi do bardzo ważnych wniosków. Gaz rozszerzający się może wykonać pracę; tak samo i ciało rozpuszczone może wykonać pracę osmotyczną. Ażeby gaz ścisnąć, trzeba wykonać pracę; ażeby roztwór zagęścić, t.j. oddzielić część rozpuszczalnika od roztworu, trzeba tak samo pracę wykonać. Można to sobie uzmysłwić na modelu, pomyślanym przez van t Hoffa: Cylinder (a) zamknięty jest na dole błoną (b), przepuszczalną dla wody zawartej w naczyniu (z), a nieprzepuszczalną dla soli zawartej w roztworze wodnym (r); w cylindrze porusza się tłok. Woda przenikająca przez błonę do (r) rozcieńcza ten roztwór, podnosi tłok obciążony ciężarem (c) i wykonuje przez to pracę. Jeżeli ciężar jest wielki, a błona (b) dość mocna, to tłok może wycisnąć wodę z (r) do (z), zagęścić roztwór (r), a opadając wykonać pracę, której skutkiem jest przeniesienie wody z roztworu bardziej stężonego do mniej stężonego.

Zastanowimy się nad zmianami, jakie wywoła w objętości gram-cząsteczki gazu doprowadzenie albo odprowadzenie bardzo drobnej ilości energii, która niech będzie dana jako ciepło. Ciepło dQ wywoła rozszerzenie się gazu o dv i podniesienie się temperatury o dT ; możemy uważać dQ za sumę ilości ciepła potrzebnej na podniesienie temperatury gazu: $dQ_1 = C_v dT$, gdzie C_v oznacza ciepło właściwe gazu przy objętości stałej, oraz ilości dQ_2 , potrzebnej na rozszerzenie gazu:

$$dQ_2 = \frac{p \cdot dv}{426} = RT \frac{dv}{v}.$$

gdzie R jest wyrażone w gram-stopniach. A zatem mamy

$$(1) \quad dQ = C_v dT + RT \frac{dv}{v}$$

Weźmy pod uwagę zmianę objętości gazu izotermiczną, więc odbywającą się w stałej temperaturze. Człon pierwszy równania odpada, gdyż $dT = 0$, i mamy: $dQ = RT \frac{dv}{v}$ (2).

Jeżeli gaz zmieni objętość z v_1 na v_2 , wtedy całkowanie równania (2) da:

$$(3) \quad Q = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \log \text{nat} \frac{v_2}{v_1}.$$

A ponieważ

$$(3a) \quad \frac{v_2}{v_1} = \frac{p_1}{p_2}, \text{ przeto } Q = RT \log \text{nat} \frac{p_1}{p_2}.$$

Równanie 3a można napisać dla pracy mechanicznej: $A = RT \log \text{nat} \frac{p_1}{p_2}$, gdzie A i R są wyrażone w litrach-atmosferach, zaś A określa pracę doprowadzoną z zewnątrz do układu.

Równanie (3) określa ilościowo pracę, związaną z izotermicznymi zmianami objętości gram-cząsteczki gazu, albo ciepło, związane lub wyzwolone przy zmianach ciśnienia, względnie stężenia gazu. Jeżeli $v_1 > v_2$, albo $p_2 > p_1$, wtedy nastąpiło zagęszczenie gazu, wyraz $\frac{p_1}{p_2}$ jest ułamkiem, jego $\log \text{nat}$ ma wartość ujemną, zatem i Q ma wartość ujemną; to znaczy, że gaz oddaje ciepło, a zużywa pracę zewnętrzną. Naodwrot, jeżeli $v_1 < v_2$, wtedy Q jest dodatnie, rozprężenie gazu zużywa ciepło i wykonuje pracę.

Spotykamy się tu po raz pierwszy z prawem, w którym figuruje logarytm naturalny; logarytm naturalny ($\log \text{nat}$ albo \ln) jest to funkcja, przez którą często wyraża się prawa przyrody. Niech to usprawiedliwi kilka słów objaśniających, przeznaczonych dla tych czytelników, którzy z elementami wyższej matematyki się nie zapoznali, a w kursach szkół średnich nie dowiedzieli się o właściwościach logarytmu jako funkcji**).

Każdą liczbę można wyrazić jako potęgę dowolnej liczby podstawowej. Jeżeli liczbę a , zasadę układu logarytmów, trzeba podnieść do n -tej potęgi, t. j. n razy przez siebie pomnożyć, ażeby otrzymać liczbę b , wtedy n jest logarytmem liczby b przy zasadzie a . Mamy więc:

$$(a) \quad a^n = b;$$

$$(b) \quad n = \log_a b.$$

Liczby 1, 2, 3, 4 są logarytmami liczb a , a^2 , a^3 , a^4 przy zasadzie a ; 1, 2, 3, 4 logarytmami liczb 10, 100, 1000, 10000 przy zasadzie 10; -1, -2, -3, -4 logarytmami liczb 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001 przy tej samej zasadzie:

$$\log_{10} 1000 = \log_{10} (10^3) = 3$$

$$\log_{10} 0.001 = \log_{10} 10^{-3} = -3.$$

*) Ponieważ

$$\frac{d \log \text{nat} v}{dv} = \frac{1}{v}$$

$$d \log \text{nat} v = \frac{dv}{v}$$

$$\int \frac{dv}{v} = \log \text{nat} v + C.$$

**) Wahatem się, czy wprowadzić w książkę o chemii fizjologicznej objaśnienia z zakresu matematyki; sądzę jednak, że należało to uczynić, gdyż czytelnik prawdopodobnie we wielu wypadkach nie sięgnie po książkę specjalną, ażeby się zaznajomić z właściwościami elementarnymi logarytmu. Dodało mi odwagi, że w znakomitem dziele Baylissa p. t. „Principles of the General Physiology“ znajduję dość obszerne objaśnienia matematyczne.

Tablice logarytmów podają logarytmy liczb przy zasadzie 10: są to tak zwane logarytmy Briggsa. Pamiętajmy reguły rachunku logarytmowego:

$$(c) \quad \log(a \cdot b) = \log a + \log b$$

$$(d) \quad \log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$(e) \quad -\log \frac{b}{a} = \log a - \log b$$

$$(f) \quad \log a^n = n \log a$$

$$(g) \quad \log \sqrt[n]{a} = \frac{1}{n} \log a.$$

Zastanowimy się nad własnościami funkcji logarytmicznej, nie decydując się jeszcze na tę lub ową zasadę. Chcemy poznać prawo przyrostu logarytmu liczby x w zależności od przyrostu u liczby x ; weźmy pod uwagę przyrost logarytmu x , odpowiadający przyrostowi liczby x o bardzo małą, zbliżoną do zera, wartość h . Przyrost logarytmu wyrazimy przez $[\log(x+h) - \log x]$. Mamy tedy

$$(h) \quad \frac{\log(x+h) - \log x}{h} = \frac{1}{h} \log \frac{x+h}{x} = \frac{1}{h} \log \left(1 + \frac{h}{x}\right).$$

Niechaj $\frac{x}{h} = n$; wtedy mamy: $\frac{1}{h} \log \left(1 + \frac{h}{x}\right) = \frac{1}{x} \log \left(1 + \frac{1}{n}\right) = \frac{1}{x} \log \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n$

$$(i) \quad \frac{\log(x+h) - \log x}{h} = \frac{1}{x} \log \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n.$$

Wyraz $\left(1 + \frac{1}{n}\right)^n$ rozwiniemy podług dwumianu Newtona:

$$(k) \quad \begin{aligned} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n &= 1 + \frac{n \cdot 1}{1 \cdot n} + \frac{n(n-1)}{1 \cdot 2} \left(\frac{1}{n}\right)^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{1 \cdot 2 \cdot 3} \left(\frac{1}{n}\right)^3 + \dots \\ &= 1 + 1 + \frac{1 - \frac{1}{n}}{1 \cdot 2} + \frac{\left(1 - \frac{1}{n}\right)\left(1 - \frac{2}{n}\right)}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \dots \end{aligned}$$

Jeżeli h jest bardzo małe, zbliżone do zera, wtedy wartości $\frac{1}{n} = \frac{h}{x}$ również zbliżają się do zera, możemy ich wobec liczb i ułamków naszego dwumianu nie uwzględnić. Mamy więc

$$(l) \quad \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = 1 + 1 + \frac{1}{1 \cdot 2} + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} + \dots$$

Sumę tego szeregu oznaczamy przez literę e : $e = 2,718281$. Liczba e ma w matematyce wielkie znaczenie, podobnie jak π w geometrii.

Zamiast małego przyrostu logarytmu, który wyraziliśmy przez $\log(x+h) - \log x$, napiszemy teraz $d \log x$, zamiast h napiszemy dx . Mamy tedy

$$(m) \quad \frac{d \log x}{dx} = \frac{1}{x} \log \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = \frac{1}{x} \log e.$$

Jeżeli zasada naszego układu logarytmów jest liczba 10, jak w tablicach logarytmów, wtedy $\log_{10} e = 0,4343$; możemy jednak obrać za zasadę samą liczbę e ; wtedy $\log_e e = 1$, a

$$(n) \quad \frac{d \log_e x}{dx} = \frac{1}{x}.$$

Układ logarytmów przy zasadzie e nazywamy naturalnym, czyli Napierowskim; logarytmy w tym układzie oznaczamy przez $\log \text{nat}$, albo \ln , albo l . A zatem $\log_e x = \log \text{nat } x = \ln$.

$$(o) \quad \text{Wzór:} \quad \frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$

oznacza, że zmiany logarytmu liczby x , odpowiadające małym przyrostom x , są odwrotnie proporcjonalne do wartości x ; im większe x , tem mniejszy przyrost wyrazu $(\ln(x+1) - \ln x)$. Na tem właśnie polega doniosłość logarytmu jako funkcji, służącej do wyrażania pewnych praw przyrody. We fizyce i w chemii, niemniej także i w sprawach życiowych, spotykamy się bardzo często z procesami, których nateżenie jest w każdej chwili tem mniejsze, im dalej już sam proces postąpił. Tak w wystudzeniu ciał strata ciepłoty jest w każdej chwili proporcjonalna do różnicy ciepłoty między ciałem a otoczeniem, a zatem czynnik miarodajny dla straty ciepłoty zmniejsza się w miarę, jak proces wystudzenia postępuje; tak w szybkości reakcji, która w każdej chwili zależy od steżeń ciał reagujących, zmniejszających się w miarę, jak reakcja postępuje, i w rozlicznych innych przypadkach. Stąd wszędzie, gdzie doświadczalnie stwierdzimy, albo teoretycznie wyprowadzimy, że uważane zmiany wielkości, zależnej od zmian x (a zatem będącej funkcją x), są odwrotnie proporcjonalne do wartości x , wyrażamy zależność funkcji x od x przez logarytm. Mielisiny np.

$$(p) \quad \frac{dQ}{dv} = RT \frac{1}{v};$$

to znaczy, że ilości ciepła, potrzebne na bardzo małe rozprężenie izotermiczne cząsteczki gramowej gazu są tem mniejsze, im bardziej gaz jest rozprężony; że (przy ujemnych dv) bardzo małe zmniejszenie objętości jest związane z tem większem wyzwoleniem ciepła, im mniejszą jest objętość gram-cząsteczki gazu. Wtedy

$$Q_{v1} = RT \ln v_1 + C$$

$$Q_{v2} = RT \ln v_2 + C,$$

gdzie C oznacza nie dającą się określić stałą; zatem Q_{v1} i Q_{v2} obliczyć nie umiemy; natomiast można obliczyć ich różnicę, t. j. ciepło Q , wytworzone lub związane przy zmianie objętości z v_1 na v_2 :

$$Q = Q_{v1} - Q_{v2} = RT (\ln v_2 - \ln v_1) = RT \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Wykres funkcji $y = \ln x$ przedstawia krzywa (ryc. 6). Mamy wartości dla

$x =$	0	$\frac{1}{e^2}$	$\frac{1}{e}$	1	e	e^2	∞
$y =$	$-\infty$	-2	-1	0	1	2	∞

Liczby ujemne nie mają logarytmów; cała krzywa leży zatem po stronie dodatniej osi odciętych. Między $x = 1$, a $x = 0$, logarytm opada coraz raptowniej od zera do bardzo wielkich wartości ujemnych; powyżej $x = 1$ wznosi się coraz powolniej i biegnie przy bardzo wielkich odciętych niemal równoległe z osią x . Przyrost rzędnych od $x = 1$ do $x = 2.7$ wynosi tyle, ile między $x = 2.7$ a 7.3 i między 7.3 a 19.7 .

Logarytmy naturalne przedstawiają prawa przyrody w formie prostszej, niż logarytmy dziesiętne, gdyż odpada wtedy czynnik proporcjonalności, $\log_{10} e$. Przy obliczaniu stosujemy tablice logarytmów Briggsa, dlatego często wypada zamieniać logarytmy naturalne na dziesiętne, lub odwrotnie.

Ponieważ
$$\log_b x = \frac{\log_a x}{\log_a b},$$

przeto
$$\ln x = \frac{\log_{10} x}{\log_{10} e}.$$

$\log_{10} e$ nazywamy modulem logarytmów Briggsa i oznaczamy przez M :

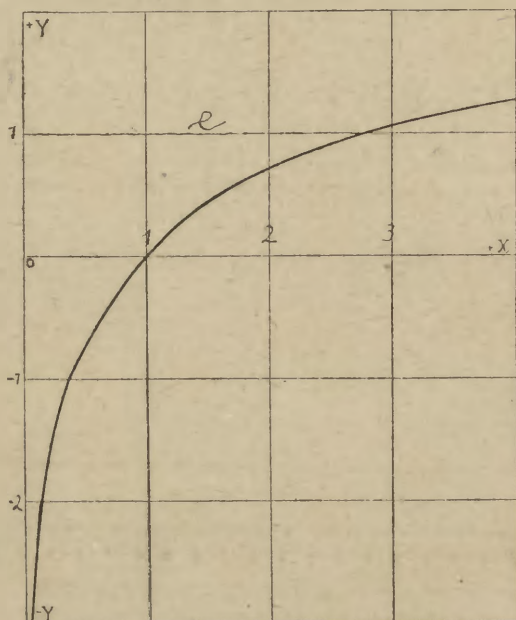
$$M = 0.43429$$

$$(r) \quad \ln x = \frac{\log_{10} x}{0.4343}$$

Jeżeli $x = \ln y$, wtedy $y = e^x$; funkcję e^x nazywamy funkcją wykładniczą, jest ona odwróceniem logarytmu. Jej wykres (ryc. 7) jest identyczny z wykresem logarytmu naturalnego.

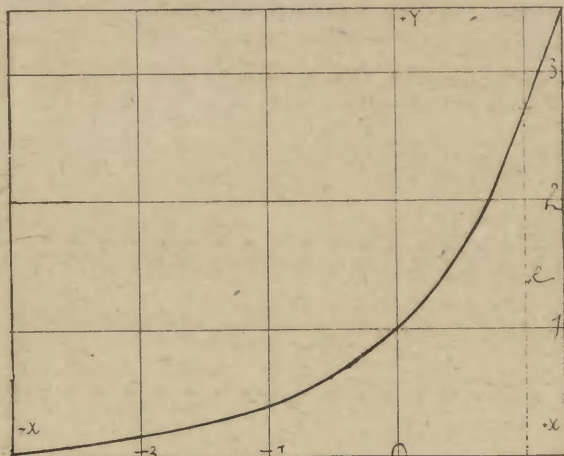
$$y = \ln x.$$

z tą różnicą, że osie rzędnych i odciętych są zamienione. Jeżeli x wzrasta od 0 do $+\infty$, to e^x wzrasta nader szybko i coraz szybciej od 1 do $+\infty$; wartościom x od 0 do $-\infty$ odpowiada coraz powolniejszy spadek funkcji e^x od 1 do 0.



Ryc. 6.

Jeżeli dla prawa fizykalnego wyprowadzono wzór, wyrażony przez $\ln y = x$, wtedy $y = e^x$, a że x może być albo ujemne albo dodatnie, przeto mamy albo $y = e^x$ albo $y = e^{-x} = \frac{1}{e^x}$. Wartości dla e^{-x} są zestawione w tabelach, przeznaczonych dla użytku



Ryc. 7

$$A = RT \ln \frac{c_2}{c_1}$$

albo

$$A = \frac{RT}{0.4543} \cdot \log_{10} \frac{c_2}{c_1}$$

Przyrost funkcji e^x w miarę wzrostu x wynika z równania

$$x = \ln y.$$

Mamy bowiem $\frac{dx}{dy} = \frac{1}{y}$, więc $\frac{dy}{dx} = y$.

Stąd:

$$(a) \quad \frac{de^x}{dx} = e^x$$

To znaczy, że przyrost funkcji e^x jest tem większy, im większą jest już wartość e^x . Stąd zastosowanie funkcji wykładniczej do opisywania takich procesów, w których przyrost masy czynnej zależy od wielkości samej masy czynnej; tak więc przyrost kapitału złożonego na procent składany, wzrost masy bakterij rosnących na podłożu sprzyjającym i bez czynników hamujących. Prawo $y = e^x$ określono trafnie jako „prawo procentu składanego”; gdyby procenta doliczano do kapitału w każdej najkrótszej chwili, to w jednostce czasu kapitał C_1 , złożony na x procent, podniósłby się na $C_2 = C_1 e^x$.

przy rachunkach fizycznych i chemicznych; obliczamy z nich wartości e^x na podstawie równania

$$e^x = \frac{1}{e^{-x}}.$$

$$\text{Prawo } A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

wyprowadzone dla pracy gazów, odnosi się także do pracy osmotycznej; ażeby roztwór o ciśnieniu osmotycznym p_1 stężyć do ciśnienia wyższego p_2 , trzeba wykonać pracę (dodatnią), wyrażoną przez prawo (3a); zamiast ciśnień p_1 i p_2 grama-cząsteczki ciała rozpuszczonego wprowadzimy stężenia cząsteczkowe c_1 i c_2 , wobec proporcjonalności stężenia i ciśnienia osmotycznego mamy wtedy:

Zgęszczenie roztworu przez oddzielenie wody, albo przez rozdzielanie roztworu na część bardziej stężoną i mniej stężoną wymaga zawsze pracy. Pracę taką wykonują wszelkie komórki, w szczególności komórki wydzielające gruczołów; przy omawianiu pracy nerki, które oddziela z krwi mocz, roztwór bardziej lub mniej od niej stężony, spotkamy się ze zastosowaniem tych pojęć, które tu wprowadziliśmy.

Poznanie pracy, wykonanej przy rozprężeniu osmotycznym, albo potrzebnej na ściśnięcie osmotyczne przy stałej temperaturze, umożliwi obliczenie zależności współczynnika równowagi reakcji od temperatury. Mielśmy dla reakcji $A + B = C$ równanie $\frac{(C)}{(A)(B)} = K$, gdzie K oznacza stałą dla danej temperatury miarę powinowactwa chemicznego. Niechaj substancje A i B będą zawarte w mieszaninie reagującej początkowo w stężeniu po 1 gram-cząsteczce w litrze; w stanie równowagi w stężeniu (A) , (B) i (C) . Przyjmijmy, że ciała A i B rozprężyły się ze stężenia 1 izotermicznie i odwracalnie do stężenia (A) i (B) ; wykonają przytem pracę maksymalną:

$$A_1 = RT \ln \frac{(A)}{1} + RT \ln \frac{(B)}{1},$$

$$= RT \ln (A)(B).$$

Ale jednocześnie powstało ciało C w stężeniu (C) , więc jakoby ściśnięte ze stężenia 0 na (C) : na to zużyła się praca

$$A_2 = -RT \ln (C).$$

Zatem suma algebraiczna pracy, którą reakcja może dać w stałej temperaturze, równa się

$$A = A_1 + A_2 = RT \ln (A)(B) - RT \ln (C)$$

$$A = RT \ln \frac{(A)(B)}{(C)} = -RT \ln \frac{(C)}{(A)(B)}.$$

A ponieważ

$$(4) \quad \frac{(C)}{(A)(B)} = K,$$

przeto

$$A = -RT \ln K.$$

*Suma algebraiczna
pracy w temp. stałej*

Stąd wynika znaczenie współczynnika równowagi K : można z niego w sposób prosty obliczyć maksymalną pracę, jaką może wykonać reakcja izotermiczna.

O zależności pracy maksymalnej od temperatury poucza nas drugie twierdzenie termodynamiki. Pierwsze twierdzenie mówi, że w układzie uważanym ubytek energii (u) równa się pracy wykonanej (A), mniej ciepła pobrane z zewnątrz (Q);

mamy więc:

$$u = A - Q,$$

gdzie oczywiście mierzymy wszystkie zmiany w jednakowych jednostkach.

Drugie twierdzenie mówi, że w procesach, polegających na przejściu ilości ciepła Q z temperatury $T + dT$ bezwzględnej na temperaturę T można uzyskać maksymalnie pracę:

$$dA = Q \frac{dT}{T}.$$

Eliminując Q z obydwu równań, mamy

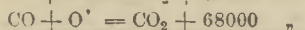
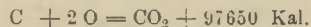
$$dA = (A - u) \frac{dT}{T}$$

(5)

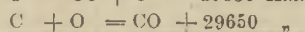
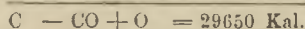
$$A - u = T \frac{dA}{dT}.$$

Mamy tu prawo pierwszorzędnej wagi, które twierdzi, że największa praca, którą można uzyskać z procesu przebiegającego izotermicznie i odwracalnie, może być większą lub mniejszą od ubytku energii w uważanym systemie, a to proporcjonalnie do dodatniego lub ujemnego współczynnika przyrostu maksymalnej pracy z temperaturą absolutną: czyn-

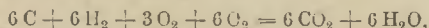
Prawo Hessa umożliwia obliczenie pośrednie ciepła chemicznego reakcji, których nie można z jakichkolwiek powodów zmierzyć bezpośrednio. Gdybyśmy nie umieli oznaczyć bezpośrednio ciepła chemicznego, wyzwolonego przy powstawaniu CO_2 z pierwiastków, to obliczylibyśmy je z różnicy między ciepłem utworzenia CO z pierwiastków, a ciepłem spalania CO ; odejmując równania



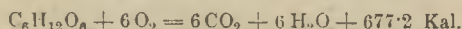
otrzymujemy:



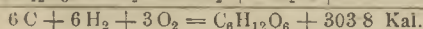
Podobnie można obliczyć ciepło powstania substancji organicznej z pierwiastków, jeżeli znane jest ciepło spalania na CO_2 i H_2O ; ciepło utworzenia CO_2 z pierwiastków wynosi (jeżeli pierwiastek C był dany w formie diamentu) 94300 gram-stopni, zaś 97650 gram-stopni, jeżeli spalono węgiel bezpostaciowy; ciepło utworzenia wody płynnej z pierwiastków wynosi 69000 gram-stopni. Chcemy np. wiedzieć, wiele energii wyzwoliło się lub związało przy powstaniu cukru gronowego z pierwiastków H, C i O; zmierzyć tego nie umiemy żadnym sposobem. Ale wiemy, że spalanie pierwiastków wchodzących w skład cząsteczki cukru na CO_2 i H_2O , wyrażone przez wzór:



daje tyle ciepła, co powstanie sześciu cząsteczek CO_2 i tyłuż H_2O ; więc $(6 \cdot 69 + 6 \cdot 94 \cdot 30)$ Kal., zatem 980 Kal. Ciepło spalania cukru gronowego wynosi 677·2 Kal.; odejmując równania

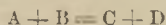


otrzymujemy:



Ciepło powstania cukru gronowego z pierwiastków wynosi zatem 303·8 Kal. Tablice termochemiczne zawierają ciepło chemiczne powstania z pierwiastków dla rozlicznych związków organicznych oraz ciepła spalania tych ciał*).

Łatwo urozumować, że w każdej reakcji



ciepło chemiczne równa się sumie algebraicznej ciepła utworzenia związków stojących po prawej stronie równania, pomniejszonej o sumę stojących po lewej; albo sumie ciepła spalania stojących na lewej, pomniejszonej o sumę stojących po prawej.

Ciepło chemiczne estryfikacji



można obliczyć, odejmując sumę z ciepła utworzenia (z pierwiastków) alkoholu i kwasu od takiejże sumy, odnoszącej się do estru i wody. Mamy tedy:

$$[(116 \cdot 1) + (69) - [(69 \cdot 9) + (117 \cdot 2)]] = -2 \text{ Kal.}$$

Ester woda alkohol kwas

Albo stosując wartości dla ciepła spalania:

$$[(325 \cdot 7) + (209 \cdot 4)] - [(537 \cdot 1) + (0)] = -2 \text{ Kal.}$$

Alkohol kwas ester woda
octowy

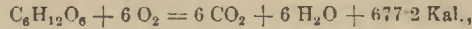
Reakcje chemiczne oswobodzają ciepło, albo pochłaniają ciepło z otoczenia. Rozróżniamy przeto reakcje egzotermiczne, czyli ciepłotwórcze, które wyzwalają ciepło i obniżają zawartość energii w układzie reagującym, i reakcje endotermiczne, czyli ciepłochłonne, które zużywają ciepło i pomnażają zawartość energii układu chemicznego.

Jeżeli uważana powyżej reakcja (estryfikacja) jest endotermiczną, to odwrotna reakcja, zmydlenie estru, jest reakcją egzotermiczną:

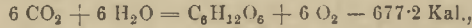


*) Np. w Chemiker-Kalender, tom 2.

Jeżeli spalenie cukru jest egzotermicznym:



wtedy asymilacja dwutlenku węgla przez liście zielone:



jest reakcją endotermiczną.

Reakcje przebiegają samorzutnie wtedy, jeśli są związane ze zmniejszeniem energii wolnej (użytecznej) w układzie reagującym; każda reakcja, przebiegająca samorzutnie, może wykonać pracę, dostarczyć energii elektrycznej lub mechanicznej. Reakcje, przebiegające samorzutnie, mogą być egzotermicznymi albo endotermicznymi; prowadzą do stanów równowagi, określonych przez powinowactwo reakcji i przez stężenia ciał reagujących. Jeśli estryfikacja jest sprawą egzotermiczną, to zmydlenie jest reakcją endotermiczną; obydwie przebiegają samorzutnie i prowadzą do identycznego stanu równowagi. W dalszym ciągu przedstawimy, jaki związek istnieje między ciepłem chemicznym reakcji a powinowactwem.

Powróćmy do uważanej poprzednio zależności współczynnika równowagi chemicznej od temperatury.* Można do równania drugiego prawa termodynamiki wprowadzić wartości dla pracy maksymalnej, wyrażone przy pomocy współczynnika równowagi chemicznej.

$$(4) \quad \text{Ponieważ} \quad A = -RT \ln K,$$

czyli stosunek bardzo małej zmiany A , wywołanej przez bardzo małą zmianę T , do tejże zmiany

$$\frac{dA}{dT} = -R \ln K - RT \frac{d \ln K}{dT} \quad *).$$

Zatem po wstawieniu wartości dla A i dla $\frac{dA}{dT}$ w równaniu (4) mamy:

$$(6) \quad u = RT^2 \frac{d \ln K}{dT},$$

$$(7) \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{u}{RT^2}.$$

Całą tego równania dla wartości T jest

$$(8) \quad \ln K_1 = -\frac{u}{RT_1} + C^{**},$$

$$*) \text{ Ponieważ} \quad \frac{d(uv)}{dx} = v \frac{dv}{dx} + u \frac{dv}{dx},$$

a w naszym przypadku:

$$\ln K = v \\ RT = u.$$

***) Ponieważ

$$\int dx \cdot x^n = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C,$$

przeto

$$\int dx \cdot x^{-2} = -\frac{1}{x} + C,$$

a w naszym wypadku:

$$\int \frac{u}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} = \frac{u}{R} \int \frac{dT}{T^2} = \frac{u}{R} \int dT \cdot T^{-2} = -\frac{u}{RT}.$$

$-\frac{u}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ 73

gdzie C jest nieznaną stałą całkowania: dla T_2 mamy

$$\ln K_2 = -\frac{u}{R T_2} + C.$$

$\frac{K_2}{K_1} = e$

Odejmując równanie drugie od pierwszego, mamy

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{u}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

a
(9)

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{-\frac{u}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}.$$

Jest to prawo van t'Hoffa, wyrażające zależność współczynnika równowagi chemicznej od temperatury.

Zastanówmy się nad tym wzorem, ujmując go w formę zlogarytmowaną:

$$(10) \quad \ln K_2 - \ln K_1 = -\ln K_1 - (-\ln K_2) = \frac{u}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Dla reakcji uważanej wartość dodatnia u oznacza ciepło wyzwolone, wartość u ujemna oznacza ciepło związane przez reakcję. Zarówno u jak R mierzymy w kalorjach, R wynosi zatem 2 gram-stopnie. Niechaj T_2 oznacza temperaturę wyższą niż T_1 ; wtedy wyraz $\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ jest dodatni; cała strona prawa równania jest dodatnią, reakcja $A + B = C$ jest egzotermiczna. Znaczenie wyrazu $[-\ln K_1 - (-\ln K_2)]$ wynika z równania $A = -RT \ln K$; praca maksymalna reakcji (ubytek wolnej energii układu reagującego) jest miarą powinowactwa chemicznego tej reakcji i jest proporcjonalną do $(-\log \text{nat } K)$. Widzimy, że nadwyżka powinowactwa w temperaturze niższej T_1 nad powinowactwem w temperaturze T_2 , wyrażona przez $[-\ln K_1 - (-\ln K_2)]$ jest dodatnią, jeżeli u jest dodatnie; powinowactwo chemiczne reakcji egzotermicznych maleje z podwyższeniem temperatury. Łatwo wyrozumować, że dla reakcji endotermicznych, wiążących ciepło, rzecz się ma odwrotnie. Wyraz po stronie prawej jest wtedy ujemny, gdyż u jest ujemne, powinowactwo przy temperaturze wyższej jest wtedy większe, aniżeli w temperaturze niższej.

Równowaga reakcji chemicznej przesuwana się z podwyższeniem temperatury w kierunku tego układu, którego wytworzenie wiąże ciepło. Jeżeli reakcja uważana $A + B = C$ jest egzotermiczna, to równowaga jej z reakcją przeciwną endotermiczną $C = A + B$ przesunie się z podniesieniem temperatury na korzyść reakcji endotermicznej. Wzrośnie zatem $\frac{(A)(B)}{(C)} = \frac{1}{K}$, czyli zmniejszy się K .

Reakcje przebiegające z bardzo małym wywiązaniem albo związaniem ciepła muszą być niezależne od niedużych przesunięć temperatury, a z takimi mamy do czynienia we wielu procesach chemicznych, obchodzących fizjologję. Takie reakcje mają bardzo małe powinowactwo.

Znając przyrost wartości $(-\ln K)$ z temperaturą, zależny od charakteru endotermicznego lub egzotermicznego reakcji, można wysnuć pewne wnioski co do uważanej poprzednio różnicy $(A - u)$, t. j. różnicy między powinowactwem reakcji a ciepłem reakcji. Jeżeli reakcja jest egzotermiczna, wtedy $\frac{dA}{dT}$ jest ujemne, powinowactwo chemiczne jest mniejsze niż ciepło reakcji; możemy też powiedzieć, że ubytek energii wolnej jest mniejszy niż ubytek energii całkowitej. W reakcjach endotermicznych rzecz ma się naodwrot.

W temperaturach bardzo niskich, blisko zera temperatury bezwzględnej, gdzie gazy już nie istnieją, wartość $\frac{dA}{dT}$ dla wszystkich reakcji zbliża się do zera. Jest to t. zw. „nowe twierdzenie termodynamiczne“ Nernsta, niezmiernie produktywne, ważne w swoich konsekwencjach także dla chemii fizjologicznej. Zajmowanie się niem przekroczyłoby granice określone dla tej książki; ograniczymy się do podania wzoru wyprowadzonego z założeń twierdzenia Nernsta, który umożliwia obliczenia współczynnika równowagi K dla danej reakcji, jeżeli jest znana ilość ciepła wywiązana lub związana na gram-cząsteczkę wytworzoną:

$$(11) \quad \log K = -\frac{u}{4371 T} + \sum v_i \cdot 1.75 \log T + \sum v_i C.$$

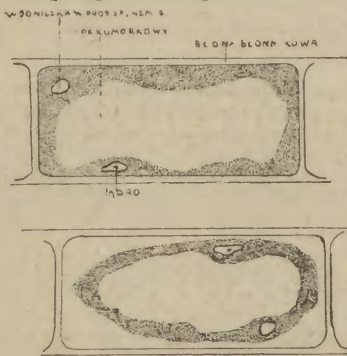
U oznacza ciepło reakcji, zmierzone w kalorymetrze, w temperaturze pokojowej. Znak Σv oznacza sumę algebraiczną gram-cząstek ciał gazowych albo rozpuszczonych, które powstały lub znikły w reakcji. np. dla reakcji $C + O_2 = CO_2$ mielibyśmy $\Sigma v = +1 - 1 = 0$, natomiast dla $CaCO_3 = CaO + CO_2$; $\Sigma v = -1$.

Znak C oznacza t. zw. „stałe chemiczne“ i wynosi dla większości ciał w przybliżeniu 3; tak dla CO : 3·2, dla H_2O : 3·6, dla NH_3 : 3·3, dla O_2 : 2·8, N_2 : 2·6.

Tak mielibyśmy dla reakcji $C + O_2 = CO_2$; $\Sigma v C = -1 \cdot 2 \cdot 8 + 1 \cdot 3 \cdot 2 = +0 \cdot 4$.

Łatwo zapomocą powyższego wzoru Nernsta „przybliżonego“ zorientować się, które reakcje są w danej temperaturze „zupełne“, a które doprowadzą do stanu równowagi takiego, że w mieszaninie znajdują się w uchwytniej analizie ilości wszystkie rodzaje cząstek reagujących. Wróćmy do tej sprawy jeszcze, kiedy będziemy omawiali reakcje odbywające się w ustroju.

Zupełne podobieństwo między prawami dla roztworów i dla gazów orientuje nas znakomicie we własnościach roztworów. Nie wchodzimy tu w teorię cząsteczkowego mechanizmu ciśnienia osmotycznego. Przy zastanawianiu się nad sprawami osmotycznymi należy zawsze mieć na względzie rzeczywiste zjawiska, pamiętać o endosmozie i egzosmozie i o tem, że ciśnienie osmotyczne jest wynikiem sił, działających między cząsteczkami rozpuszczalnika a ciała rozpuszczonego; ciśnienie osmotyczne mechaniczne występuje tylko wtedy, kiedy roztwory są przegrodzone przez błony w półprzepuszczalne.



Ryc. 8.

Wypadek taki zachodzi w każdej komórce. Naturalne osmometry, komory utworzone z błon półprzepuszczalnych, odegrały w badaniach nad ciśnieniem osmotycznym doniosłą rolę. Wór plazmatyczny komórek roślinnych jest nieprzepuszczalny dla soli; włożony do roztworu o stężeniu cząsteczkowym i ciśnieniu osmotycznym większym niż jego zawartość, traci wodę, kurczy się; rozpręża się natomiast w płynie o ciśnieniu osmotycznym niższym. Odchylenie wóru protoplazmatycznego od ścian błonnikowych komórki (plazmoliza) w komórkach tradescantji i spirogyry (ryc. 8) jest czułym odczynem na roztwory o stężeniu cząsteczkowym wyższym niż stężenie soków w komórce.

De Vries wykazał, że stężenia roztworów różnych ciał, które właśnie wywołują początki plazmolizy, mają się do siebie, jak ich ciężary cząsteczkowe. Jeżeli roztwór cukru trzcinowego o ciężarze cząsteczkowym 342 działa plazmolitycznie w stężeniu 6%, t. j. zawierającym $\frac{60}{342} = 0 \cdot 175$ cząsteczki gramowej w litrze, to roztwór glikokolu (c. czast. = 75) powinien działać również w stężeniu 0·175 cząsteczki w litrze, więc $0 \cdot 175 \cdot 75 = 1 \cdot 3\%$; a to właśnie stwierdził doświadczalnie de Vries.

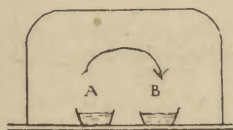
Podobnie jak osmometry zachowują się krwinki, które są otoczone błoną nieprzepuszczalną dla soli: kurczą się w roztworach o stężeniu cząsteczkowym wyższym, niż stężenie ich treści, w roztworach o ciśnieniu niższym rozszerzają się i pękają; pozostają niezmienione w roztworach o ciśnieniu osmotycznym soli. równem ciśnieniu swej zawartości. Hamburger wykazał przez obserwacje nad działaniem roztworów na krwinki, że działanie to zależy tylko od stężenia cząsteczkowego, więc także od ciśnienia osmotycznego.

Do ciśnienia osmotycznego roztworów odnosi się tak samo jak do prężności gazów prawo Daltona: każde ciało wywiera ciśnienie takie, jak gdyby w danej objętości było zawarte samo jedno. Ciśnienie osmotyczne roztworu, zawierającego

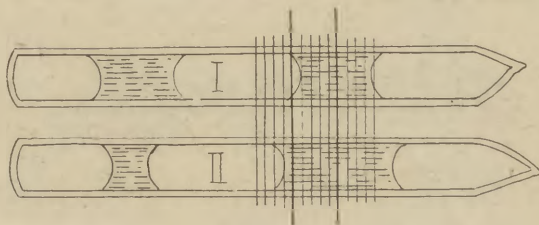
gram-cząsteczkę cukru trzcinowego i gram-cząsteczkę glukozy w 22:4 l, wynosi zatem dwie atmosfery. Ciśnienie cukru trzcinowego i glukozy określamy w tym przypadku jako ciśnienia częściowe.

Roztwory, które zawierają równą ilość cząsteczek ciał rozpuszczonych, mają ciśnienie całkowite jednakowe, określamy jako roztwory izotoniczne; ciśnienia częściowe ciał w nich zawartych mogą mieć bardzo rozmaite wartości. Roztwory takie nie ulegają zmianie, jeżeli są przegrodzone przez błonę przepuszczalną tylko dla rozpuszczalnika. Jeżeli dwa płyny mają różne ciśnienia osmotyczne całkowite, to przy porównywaniu ich nazywamy płynem hipertonicznym płyn o ciśnieniu wyższym, zaś płynem hipotonicznym płyn o stężeniu cząsteczkowym i ciśnieniu niższym. Określenia te stosują się we fizjologii i chemii fizjologicznej.

Siły cząsteczkowe, które działają między cząsteczkami rozpuszczalnika a ciała rozтворzonego, wpływają na prężność pary rozpuszczalnika w roztworze; jest ona za wsze niższą niż prężność pary rozpuszczalnika czystego. Wyobraźmy (ryc. 9) sobie w przestrzeni zamkniętej dwa naczynia, z których jedno A zawiera roztwór soli o stężeniu cząsteczkowym wyższym, niż w naczyniu B. Przestrzeń przegradzająca powierzchnie płynów jest w pełnym tego słowa znaczeniu przegrodą wółprzepuszczalną, gdyż przepuszcza cząsteczki wody, nie przepuszcza soli. Woda musi zatem przenikać



Ryc. 9.



Ryc. 10.

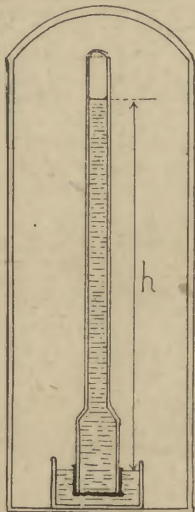
z roztworu B do roztworu A dopóty, dopóki istnieje różnica ciśnień osmotycznych; woda destyluje izotermicznie z miejsca wyższego do niższego ciśnienia. Nad roztworem o wyższym ciśnieniu osmotycznym A musi zatem panować niższa prężność pary.

Przenikanie rozpuszczalnika drogą pary w jednakowej temperaturze może służyć do rozpoznawania różnic w stężeniu cząsteczkowym. Taką izotermiczną destylacją posługuje się genialnie prosty sposób oznaczania stężeń cząsteczkowych, podany przez Bargerę^{*)}. Chcemy się np. przekonać, czy stężenie cząsteczkowe danego płynu (wydzieliny) jest większe, mniejsze czy też równe stężeniu surowicy krwi; umieszczamy po kropelce (ryc. 10) obydwu płynów w rurce włoskowatej, którą na końcach zatapiamy, poczem mierzymy pod mikroskopem długość kropelek (I). Trzymamy rurkę przez dobę w termostacie wodnym; potem mierzymy ponownie. Jeżeli stężenie cząsteczkowe płynów jest różne, to długość kroplek bardziej stężonej przyrośnie kosztem kroplek mniej stężonej (II). Porównując płyn o stężeniu nieznanym z szeregiem próbek o stężeniach cząsteczkowych znanych, można określić ściśle stężenie cząsteczkowe płynu badanego; odpowiada ono stężeniu tego płynu porównawczego, którego kropelka wobec kropki badanej nie uległa zmianie.

Można tą samą drogą oznaczyć nieznanne jeszcze ciężary cząsteczkowe; trzeba tylko znać zawartość badanego ciała w danym roztworze. Jeżeli znajdziemy, że roztwór 5 g badanego ciała w 100 g wody pozostaje w równowadze z kropką

^{*)} Ob. Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden (1914), tom VIII, artykuł Barger'a.

roztworu, zawierającego $\frac{1}{50}$ gram-cząsteczki jakiegokolwiek innego ciała w 1 l wody, to roztwór badany zawiera również $\frac{1}{50}$ gram-cząsteczki w litrze wody, zatem ma ciężar cząsteczkowy 250.



Ryc. 11.

Obniżenie prężności pary rozpuszczalnika w roztworze można obliczyć w następujący sposób: wyobraźmy sobie osmometr Pfeffrowski, napełniony roztworem, a zanurzony w rozpuszczalniku czystym; całość zamkniętą pod szczelnym kloszem (ryc. 11) Kiedy równowaga osmotyczna zapanuje, wtedy nad roztworem będzie stał słup tegoż roztworu o wysokości h ; ciężar słupa o wysokości h , a przekroju 1 cm^2 jest miarą ciśnienia osmotycznego. Przestrzeń pod kloszem jest wypełniona przez parę rozpuszczalnika; ale nad roztworem stoi słup pary niższy o $h \text{ cm}$ niż nad rozpuszczalnikiem. Ciśnienie pary nad rozpuszczalnikiem jest zatem od ciśnienia nad roztworem wyższe o ciężar słupa pary o wysokości h , o przekroju 1 cm , zatem objętości $h \text{ cm}^3$. Ponieważ słup cieczy o wysokości $h \text{ cm}$, a ciężarze gatunkowym S przedstawia ciśnienie osmotyczne roztworu, przeto $P = h S$, $h = \frac{P}{S}$.

Słup pary ma objętość $\frac{P}{S} \text{ cm}^3$; jaką jest prężność pary? Jeżeli gram cząsteczka pary M zajmuje v_1 litrów, a $p_1 v_1 = R T$, to w 1 cm^3 mamy:

$$\frac{M}{1000 v_1} = \frac{M p_1}{1000 R T};$$

jest to ciężar właściwy pary pod kloszem, a ciężar słupa pary, reprezentujący różnicę między ciśnieniem ponad rozpuszczalnikiem (p_0) a roztworem (p_1), jest dany przez wzór:

$$p_0 - p_1 = \frac{P}{S} \frac{M p_1}{1000 R T}.$$

Stąd obliczamy dla ciśnienia osmotycznego

$$P = R T \cdot \frac{p_0 - p_1}{p_1} \cdot \frac{1000 S}{M}.$$

Obniżenie prężności pary rozpuszczalnika w roztworze jest zatem wprost proporcjonalne do ciśnienia osmotycznego i do ciężaru cząsteczkowego rozpuszczalnika, a odwrotnie do ciężaru właściwego roztworu.

$$\frac{M p_1}{1000 R T}$$

oznacza ciężar właściwy pary roztworu; oznaczmy ten wyraz przez znak s . Wtedy mamy:

(12)

$$P = (p_0 - p_1) \frac{S}{s},$$

a stąd wynika, że ciśnienia osmotyczne roztworów o tym samym rozpuszczalniku mogą być różne nawet wtedy, kiedy obniżenia prężności pary są równe, jeżeli tylko ciężary właściwe roztworów są różne.

Czynnik ten nie zaznacza się w rozcieńczonych roztworach ciał drobnocząsteczkowych, gdyż gęstości nie różnią się znacznie: trzeba natomiast pamiętać o nim, kiedy się porównywa ciśnienia osmotyczne roztworów bardzo gęstych, np. takich ciał wysokocząsteczkowych, które nie obniżają wyraźnie prężności pary, skutkiem niskiego stężenia cząsteczkowego przy dużym stężeniu masy.

Z obniżenia prężności pary rozpuszczalników w roztworach wynika, że punkt wrzenia roztworu musi być wyższy od punktu wrzenia rozpuszczalnika, a punkt tajania niższy. Podwyższenie punktu wrzenia jest w roztworach rozcieńczonych proporcjonalne do stężenia cząsteczkowego ciała rozpuszczonego; 1 gram-cząsteczka, rozpuszczona w 100 g wody,

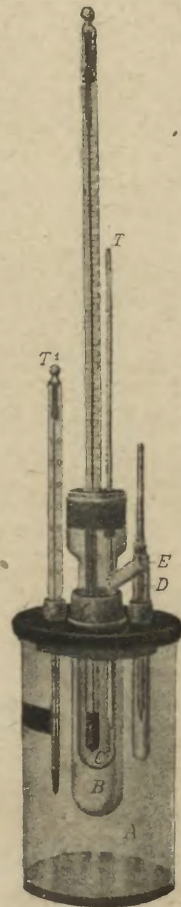
podwyższa temperaturę wrzenia o 0.52° , w chloroformie o 3.66° . Również i temperatura tajania, względnie zamarzania (wydzielania się z roztworu kryształków rozpuszczalnika, np. lodu) jest obniżona proporcjonalnie do stężenia cząsteczkowego roztworu; ważny w metodyce fizjologicznej „współczynnik obniżenia punktu tajania“ wody przez rozpuszczoną w 1 l gram-cząsteczkę wynosi — 1.85° ; takie obniżenie punktu tajania odpowiada ciśnieniu osmotycznemu 22.4 atmosfer przy $t = 0^{\circ}$.

Przy zamrażaniu roztworu wydziela się rozpuszczalnik (lód) w stanie czystym, a roztwór stężeja się przytem. W temperaturze zamarzania lód i woda czysta mają jednakową prężność pary, są przeto w równowadze; w temperaturze nieco niższej prężność pary wody jest większa niż lodu, dlatego woda musi się zamienić na lód przez izotermiczną destylację. Ponieważ prężność pary wodnej nad roztworem jest niższa, niż nad wodą, przeto dopiero w temperaturze niższej, aniżeli temperatura zamarzania wody czystej, może nastąpić zrównanie prężności pary wodnej nad roztworem a nad lodem. Obniżenie temperatury zamarzania jest oczywista proporcjonalne do obniżenia prężności pary w tym samym roztworze, a zatem proporcjonalne — ze zastrzeżeniami zaznaczonemi powyżej — do stężenia cząsteczkowego i ciśnienia osmotycznego.

Mierzenie obniżenia punktu tajania jest najważniejszą i najczęściej stosowaną metodą, służącą do pośredniego oznaczania stężenia cząsteczkowego i ciśnienia osmotycznego*). Wykonujemy ją w badaniach fizjologicznych i patologicznych, gdzie zawsze mamy do czynienia z roztworami wodnymi, w przyrządzie Beckmanna, stosując termometr o skali stałej, sięgającej od 0° do -4° , a gdzie każdy stopień jest podzielony na 100 działek.

Przyrząd Beckmanna składa się z dużej probówki (C), w której znajduje się roztwór badany; w rycinie zaznaczony jest termometr (T) i mieszadło, poruszane najlepiej mechanicznie, albo też ręką, ale regularnie i szybko. Probówkę otacza druga rurka (B) szersza nieco, oddzielająca ją przez warstwę powietrza od mieszaniny mrożącej (A), złożonej z lodu, wody i soli kuchennej; mieszanina jest również opatrzona termometrem (T_1) i mieszadłem. (Ryc. 12.)

Zależy na stwierdzeniu temperatury płynu, w której wydzielony kryształek lodu pozostanie z roztworem w równowadze; w tym celu przestudżany roztwór, poczem „szczepimy“ go lodem, wrzucając przez wylot (E) bardzo drobny kryształek lodowy, wytworzony w naczyniu D. W zetknięciu z kryształkiem lód zaczyna się krystalizować, roztwór zaczyna marznąć; ciepło krzepnięcia wody ogrzeje zawartość probówki, termometr pójdzie szybko w górę i zatrzyma się na pewnej temperaturze, w której panuje równowaga między prężnością pary lodu a roztworu zagęszczonego przez ubytek wydzielonego lodu. Nie jest to więc rzeczywisty punkt zamarzania naszego roztworu; jest od tego punktu tem bardziej oddalony, im bardziej roztwór badany był przestudżony, im więcej lodu skutkiem tego się wydzieliło, im bardziej płyn się zagęścił.



Ryc. 12.

*) Ob. w Podręczniku do badań fizjologiczno-chemicznych L. Marchlewskiego t. I (1916), str. 32—33.

Wynika stąd, że do oznaczenia rzeczywistego punktu zamarzania można się zbliżyć dowolnie, jeżeli unikać znaczniejszego przestudzenia i wydzielania większych ilości lodu. Osiąga się to przez kilkakrotne powtórzenie oznaczenia, szczerpiąc przy temperaturze roztworu coraz mniej oddalanej od najwyższego punktu, do którego termometr wzniesie się po zaszczepleniu lodem.

Temperaturę zamarzania wody czystej należy przed każdym oznaczeniem sprawdzić dla danego termometru zapomocą wody destylowanej i wygotowanej, bacząc przytem, ażeby szybkość mieszania była we wszystkich pomiarach jednakowa, np. jedno wzniesienie i opuszczenie mieszanina na sekundę. Termometr należy wstrząsać regularnemi uderzeniami, do tego służy także młotek elektromagnetyczny.

Punkt zamarzania można określić z dokładnością 0.001° ; roztwór zawierający 1 gram-cząsteczkę w litrze wody ma temperaturę zamarzania -1.85° ; obniżenie punktu tajania określamy przez grecką literę Δ ; dla roztworu gram-cząsteczkowego we wodzie

$$\Delta = 1.85^{\circ}.$$

Granica dokładności $\Delta = 0.001^{\circ}$ odpowiada ciśnieniu osmotycznemu $\frac{22.4}{1.85} \cdot 0.001 = 0.012$ atmosfery, czyli 9.2 mm rtęci; metoda oznaczania punktu zamarzania jest mało czułą i nie może służyć do mierzenia niedużych różnic ciśnienia osmotycznego.

Jeżeli dany roztwór wodny zamarza przy $-n^{\circ}$, czyli jeżeli $\Delta = n$, to stężenie cząsteczkowe tego roztworu wynosi $\frac{\Delta}{1.85}$ gram-cząsteczek w litrze. Tak dla krwi ludzkiej $\Delta = 0.56^{\circ}$; zatem krew jest roztworem, zawierającym w sumie $\frac{0.56}{1.85} = 0.303$ gram-cząsteczki różnych ciał. Osocze krwi zawiera 9% białka, a około 0.8% soli; jeżeli usunąć białko z osocza, to Δ nie zmieni się niemal zupełnie. Wielka zawartość białka przedstawia bardzo małe stężenie cząsteczkowe, nie zaznaczające się niemal zupełnie na prężności pary i temperaturze zamarzania.

Zanim przejdziemy do przedmiotu innego, zaznamy jeszcze nasze stanowisko w sprawie stosowania pojęć „ciśnienia osmotycznego“, „stężenia cząsteczkowego“, „obniżenia prężności pary“, „punktu zamarzania“, o ile chodzi o charakterystykę danego roztworu. W piśmiennictwie fizjologicznem i lekarskiem mówi się często o ciśnieniu osmotycznym danego płynu na podstawie oznaczenia jedynie temperatury zamarzania, czasem nawet wyraża się ciśnienie osmotyczne przez Δ ! Jest to niedbałość w wyrażaniu się i nieściśłość w ujmowaniu pojęć. Ciśnienie osmotyczne i obniżenie prężności pary niezupełnie idą w parze, a odnosi się to szczególnie do płynów, które, jak krew, soki tkanek zwierzęcych, zawierają wiele białka. Należy pamiętać, że jeżeli stosujemy pojęcie ciśnienia osmotycznego do charakterystyki danego płynu, np. krwi, to mamy na myśli ciśnienie osmotyczne, które ten płyn wywarłby w osmometrze o błonie nieprzepuszczalnej dla wszystkich ciał rozpuszczonych, a przepuszczalnej tylko dla wody, więc o idealnej błonie wespółprzepuszczalnej. Błon takich niema, i dlatego to wartość ogólnego ciśnienia osmotycznego nie orzeka nic o ciśnieniu osmotycznym efektywnem, które ujawni się wtedy, jeżeli dany płyn będzie oddzielony od rozpuszczalnika przez jakąkolwiek błonę rzeczywistą. Efektywne ciśnienie osmotyczne zależy od przepuszczalności błony dla każdego składnika roztworu z osobna i od stężenia tego składnika. Z sumy tych ciśnień efektywnych częściowych składa się dopiero ciśnienie osmotyczne efektywne całkowite. Wobec otoczek i treści krwinek czerwonych ludzkich ciśnienie

osmotyczne efektywne osocza równa się sumie ciśnienia częściowego soli i białek; wobec krwinek psich sumie ciśnienia soli, białek i cukru; wobec przesączu w torbecie Bowmana ciśnienie efektywne osocza równa się tylko ciśnieniu częściowemu białka, gdyż kłębuszki Malpighiego są przepuszczalne dla soli.

Należałoby w tych wypadkach, kiedy się ma na myśli i kiedy się określiło tylko stężenie cząsteczkowe, operować również tylko tem pojęciem i charakteryzować roztwór tylko przez podawanie Δ , albo stężenia cząsteczkowego, obliczonego z Δ . O ciśnieniu osmotycznym natomiast należałoby mówić tylko wtedy, kiedy można zdać sobie sprawę z wielkości ciśnienia efektywnego.

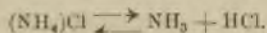
2. Dysocjacja elektrolityczna.

W badaniach de Vriesa nad działaniem plazmolitycznym roztworów wyszła na jaw różnica między związkami takimi, jak cukry i aminokwasy, a solami. Sole (np. NaCl, CaCl, KCl, MgSO) działały plazmolitycznie w stężeniach mniejszych aniżeli stężenia, obliczone z ich ciężarów cząsteczkowych. Jeżeli cukier trzcinowy (c. cz. = 342) wywoływał plazmolizę w roztworze 6‰, to sól kuchenna o ciężarze cząsteczkowym 58·5 powinna była działać w stężeniu $\frac{6 \cdot 58 \cdot 5}{342} = 1 \cdot 03 \text{‰}$; w rzeczywistości działała już w stężeniu 0·65‰, tak, jak gdyby miała ciężar cząsteczkowy 37. Inne metody, zastosowane do soli, mocnych kwasów mineralnych i zasad, dały podobnie nienormalne wyniki: określając ich ciężar cząsteczkowy zapomocą metody obniżenia punktu tania, podwyższenia punktu wrzenia, obniżenia prężności pary lub pomiarów ciśnienia osmotycznego, otrzymywano zawsze wartości zbyt niskie, które trzeba pomnożyć przez współczynniki, wynoszące dla soli, kwasów i zasad jednowartościowych od 1·5 do 2. Współczynniki te określamy przez literę *i*; znaczenie ich wynika ze wzoru:

i. ciężar cząsteczkowy określony = ciężar cząsteczkowy teoretyczny;

nazywamy je, jeżeli mowa o ciężarze cząsteczkowym, czynnikami van t'Hoffa, albo odwrotnie, w odniesieniu do ciśnienia osmotycznego — współczynnikami izotonicznymi de Vriesa.

Sole, kwasy mocne i ługi zachowują się tak, jak gdyby ich cząsteczki były w roztworze rozszczepione na kilka cząsteczek. Procesy podobne były znane oddawna: para salmiaku np. rozszczepia się w wyższych temperaturach na chlorowodór i amoniak:



W skrajnem rozcieńczeniu rozkład jest zupełny, gęstość pary jest wtedy zmniejszona do połowy, ilość cząsteczek podwójna. Zanim rozkład zupełny nastąpi, to część salmiaku jest obecną w postaci cząsteczek NH_4Cl , część jako HCl i NH_3 . Jeżeli w gram-cząsteczce salmiaku ułamek α rozpadł się na HCl i NH_3 , to ilość gram-cząsteczek wzrosła z 1 na

$$(1 - \alpha) \quad + \quad 2\alpha$$

część nierozszczepiona część rozszczepiona.

Ogólnie, jeżeli związek rozszczepia się (dysocjuje) na *n* innych, a ułamek gram-cząsteczki rozszczepiony wynosi α , to ilość cząsteczek wzrasta z 1 na

$$(1 - \alpha) + n\alpha.$$

Gdybyśmy tedy określali w parze salmiaku stężenie cząsteczkowe przez oznaczenie gęstości pary, to znaleźlibyśmy wartość zbyt wielką, a współczynnik *i*, przez który trzeba pomnożyć stężenie teoretyczne, ażeby otrzymać rzeczywiste, wynosi

$$i = (1 - \alpha) + n\alpha,$$

$$i = 1 + (n - 1)\alpha.$$

Ułamek gram cząsteczki rozłożony, czyli stopień dysocjacji równa się:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}.$$

Dla par salmiaku $n = 2$, a (i) osiąga w skrajnym wypadku, przy wielkiem rozrzedzeniu pary, również wartość 2. Wtedy

$$\alpha = \frac{2 - 1}{2 - 1} = 1,$$

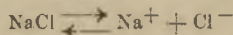
zatem wszystkie cząsteczki salmiaku są rozszczerpione.

Zupełnie, podobnie zachowują się roztwory. Wartość (i) dla roztworów soli kuchennej, obliczona ze stosunku ciężaru cząsteczkowego teoretycznego do określonego zapomocą metody kryoskopowej, wynosi dla roztworów $\frac{1}{5}$ normalnych: $i = 1.86$, dla $\frac{1}{10}$ normalnych: 1.99 , więc blisko 2; 2 jest wartością skrajną dla największych rozcieńczeń. Wtedy przyjmujemy, że $\alpha = 1$, stąd wynika, że

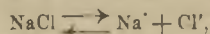
$$n = 1 + \frac{i - 1}{\alpha} = 2.$$

Sól kuchenna NaCl rozpada się zatem na dwie cząsteczki.

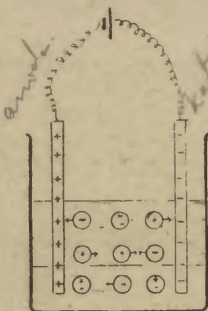
Arheniusz wysnuł z tych faktów słynną teorię dysocjacji elektrolitycznej. Zwrócił uwagę na to, że właśnie te związki, które zachowują się co do ciśnienia osmotycznego nienormalnie, przewodzą w roztworach wodnych prąd elektryczny: są nimi sole, kwasy, zasady. Wywnioskował, że, jeżeli się zachowują tak, jak gdyby były rozszczerpione na dwie lub więcej cząsteczek, to są rzeczywiście rozszczerpione; elektrolity podwójne, jak NaCl, są rozłożone na dwie cząsteczki, nabite przeciwnymi ładunkami elektrycznymi. Te nabite cząsteczki, trwałe w roztworze wodnym, przewodzą prąd elektryczny. Dysocjację elektrolityczną soli kuchennej wyrażamy przez wzór:



albo przez symbole:



których tu stale będziemy używać.



Ryc. 13.

Przez znaki Na', H', K', Ca'', Mg'', Fe'', Fe'''. i t. d., obejmujące kationy, i znaki Cl', Br', NO', SOH', SO'', Fe''(CN)''''', obejmujące anjony, zaznaczamy, że nie jest mowa o atomach danych pierwiastków, lecz o jonach, osobliwym stanie atomów i rodników w roztworze elektrolitu zdysocjowanego. Przez liczbę kropek ' albo kreszek ' oznaczamy wartośćsiowość jonów.

Cechą jonów są przedewszystkiem ich ładunki elektryczne, dodatnie u jonów metalowych i wodoru, ujemne u jonów kwasowych; te ładunki sprawiają, że w polu siły elektrobodźczej jony dodatnie, kationy, wędrują do bieguna ujemnego, do katody, zaś jony ujemne, anjony, idą do bieguna dodatniego, do anody; u biegunów, elektrod, wyładowują się, tworząc albo cząsteczki obojętne, albo też reagując wtórnie.

Ładunek każdej gram-cząsteczki jonu jednowartościowego wynosi 96540 Coulombów; ładunek ten nazywamy jednostką Faradaya i oznaczamy przez znak F. Jony dwuwartościowe noszą ładunki: 2 F, trójwartościowe: 3 F, a n-wartościowe: n F.

Jony istnieją w roztworze niezależnie od przewodzenia przez roztwór prądu. Dysocjacja elektrolityczna następuje z rozpuszczeniem elektrolitu, a zdolność dysocjująca rozpuszczalnika stoi w związku z jego stałą dielektryczności. Tem większą część elektrolitu rozpada się na jony, im bardziej roztwór jest rozcieńczony; w bardzo wielkich rozcieńczeniach cały elektrolit jest zdysocjowany; mówimy wtedy, że elektrolit jest nieskończenie rozcieńczony.

Atomy*) są według nowych pojęć układami, w których elektrony, t. j. cząsteczki elektryczności ujemnej, krążą w określonych torach dookoła środkowej cząsteczki elektryczności dodatniej, jak planety dookoła słońca. Wielkość elektronu jest daną przez następujące liczby: masa jego jest równą $\frac{1}{1800}$ masy atomu wodoru, wynosi więc $8.4 \cdot 10^{-28}$ g; ładunek: $4.71 \cdot 10^{-10}$ jednostek elektrostatycznych; promień: $2 \cdot 10^{-13}$ cm.

Znamy elektrony wolne z promieni katodowych; natomiast cząsteczki elektryczności dodatniej są zawsze związane z materją pierwiastków. Cząsteczka elektryczności dodatniej, stanowiąca słońce środkowe, jądro atomów, ma w atomie wodoru najmniejszą masę, w atomach innych wynosi całe wielokrotności wodoru. Nabój jądra dodatniego w atomie wodorowym wynosi tyle, co nabój elektronu, więc $-4.71 \cdot 10^{-10}$ jednostek elektrostatycznych, masa tyle, co masa atomu wodoru, więc $1.6 \cdot 10^{-24}$ g; promień jądra zatem $1 \cdot 10^{-16}$ cm.

Stosunek wielkości jądra i elektronu do atomu uzmysłowimy sobie, jeżeli porównamy rozmiary z rozmiarami ziemskimi. Wielkość jądra centralnego ma się do atomu, jak wielkość jabłka do wielkości kuli ziemskiej; wielkość elektronu odpowiada w tych wymiarach wielkości sporego budynku.

Wielkość naboju w jądrze dodatnim atomów jest tylekroć większą od naboju jądra wodorowego, ile wynosi liczba porządkowa danego pierwiastka w układzie perjodycznym: Weźmy pierwszy rząd układu perjodycznego:

	O	I	II	III	IV	V	VI	VII	Kolumna układu perjodycznego	
	H	2 He	3 Li	4 Be	5 Be	6 C	7 N	8 O	9 F	Liczba porządkowa pierwiastka
	1 008	3.99	6.94	9.1	11	12.00	14.01	16.00	19	Ciężar atomowy

Wodór składa się z jądra dodatniego elementarnego i z elektronu, hel z podwójnie nabitego jądra i dwu elektronów, lit z potrójnego jądra i trzech elektronów, fluor z dziewięciokrotnego ładunku dodatniego i dziewięciu elektronów. Najwyższy nabój dodatni i najwyższą liczbę elektronów zawiera uran, mianowicie 92 razy więcej, niż wodór.

Przedstawianie podstaw powstającej dziś chemji nie należy do zakresu tego podręcznika; możemy tylko odesłać czytelnika do podręczników lub referatów w sprawach, która z mieszającą na miesiac się rozwijają; czas, w którym to piszemy, jest prawdziwie bohaterskim okresem w dziejach fizyki i podstaw chemji**). Nakreśliśmy tylko pokrótce zarys pojęć o atomach i o jonach.

Najprostszy atom wodorowy składa się z elementarnego jądra elektryczności dodatniej, dookoła którego krąży w odległości $0.55 \cdot 10^{-8}$ cm elektron, wykonując $6.2 \cdot 10^{15}$ obiegów na sekundę. Dwa takie układy łączą się w cząsteczkę wodorową, gdzie elektrony obiegają na wspólnem kole o promieniu $0.95 \cdot 0.55 \cdot 10^{-8}$, a jądra dodatnie, odpychające się wzajemnie, stoją na osi prostopadłej do tego koła, w odległości $1.22 \cdot 10^{-8}$ cm.

Podwójny nabój dodatni, to jon gazowy helu (He^{++}), znany jako cząstka α ze zjawisk promieniotwórczych. Obojętny atom helu składa się z dwóch elektronów, krążących na jednym torze dookoła cząstki α . Można obliczyć, że dwa takie układy muszą się wzajemnie odpychać, że nie może z nich powstać cząsteczka dwuatomowa helu.

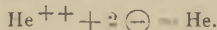
W licie jądro ma nabój potrójny, ale elektrony nie krążą już na jednym torze: dwa z nich krążą na torze wewnętrznym, którego promień wynosi $0.362 \cdot 0.55 \cdot 10^{-8}$ cm, jeden na torze zewnętrznym, w odległości $1.132 \cdot 0.55 \cdot 10^{-8}$ cm. Elektrony wewnętrzne obiegają 7.65 razy prędzej niż w wodrze, zewnętrzne powolniej (0.71 szybkości wodorowej).

*) Ob. Stock, Ultrastrukturchemie der Atome, Berlin 1920.

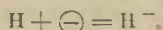
**) Boru, Der Bau der Materie, Berlin 1920. — A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. Brunschw 1921. — Graetz, Die Atomtheorie, 1920.

Fluor ma — przypuszczalnie — budowę następującą: dokoła dziewięciokrotnie nabitego jądra krąży — jak w helu i w litie — dwa elektrony; siedm elektronów krąży na torach bliżej nieznanych, zewnętrznych.

Możemy przejść do objaśnienia jonu. Układy uważane dotąd są elektrycznie obojętne: zawierają równą ilość nabożów dodatnich i ujemnych i są względnie trwałe, bądź to jako atomy (hel, lit), bądź też jako cząsteczki (wodor, fluor). Przy rozkładzie promieniotwórczym powstaje hel pozbawiony elektronów, jako atom z podwójnym nabożem dodatnim, cząstka α ; taka cząstka może odebrać elektrony metalom (które nabierają przytem naboju dodatniego, albo tracą ujemny) i stać się obojętnym atomem helu.



Jon dodatni powstaje przez utratę elektronu; jon ujemny powstaje przez połączenie atomu obojętnego z elektronem. Znamy np. jon wodorowy ujemny, powstający przy wyładowaniach i znaleziony w promieniach kaulikowych: jest to połączenie wodoru z elektronem:



gdzie dwa elektrony krąży na torze 1'33 razy większym, niż w obojętnym atomie wodoru. Układ ten jest obdarzony nabożem ujemnym i jest nietrwałym.

Otóż szczególnie trwałymi są takie układy, w których jądro jest otoczone dwoma elektronami w okręgu wewnętrznym, podobnie jak w helu; a jeśli zawierają więcej elektronów i wyższe ładunki, to szczególnie trwałymi są wtedy, jeżeli prócz dwóch elektronów wewnętrznego kręgu zawierają ośm elektronów, rozmieszczonych we warstwie zewnętrznej, jak przypuszczamy, w narażach szescianu. Takie układy są dane w rzadkich zero-wartościowych gazach: helu, neonie, argonie; hel zawiera tylko dwa elektrony, neon prócz tych dwóch jeszcze ośm zewnętrznych, argon dwa wewnętrzne i po ośm w dwu kręgach (warstwach) zewnętrznych (Kossel).

Podobnie zbudowane układy, w których jednak liczba nabożów dodatnich nie jest równą liczbie ujemnych, powstają z innych pierwiastków przez odszczepienie elektronów, albo przez połączenie z elektronami; przez odszczepienie elektronu powstają z wodoru i metalów jony dodatnie, przez zwiążanie elektronów powstają — np. z chlorowców — jony ujemne.

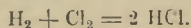
Tak np. powstaje z atomów przez odszczepienie elektronów, jon dodatni	H	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc,
złożony z nabożów dodatnich i elektronów	1	1	2	3	1	2	3
Z tego w kręgu wewnętrznym	1	11	12	13	19	20	21
w pierwszym zewnętrznym	0	8	8	8	8	8	8,
w drugim zewnętrznym	0	0	0	0	8	8	8;
jon ten posiada nabój:	+	+	++	+++	+	++	+++.

Podobnie powstaje z atomów obojętnych przez przyłączenie elektronów jon ujemny	F	Cl
złożony z nabożów dodatnich oraz elektronów	1	1
Z tych w kręgu wewnętrznym	F'	Cl'
w kręgu zewnętrznym pierwszym	9	17,
w kręgu zewnętrznym drugim	10	18.
jon ten posiada nabój	2	2,
	8	8,
	0	8;
	—	—.

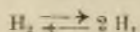
Teorja nie wyjaśniła jeszcze bliżej budowy jonów o wyższych ciężarach atomowych; ale zwróćmy uwagę na to, że po bromie (35) następuje gaz szlachetny krypton (36), który ma tyle elektronów co jon bromowy (36), że po jodzie (53) idzie ksenon (54), który ma tyle elektronów co jon jodowy; że przez odszczepienie 1, 2, 3 elektronów powstaje z rubidu (37), strontu (38), itru (39), jon jedno- (Rb'), dwu- (Sr'), trójwartościowy (Y''') o takiej liczbie elektronów, co krypton (36); podobnie z cezu (55), baru (56), lantanu (57), ceru (58) jony Cs', Ba'', La''', Ce'''' o tej samej liczbie elektronów co ksenon (54).

Wynika stąd, że jon danego metalu lub metaloidu, to nowy układ elektronów, układ o nowych własnościach, który z pierwiastkiem obojętnym ma wspólną budowę i wielkość jądra, oraz wewnętrznych kręgów elektronowych; ponadto zawiera nadmiar nabożów dodatnich lub ujemnych, który działa przyciągająco na układy nabite przeciwnie.

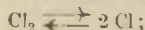
Weźmy pod uwagę reakcję między wodorem a chlorem



Układ H_2 niechaj będzie w drobnej części rozbity w myśl równania



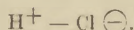
podobnie



zamiast H możemy pisać $H^+ \ominus$, zaznaczając przez to, że wodór jest związkiem jądra jednowartościowego z elektronem. Znajdzie wtedy reakcja:



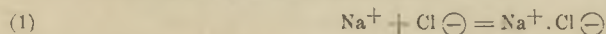
gdzie $Cl \ominus$ oznacza już jon chlorowy; dodatni jon H^+ i ujemny $Cl \ominus$ przyciągają się, tworząc chlorowodór, który wyrazimy przez wzór:



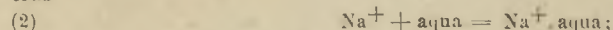
W ten sposób można wyobrazić istotę związków dwubiegunowych, które w roztworach wodnych tworzą elektrolity. Chlorowodór, chlorek sodowy, potasowy i t. p., to nie związki atomu metalowego z atomem metaloidu lub resztą kwasową, lecz związek trwałego jonu dodatniego z takimże ujemnym, spojony przez siłę przyciągania elektrostatycznego.

Takie związki jonów są zawarte w kryształach. Teorię budowy kryształów stworzono na podstawie analizy ich sieci z pomocą krótkofalowych promieni Roentgena, dla których układ atomów w kryształach stanowi podobnie sieć dyfrakcyjną, jak kreski zwykłej sieci, rytej na szkle, dla długofalowych promieni świetlnych; analiza wykazała, że np. kryształów $NaCl$ nie tworzą rozmieszczone prawidłowo w narożach sześciannu cząsteczki $NaCl$, lecz atomy Na i Cl ; i to nie atomy obojętne, lecz jony Na^+ i $Cl \ominus$ są budulcem, z którego ułożoną jest sieć przestrzenna kryształu $NaCl$.

Na tych podstawach opartą jest teoria, która tłumaczy nam istotę jonów elektrolitowych: Jony elektrolitów są związkami jonów z wodą, są to jony uwodnione (K. Fajans). Jony Na^+ i $Cl \ominus$, ułożone w kryształach soli kuchennej, pozostają pod działaniem wzajemnego przyciągania; jeśli się stykają z wodą, wtedy katjony pozostają także pod działaniem powinowactwa wody do katjonu Na^+ ; mamy zatem dwie reakcje:

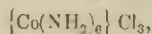


oraz

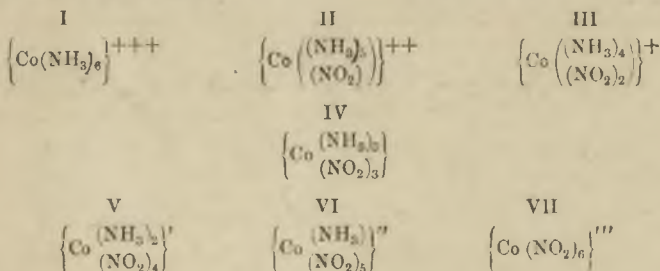


jon sodowy uwodniony określamy przez znak $Na^+ \cdot aqua$ albo Na^+ .

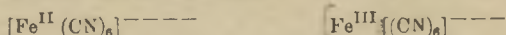
Powinowactwo jonów do wody jest prawdopodobnie pokrewne z tem, które łączy atomy metalowe, bez względu na ich wartościowość, z 2, 4, 6 cząsteczkami związków nienasyconych, o słabych powinowactwach, np. z NH_3 , H_2O , CN , NO . Jako przykład takiego związku niech służy jeden z t. zw. kobaltjaków



który rozpada się w roztworze wodnym na jon $Co(NH_2)_6^{+++}$ i 3 Cl^- ; zawiera zatem amoniak w trwałym związku z kobaltem. Jeżeli grupy związane z metalem są O-wartościowe, wtedy wartościowość kompleksu pozostaje niezmienną; jeżeli te grupy posiadają wartościowości wolne, wtedy wartościowość kompleksu równa się sumie algebraicznej wartościowości metalu i grup z nim związanych. Weźmy szereg związków kobaltu z amoniakiem i grupą NO_2 ; tworzą one katjony, nieelektrolit albo anjony, zależnie od ilości grup NO_2 , które zawierają



Jony I, II, III są katjonami i tworzą sole z trzema, dwoma, jednym jonom chlorowym, związek IV jest nieelektrolitem, jony V, VI, VII anionami kwasu, który z jednym, dwoma, trzema jonami np. potasu daje sole. Ponieważ wartościowość kobaltu jest +3, wartościowość sześciu (NO_2^-) wynosi -6, przeto cały kompleks ma wartościowość -3. Do tej klasy związków należą np. znane żelazo i żelazicyjanki

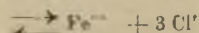
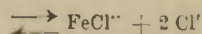
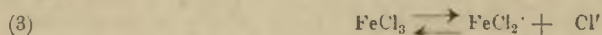
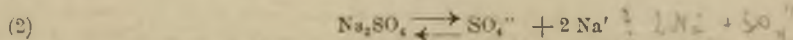


Zatrzymaliśmy się nieco dłużej nad tą ważną klasą związków, do której jeszcze wrócić nam przyjdzie, kiedy będzie mowa o barwniku krwi i o chlorofilu; siły przyciągające atomu, czynne w tych związkach, a łączące co najwyżej 6 cząsteczek silnie z atomem metalu, są zapewne także istotą powinowactwa katjonów do wody.

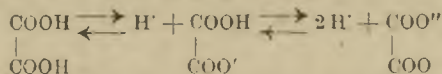
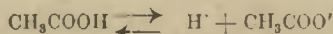
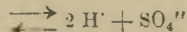
Jony są zatem właściwie układami chemicznie odmiennymi niż atomy, z których powstały; cechuje je nadmiar nabożów (składników elementarnych materji) ujemnych lub dodatnich, zależny w trwałych formach jonów, powstających egzotermicznie, od istoty atomu. Związkami jonów dodatnich z wodą są katjony elektrolitów, anjony są podobnie uwodnionymi jonami ujemnymi. Elektrolity są układami zbudowanymi z jonów; także w stanie stałym krystalicznym.

A że w roztworze wodnym działa także wzajemne przyciąganie elektrostatyczne, przeto z jonów powstają cząsteczki niezdisocjowane i następuje asocjacja jonów.

Podaliśmy wyżej wzór dysocjacji elektrolitycznej soli NaCl; uzupełnimy przez wzory dysocjacji soli o jonach wielowartościowych:



Kwasy są zdisocjowane na katjon wodorowy H^+ , który przy elektrolizie daje u katody wodór H_2 , i na anjon kwasowy, np.:



Ilość ładunków ujemnych i dodatnich powstałych — a raczej rozdzielonych — przy dysocjacji elektrolitycznej jest zawsze jednakowa; dlatego nie dostrzegamy ładunków elektrycznych w płynie, zawierającym elektrolit.

Powiedziano, że roztwory tych ciał, których dysocjację stwierdzono także na innej drodze, przewodzą prąd elektryczny; przewodzą jako przewodniki drugiego rzędu, więc przewodzenie jest połączone z rozkładem chemicznym roztworu. Wyobrażamy sobie, że przewodzenie polega właśnie na wędrowaniu nabitých dodatnimi ładunkami katjonów do katody,

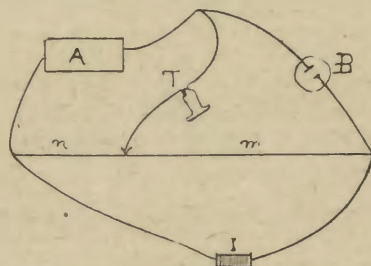
anjonów nabitych tą samą liczbą ładunków ujemnych do anody. Stąd wynika prawo Faradaya: jednakowe ilości elektryczności przenoszą do elektrod równoważniki chemiczne ($\frac{\text{ciężar atomowy}}{\text{wartościowość}}$) pierwiastków. Jeżeli u elektrod jony znikają (np. wydzielają się jako metal na katodzie, jako chlor u anody), to podług prawa o równowadze chemicznej nowy ułamek rozpuszczonych cząsteczek musi ulegać dysocjacji.

Prąd przewodzą tylko jony, nie przewodzą go cząsteczki niedysocjowane; przewodnictwo roztworu musi zatem być tem większe, im więcej w nim jest jonów. Roztwór kwasu solnego $\frac{1}{10}$ normalny, w którym przez określenie pozornego ciężaru cząsteczkowego można stwierdzić niemal zupełną (około 95%) dysocjację na jony H^+ i Cl^- , przewodzi doskonale, przedstawia bardzo mały opór elektryczny; ta sama objętość kwasu octowego ($\frac{1}{10}$ normalny), który jest zdysocjowany bardzo słabo (około 2%), ma przewodnictwo małe, duży opór.

Jako miarę zdolności przewodzenia stosujemy wartość odwrotną oporu; jeżeli ciało ma opór w , to przewodnictwo elektryczne wynosi $\frac{1}{w}$. Jednostką przewodnictwa jest przewodnictwo ciała, które w formie słupa o długości 1 cm a przekroju 1 cm ma opór 1 Ohma.

O sposobach mierzenia przewodnictwa, czy oporu znajdzie czytelnik informacje w podręcznikach chemji, chemji fizycznej, fizyki*). Ograniczymy się do zaznaczenia, że przewodnictwo roztworów rozcieńczonych mierzy się w mostku Wheatstona, zapomocą prądów zmiennych (induktorjum I), nie wywołujących polaryzacji elektrod. (Ryc. 14.)

Jeżeli w kombinacji „mostku Wheatstona” stosunek oporu badanego B na się do znanego oporu reostatu A, jak opór odcinka (m) napiętego drutu ($m \cdot n$) do oporu odcinka (n), wtedy w gałęzi T prądu nie ma, poznajemy to po milczeniu (albo minimum tonu) telefonu włączonego w tę gałąź. Roztwory badane znajdują się w odpowiednich naczyniach, między elektrodami platynowemi, pokrytemi czerwią platynową



Ryc. 14.

W myśl powyższego określenia jednostki przewodnictwa mierzymy przewodnictwo właściwe roztworów, określając opór słupa cieczy, zawartego między elektrodami o powierzchni 1 cm² a odległymi o 1 cm. Roztwory tego samego elektrolitu mają przewodnictwo właściwe tem większe, im wyższe stężenie. Uwzględnijmy jednak stężenie cząsteczkowe roztworów i porównajmy nie przewodnictwo właściwe, ale przewodnictwo takich ilości roztworów, które zawierają po gram-cząsteczce elektrolitu. Niech np. litr roztworu normalnego NaCl będzie umieszczony w przestrzeni między elektrodami o powierzchniach 1000 cm², odległymi o 1 cm; 10 litrów roztworu $\frac{1}{10}$ normalnego NaCl między elektrodami tak samo rozstawionemi, ale o powierzchniach 10000 cm²; wartości przewodnictwa, odpowiadające przewodnictwu gram-cząsteczki NaCl, rozpuszczonej raz w litrze, drugi raz w 10 litrach, określamy jako przewodnictwo cząsteczkowe. Z przewodnictwa właściwego obliczamy przewodnictwo cząsteczkowe, dzieląc je przez zawartość gram-cząsteczek w 1 cm³ roztworu: jeżeli roztwór normalny NaCl (58 g w litrze) ma przewodnictwo właściwe 0.074 odwrotnych ohmów, to przewodnictwo cząsteczkowe tego roztworu wynosi 0.074.1000, więc 74; jeżeli przewodnictwo właściwe roztworu $\frac{1}{10}$ n. NaCl wynosi 0.0092, to przewodnictwo cząsteczkowe wynosi 0.0092.10000, więc 92 odwrotnych Ohmów (92 Mho).

*) Np. w Podręczniku do badań fizjologiczno-chemicznych L. Marchlewskiego, t 1, str. 38—51.

Porównywanie przewodnictwa cząsteczkowego wykazało, że wzrasta ono w miarę rozcieńczenia i dochodzi wreszcie do wartości skrajnej: wartość ta, to przewodnictwo roztworu nieskończenie rozcieńczonego, które dla soli, silnych kwasów i ługów osiąga się już przy zawartości gram-cząsteczki w objętości 10000 do 100000 litrów wody. Przyjmujemy, że w roztworze elektrolitu nieskończenie rozcieńczonym, którego przewodnictwo cząsteczkowe określamy przez znak μ_{∞} , wszystkie cząsteczki są dysocjowane; dany roztwór o objętości v , zawierający gram-cząsteczkę elektrolitu na przewodnictwo cząsteczkowe: $\mu_v < \mu_{\infty}$; zdysocjowanym jest tylko ułamek cząsteczki, równy α ; ułamek ten nazwalimy stopniem dysocjacji. Ułamek ten powinien być równy stosunkowi μ_v do μ_{∞} :

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}$$

Przewodnictwo cząsteczkowe w rozcieńczeniu bardzo wielkiem i w rozcieńczeniu danem pozwala obliczyć stopień dysocjacji elektrolitycznej w danem rozcieńczeniu; wartości stopnia dysocjacji tak określone są zgodne z wartościami, obliczonymi dla tych samych roztworów na podstawie pozornych ciężarów cząsteczkowych i stężeń cząsteczkowych działających plazmolitycznie; stąd wniosek, że cząsteczki, przewodzące prąd elektryczny, są właśnie temi cząsteczkami, na które się ciało w roztworze rozpadło.

Uzualiliśmy za elektrolity sole wszelkiego rodzaju, mocne kwasy i ługi; o słabym kwasie octowym wspomnieliśmy, że jest tylko nieznacznie dysocjowany. Pomiaru stopnia dysocjacji:

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}$$

wykazały, że sole są naogół w wysokim stopniu rozłożone na jony; podobnie kilka mocnych kwasów mineralnych: HNO_3 , HCl ; HBr ; HJ ; H_2SO_4 i mocne ługi KOH ; NaOH ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oraz wodziany zasad organicznych czwartorzędowych, np. $\text{HO}-\text{N}(\text{CH}_3)_4$. Natomiast ogół kwasów organicznych, amoniak i aminy, to elektrolity bardzo słabe, w bardzo niskim stopniu zdysocjowane; w rozcieńczeniach, w których praktycznie można jeszcze mierzyć przewodnictwo, dysocjacja wynosi zaledwie kilka odsetek. Ale w jaki sposób dowiedzieliśmy się o przewodnictwie cząsteczkowym w rozcieńczeniu nieskończenie wielkiem, gdzie cały słaby elektrolit jest dysocjowany? Obliczyliśmy je na podstawie „twierdzenia o niezależnym przewodnictwie jonowym“, wykrytego przez Kohlrausch'a; objaśnimy to prawo.

Zastanówmy się nad przewodnictwem cząsteczkowym chlorku i azotanu sodowego i potasowego w roztworach $1/10000$ normalnych, więc niemal „nieskończenie rozcieńczonych“: dane liczebne są zestawione w tabliczce, ukazującej zarazem różnice między chlorkiem a azotanem, solami potasowymi a sodowymi.

	Chlorek	Azotan	Różnica
K	129.05	125.49	3.56
Na	108.06	104.53	3.53
Różnica wynosi:	20.99	20.96	

Podobnie dla soli potasowych i litowych:

	Chlorek	Azotan	Różnica
K	129.05	125.49	3.56
Li	98.06	94.38	3.68
Różnica wynosi:	30.99	31.11	

Różnica przewodnictwa cząsteczkowego między solami potasowymi a sodowymi jest jednakowa; podobnie między solami potasowymi i litowymi; różnica między przewodnictwem chlorków a azotanów wyraża się przez tę samą liczbę dla soli potasowych, sodowych i litowych.

Wymiana jonu potasowego na sodowy albo litowy wywoła jednakową zmianę przewodnictwa cząsteczkowego w chlorku i w azotanie: katjon ma widocznie w przewodnictwie cząsteczkowym ściśle określony udział, niezależny od rodzaju związanego z nim anjonu. To samo odnosi się do składnika kwasowego; ujmiemy twierdzenie o „niezależnem przewodnictwie jonowem“ w następujące równanie, w którym przewodnictwo cząsteczkowe każdej soli przedstawiamy jako sumę niezależnych przewodnictw równoważnikowych jonów. Przewodnictwo równoważnikowe katjonów określamy przez znak u ze wskaźnikiem oznaczającym rodzaj katjonu, np. u_K ; podobnie przewodnictwo anjonów np. przez v_{Cl} . Mamy tedy:

$$(1) \quad (u_K + v_{Cl}) - (u_{Na} + v_{Cl}) = (u_K + v_{NO_3}) - (u_{Na} + v_{NO_3}),$$

$$(2) \quad (u_K + v_{Cl}) - (u_K + v_{NO_3}) = (u_{Na} + v_{Cl}) - (u_{Na} + v_{NO_3}).$$

Równania te wyrażają, że przewodnictwa u_K , u_{Na} , v_{Cl} , v_{NO_3} mają ściśle określone wartości, niezależne od przewodnictwa drugiego jonu, z którym są w soli skombinowane; przewodnictwo cząsteczkowe elektrolitu, to suma przewodnictw jonowych:

$$(3) \quad \mu_{\infty} = u + v,$$

a przewodnictwa jonowe, to stałe charakterystyczne dla każdego jonu, zależne w roztworze wodnym tylko od temperatury.

Nie znając jeszcze wartości przewodnictw potasu, sodu, litu, zauważamy, że są różne, i że

$$u_K > u_{Na} > u_{Li}.$$

Różnice nie mogą wynikać z różnic ładunków elektrycznych, bo wedle drugiego prawa Faradaya ładunki jonów jednowartościowych są równe; wobec tego różnice w przewodnictwie jonowem muszą polegać na rozmaitej ruchliwości jonów. Pod wpływem tej samej siły elektrobodźczej jon potasowy porusza się chyżej aniżeli sodowy, sodowy chyżej aniżeli litowy; przypuszczamy, że różnice polegają głównie na oporze tarcia, którego doznaje jon wędrujący, a opór tarcia zależy od objętości jonu.

Jeżelibyśmy umieli określić stosunek ruchliwości jonów soli, której μ_{∞} jest znana, to moglibyśmy obliczyć przewodnictwa jonów tej soli: bo oprócz równania

$$(3) \quad u + v = \mu_{\infty}$$

mielibyśmy jeszcze

$$(4) \quad \frac{u}{v} = \frac{m}{n},$$

gdzie m oznacza ruchliwość katjonu, n ruchliwość anjonu, wyrażone w dowolnych jednostkach. Wyobraźmy sobie elektrolizę soli, dla której $\frac{m}{n}$ wynosi 3, a zatem katjon jest trzykrotnie ruchliwszy niż anjon.

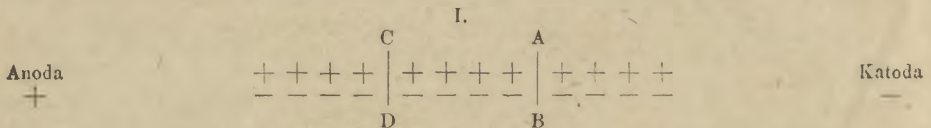
Jeżeli przez roztwór przejdzie taka ilość elektryczności, która na katodzie wydzieli równoważnik metalu (96540 Coulombów), to przez przekrój cieczy, położony w pobliżu katody, przewędrowało (jak przez każdy inny) również tyle elektryczności, więc 1 F. Ale ta jednostka ładunku jonowego nie wędrowała w postaci równych ilości katjonów i anjonów: na anjony i katjony działała ta sama siła elektrobodźcza, zatem ruchliwe katjony musiały wędrować chyżej. Jednostka

ładunku przeszła przez przekrój cieczy (w naszym wypadku, gdzie katjon jest trzy razy ruchliwszy niż anjon) w trzech czwartych jako katjon, w jednej czwartej jako anjon. Ułamki te $\frac{n}{n+m}$ i $\frac{m}{n+m}$ nazywamy liczbami Hittorfa albo ruchliwościami względnymi katjonu, względnie anjonu; jeżeli ruchliwość względną katjonu oznaczymy przez v , to liczba przewodzenia anjonu równa się $(1-v)$:

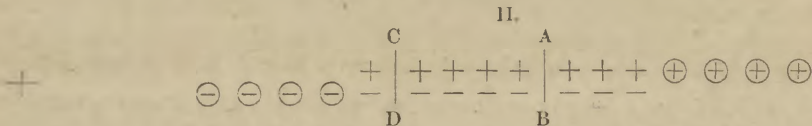
$$(5) \quad v:(1-v) = m:n = u:v.$$

Różnice w liczbach przewodzenia powodują podczas elektrolizy zmiany w stężeniach elektrolitu około katody i anody.

W ryciniei wyobrażony jest schemat uważanego powyżej elektrolitu przed elektrolizą: dwa idealne przekroje odgradzają przestrzeń koło anody i koło katody.



Schemat II przedstawia ten sam układ po przejściu prądu, który wydzielił na katodzie 4 katjony, oznaczone przez znaki \oplus , na anodzie 4 \ominus . Tymczasem przez przekroje A i C przeszły w kierunku katody 3 katjony, w kierunku przeciwnym tylko po 1 anjonie; wynik jest następujący:



Stężenie elektrolitu nie zmniejszy się w przestrzeni środkowej, ale około katody zmniejszy się do $\frac{3}{4}$, około anody do $\frac{1}{4}$ i tak, jak gdyby z wydzielonej na katodzie ilości katjonu, trzykrotnie ruchliwszego niż anjon, $\frac{3}{4}$ pochodziły z okolic anody, $\frac{1}{4}$ z okolic katody*).

Zmiany stężenia przy katodzie i anodzie, wywołane przez elektrolizę, a zmierzone analitycznie, dają liczby przewodzenia; na podstawie ruchliwości względnych, oznaczonych przez Hittorfa, obliczono z wzorów (3) i (5) str. 87, 88 przewodnictwa jonowe; są one zestawione w tablicy: dla $t = 18^0$ oraz

Tablica 5.

Dla	II'	Cs'	K'	NH ₄ '	Na'	Li'	$\frac{Ca''}{2}$	$\frac{Mg''}{2}$
$u =$	3 18	68	64.6	64.4	43.5	33.4	51	45
dla	OH'	$\frac{SO_4''}{2}$	B ₂ '	J'	Cl'	NO ₃ '	F''	
$v =$	174	68	67	66.5	65.5	61.7	46.6	

*) Dla lepszego zrozumienia rzeczy zechce czytelnik zastanowić się nad przykładem analogicznym, w którym anjon jest sześć razy ruchliwszy niż katjon.

W $t = 25^{\circ}$ wynosi dla anjonu kwasu:

Tablica 6.

mrówczanogo	octowego	propjonowego	walerjanowego	kapronowego
$\text{H.COO}'$	$\text{CH}_3\text{COO}'$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}'$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COO}'$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO}'$
$v = 54.5$	40.8	36.5	30.7	29.2

Przewodnictwo cząsteczkowe μ_{∞} każdego elektrolitu można tedy obliczyć, jeżeli zna się przewodnictwo jonów; przewodnictwa cząsteczkowe μ_{∞} dla amoniaku NH_4OH mierzyć nie możemy, gdyż nawet w największych rozcieńczeniach, w których przewodnictwo właściwe jest dostępne dla pomiarów, dysocjacja jest nikłą. W tablicy znajdujemy przewodnictwo jonów NH_4 i OH : suma wartości $174 + 64.2 = 238.2$ jest przewodnictwem cząsteczkowym μ_{∞} amoniaku.

Zastanówmy się nad liczbami, które zestawiono w tablicy przewodnictw jonowych. Najlżejszy jon wodorowy H i lekki wodorotlen OH' wyróżniają się wśród wszystkich innych jonów swoją ruchliwością; przekonamy się, jak doniosłe znaczenie ma szczególna ruchliwość jonu H' w sprawach elektro-fizjologicznych ustroju.

U innych liczb nie widzimy związku między ruchliwością a ciężarem atomowym albo cząsteczkowym jonu: jod, brom i chlor przewodzą niemal jednakowo, choć ciężary atomowe mają się jak $126.9 : 79.9 : 35.46$; fluor $= 19$ jest znacznie mniej ruchliwy; cez, potas i sód również mało się różnią, ciężary atomowe mają się jak $132.8 : 39.1 : 23$; lit $= 6.9$ jest o połowę mniej ruchliwy niż 19 razy cięższy cez. Jeżeli opór, jakiego jony wędrujące doznają, uważamy za opór tarcia w płynie, to musimy przyjąć, że ruchliwość wzrasta odwrotnie z ciężarem cząsteczkowym jonu. Skoro nie wzrasta odwrotnie z ciężarem atomu lub rodnika zjonizowanego, to widocznie ciężar cząsteczkowy jonu nie jest równoznaczny z ciężarem atomu, z którego jon powstał. Przyjmujemy, że atom stanowiący jądro jest w jonach otoczony wieloma cząsteczkami wody i że ten układ stanowi jon; przemawiają za tem obserwacje nad przesunięciem stężenia podczas elektrolizy*). Obliczono, że w największych rozcieńczeniach

sole: KCl NaCl LiCl
są związane z 9 13 21 cząsteczkami H_2O ;

jeżeli w chlorku potasu, gdzie nie różniące się bardzo K' i Cl' mają przewodnictwa niemal równe, przypiszemy jonowi Cl' cztery cząsteczki wody, to wypada, że

K Na Li
są związane z 5 9 17 cząsteczkami wody;

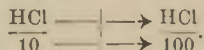
te różnice w uwodnieniu jonów tłumaczą dostatecznie różnice ruchliwości.

Cząsteczki niedysocjowane elektrolitów i cząsteczki nieelektrolitów są w roztworach wodnych także uwodnione, ale w stopniu mniejszym niż jony. Spotkamy się z zależnością uwodnienia od jonizacji przy omawianiu zjawisk elektrochemicznych w białkach.

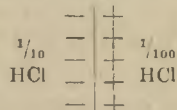
*) Przy elektrolizie np. siarczanu miedziowego i stosowaniu anody miedzianej anjony nie wydzielają się, lecz rozpuszczają równoważną ilość miedzi. W wypadku uważanym powyżej ilość elektrolitu nie uległaby tedy zmianie mimo wydzielenia czterech katjonów na katodzie; stężenie wzrosłoby koło katody o $\frac{1}{4}$, tak, jak gdyby prąd przeniósł $(1 - v) = \frac{1}{4}$ elektrolitu od katody do anody.

Zajmowaliśmy się obszernie sprawą ruchliwości jonów ze względu na sprawy elektrochemiczne ustrojów żywych. W każdej tkance można wykryć istnienie sił elektrobodźczych, które w narządach czynnych, a zwłaszcza w osobliwych narządach elektrycznych ryb dochodzą do wielkiej mocy. Siły elektrobodźcze, powstające bez udziału elektrod metalicznych, są naogół wywołane przez różnice ruchliwości jonów i różnice stężeń elektrolitów.

Różnice ruchliwości, jako własności związanej z istotą każdego jonu, zaznaczają się także wtedy, kiedy jony wędrują nie pod działaniem siły elektrobodźczej, lecz tylko skutkiem sił, wytwarzających ciśnienie osmotyczne i wywołujących dyfuzję. Jeżeli styka się np. kwas solny $\frac{1}{10}$ normalny z $\frac{1}{100}$ normalnym, to jony H⁺ i Cl⁻ dyfundują w kierunku zaznaczonym w szemacie przez strzałkę:



Ruchliwszy pięciokrotnie jon H⁺ wyprzedza jon Cl⁻; ale nie o wiele: bo potężne ładunki przeciwne, którymi jony są obciążone, wytworzą już po nieznacznym rozdzielaniu ładunków wielkie siły elektrobodźcze, które przeciwdziałają dalszemu rozdzielaniu. Na pograniczu roztworów elektrolitu o różnym stężeniu i o różnej ruchliwości jonów musi zawsze istnieć podwójna warstwa ładunków; warstwa utrzymywana w równowadze przez siły osmotyczne, rozdzielające jony i przez siły elektrobodźcze, przyciągające je:



Powierzchnia, na której takie roztwory się stykają, jest zatem siedzibą siły elektrobodźczej, warstwy podwójnej ładunków, skierowanych ładunkami jonu ruchliwszego w stronę mniejszego stężenia elektrolitu.

Te ilości jonu szybszego, które wyprzedzając jon powolniejszy, wytwarzają różnice potencjału między graniczącymi roztworami, są nazbyt małe, ażeby dały się wykryć zapomocą sposobów chemicznych; rozdzielenie anjonu i katjonu poznajemy wyłącznie po sile elektrobodźczej.

Spotykamy się tu ze zjawiskiem nowem; siły, które powodowały osmotyczne przesunięcia ciała rozpuszczonego i rozpuszczalnika, mogą w pewnych warunkach wykonać pracę elektryczną. Tę pracę, względnie energję elektryczną można obliczyć.

Jeżeli gram-cząsteczka ciała roztworzonego rozszerza się ze stężenia c_2 wyższego na c_1 niższe, to może wykonać maksymalnie pracę

$$A = RT \ln \frac{c_2}{c_1} \quad \text{albo} \quad \frac{RT}{0.4343} \log_{10} \frac{c_2}{c_1};$$

naodwrot, trzeba tę pracę wykonać, ażeby gram-cząsteczkę zageścić ze stężenia c_1 na c_2 .

Niechaj dwa płyny stykające się zawierają ten sam elektrolit jednowartościowy w stężeniach c_1 i c_2 . Przeprowadzimy przez te płyny 96540 Coulombów = 1 F tak, ażeby katjony wędrowały od płynu bardziej stężonego (c_2) do (c_1). Przez granicę dzielącą płyny przejdzie ułamek gram-cząsteczki katjonu, równy $\frac{u}{u+v}$; przejdzie od stężenia c_2 do stężenia c_1 , wykona zatem pracę

$$13) \quad A_1 = \frac{u}{u+v} \frac{RT}{0.4343} \log_{10} \frac{c_2}{c_1}.$$

Ułamek gram-cząsteczki anjonów równy $\frac{v}{u+v}$ przejdzie równocześnie w kierunku przeciwnym, ze stężenia niższego c_1 na wyższe c_2 ; na to musi być zużyta, czyli wykonana przez układ uważany praca

$$(14) \quad -A_2 = \frac{v}{u+v} \frac{RT}{0.4343} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Praca uzyskana przez cały proces wynosi zatem sumę algebraiczną ($A_1 + A_2$):

$$(15) \quad A = A_1 - A_2 = \frac{u-v}{u+v} \frac{RT}{0.4343} \log \frac{c_2}{c_1};$$

w ogniwie praca objawi się jako energia elektryczna, którą mierzymy w Volt-Coulombach; w naszym procesie przeszło przez płyny F Coulombów; zatem energia elektryczna

$$(16) \quad (F \text{ Coul.} \cdot E \text{ Volt}) = \frac{u-v}{u+v} \frac{RT}{0.4343} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Stąd siła elektrobodźcza:

$$(17) \quad E = \frac{u-v}{u+v} \left(\frac{RT}{96540 \cdot 0.4343} \right) \log \frac{c_2}{c_1} \text{ Voltów.}$$

Wyraz ujęty w klamry zawiera stałą gazową, wynoszącą 1.99 gram-stopni, czyli 1.99.4.81 Volt-Coulombów; dla temperatury pokojowej $T = 290^\circ$; mamy więc dla tej temperatury

$$(1) \quad \frac{RT}{96540 \cdot 0.4343} = \frac{1.99 \cdot 4.81 \cdot 290}{96540 \cdot 0.4343} = 0.0575$$

$$(18) \quad E = \frac{u-v}{u+v} \cdot 0.0575 \cdot \log \frac{c_2}{c_1} v.$$

Z wzoru tego wynika, że niema siły elektromotorycznej na pograniczu roztworów tego samego elektrolitu równie stężonych, gdyż wtedy wyraz $\frac{c_2}{c_1} = 1$, zatem $\log \frac{c_2}{c_1} = 0$; niema jej również, jeżeli $u = v$, gdyż wtedy czynnik $\frac{u-v}{u+v} = 0$.

Wartości znaczne może mieć siła elektromotoryczna tylko na pograniczu roztworów kwasów i zasad, gdyż tylko wtedy $\frac{u-v}{u+v}$ przybiera wartości większe. Tak np. dla roztworu normalnego HCl i $\frac{1}{100}$ n HCl mamy

$$E = \frac{318 - 65.5}{318 + 65.5} \cdot 0.0575 \cdot \log 100 = 0.66 \cdot 0.0575 \cdot 2 = 0.0690.$$

Natomiast dla normalnego KCl i $\frac{1}{100}$ KCl:

$$E = \frac{64.6 - 65.5}{64.6 + 65.5} \cdot 0.0575 \cdot \log 100 = -0.0006,$$

więc 100 razy mniej niż dla kwasu solnego.

Jeżeli stykają się roztwory różnych jonów jednowartościowych w równych stężeniach cząsteczkowych, to siła elektromotoryczna na ich pograniczu wynosi:

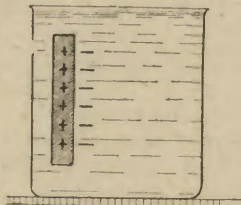
$$(19) \quad E = 0.575 \cdot \log \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1};$$

a dla roztworów, z których jeden zawiera elektrolit ($u_1 v_1$) w stężeniu (c_1), drugi elektrolit ($u_2 v_2$) w stężeniu (c_2)

$$(20) \quad E = RT \frac{(u_1 - v_1) c_1 - (u_2 - v_2) c_2}{(u_1 + v_1) c_1 - (u_2 + v_2) c_2} \ln \frac{(u_1 + v_1) c_1}{(u_2 + v_2) c_2}.$$

Sił elektrobodźczych nie można mierzyć w płynach, jeżeli nie złożyć ich w ogniwo; ogniwo składa się z elektrod metalowych i płynów. Różnice potencjału między elektrodami a płynami muszą być znane, jeżeli mamy z siły elektrobodźczej ogniwa obliczyć tęże siłę na pograniczu rozтворów. Otoż umiemy siły te obliczać.

Uważamy metal zanurzony we wodzie, np. cynk amalgamowany. Od metalu odrywają się jony Zn^{++} i przechodzą do rozтворu; metal nabiera ładunku ujemnego, równego ładunkowi oderwanych jonów. Jest to zjawisko podobne do parowania albo rozpuszczania się, tylko że wielkość ładunków rozdzielonych przez rozpuszczanie się metalu wywołuje siły elektrobodźcze, które kładą kres dalszemu rozpuszczaniu się, zanim jeszcze rozpuszczą się uchwytne ilości cynku.



Ryc. 15.

Podobnie jak ciało rozpuszczalne nie rozpuszcza się, jeżeli się styka z rozтворem nasyconym, podobnie i cynk nie wydziela jonów i nie ładuje się ujemnie w rozтворach, które zawierają jony Zn^{++} w pewnym stężeniu c , którego ciśnienie osmotyczne wyrównuje „prężność elektrolityczną” cynku.

Jeżeli stężenie jonów Zn^{++} jest jeszcze większe niż c , to minimalna ilość tych jonów osadzi się nawet na metalu, który wtedy nabierze ładunku dodatniego.

Różnicę potencjału między metalem a rozтворem można obliczyć z pracy, którą wykonałoby rozpuszczenie się metalu na jony. Jeżeli rozpuści się gram-atom cynku, obciążony ładunkiem $Z.96540$ Coul i utworzy rozтвор o ciśnieniu osmotycznym c , to możemy ten proces uważać za rozprężenie z ciśnienia osmotycznego równego prężności elektrolitycznej cynku C do ciśnienia osmotycznego c . Wtedy praca wykonana wynosi

$$A = E \cdot 2F = \frac{RT}{0.4343} \cdot \log_{10} \frac{C}{c} \quad (21)$$

$$E = \frac{RT}{2F \cdot 0.4343} \cdot \log_{10} \frac{C}{c}$$

Dla elektrody z metalu jednowartościowego, zanurzonego w rozтворze soli tegoż metalu, mamy

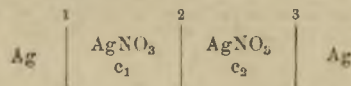
$$E = 0.0575 \log \frac{C}{c} \quad (22)$$

Widzimy więc, że siła elektromotoryczna metalu, zanurzonego w rozтворze, zawierającym kation tego metalu, jest w danej temperaturze określona przez stężenie kationu i przez stałą, charakterystyczną dla tego metalu, prężność elektrolityczną.

Prężność elektrolityczna jest większą u metali nieszlachetnych, niż u szlachetnych. Można porównać jej wartości na podstawie powyższego równania (1), mierząc siły elektromotoryczne elektrod metalowych, zanurzonych w rozтворach normalnych ($c=1$) swoich soli. Jeżeli obrać — dowolnie — jako zero potencjał elektrody wodorowej platyny nasyconej wodorem w normalnym rozтворze H^+ , to otrzymujemy

dla	Zn	Cu	Hg	Ag
wartości $C =$	-0.77	$+0.329$	$+0.753$	$+0.771$

Elektrody uważane tu są elektrodami odwracalnemi, z których jony mogą powstawać bez zmiany rodzaju elektrody i osadzać się na niej. Weźmy ogniwo, w którym elektrody z tego samego metalu są zanurzone w rozтворach nierównie stężonych soli tego metalu:



gdzie

$$c_2 < c_1.$$

Siła elektrobodźcza ogniwa składa się z trzech różnic potencjału 1, 2, 3, a każdą z tych różnic można obliczyć:

$$(23) \quad E = e_1 + e_2 + e_3 = 0.0575 \left[\log \frac{C}{c_1} + \left(-\log \frac{C}{c_2} \right) + \left(-\frac{u-v}{u+v} \log \frac{c_2}{c_1} \right) \right] =$$

$$= 0.0575 \cdot \frac{2v}{u+v} \log \frac{c_2}{c_1}$$

W tem ogniwie koncentracyjnem siła elektromotoryczna jest określona przez stężenia soli, w których elektroda metalowa jest zanurzona; prężność elektrolityczna zniósła się; pomiary siły elektromotorycznej takich ogniw wykazały zupełną zgodność z teorią*).

Ogniwa koncentracyjne tego typu służą do ważnych dla fizjologii pomiarów stężenia jonów wodorowych; z równania (3) wynika, że zmierzysz E można obliczyć $\frac{c_2}{c_1}$; a jeżeli jedna elektroda była zanurzona w roztworze normalnym ($c_1 = 1$), to można siły elektrobodźczej obliczyć nieznaną c_2 jonów elektrody w roztworze drugim.

Siły elektrobodźcze pogranicza płynów układamy do pomiarów w ogniwie, odprowadzając je zapomocą elektrod pomocniczych normalnych, o dokładnie znanej, stałej siły elektrobodźczej. Najczęściej stosuje się elektrode normalną kalomelową, złożoną z rtęci jako metalu, a z nasyconego kalomelem (HgCl) normalnego roztworu KCl jako płynu. Taka elektroda ma siłę elektromotoryczną równą 0·5600 Voltów przy 18°. Dla temperatury t°

$$E_{\text{HI}} - E_{\text{KCl}} = +0\cdot5600 - 0\cdot0006(t - 18)$$

Siła elektrobodźcza
elektrody.

Jeżeli np. chcemy zmierzyć siłę elektrobodźczą na granicy $1/10$ n HCl i $1/100$ n HCl, to złożymy następujące ogniwo:

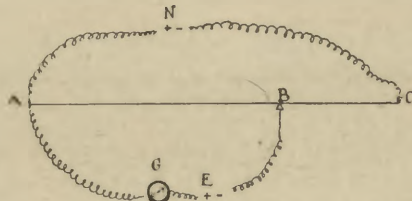
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Elektroda normalna	KCl n	KCl 0·1 n	HCl 0·1 n	HCl 0·01 n	KCl 0·01 n	KCl 0·1 n	KCl n	Elektroda normalna	

łącząc płyny zapomocą knotów bawelnianych, albo zapomocą lewarów (ryc. 16). W tej kombinacji 10 ciu sił elektrobodźczych mamy: cztery pary sił równych a w przeciwnym kierunku skierowanych;

$$\begin{aligned} 1 + 10 &= 0 \\ 2 + 9 &= 0 \\ 3 + 8 &= 0 \\ 4 + 6 &= 0; \end{aligned}$$

siła 7 jest bardzo nikła, wynosi zaledwie 0·0003 Voltów; zatem siła elektrobodźcza całego układu będzie odpowiadała różnicy potencjału 5 między 0·1 HCl a 0·01 HCl.

Mierzy się zwykle siły elektrobodźcze ogniw z pomocą kombinacji Pogendorffa-Du Bois Reymonda, porównując je ze znanymi siłami elektrobodźczymi innych ogniw: jeżeli ruchomy kontakt B dzieli napięty na podziałce drut mierniczy na odcinki AB i BC w takim stosunku, jak stosunek mierzonej siły elektrobodźczej do znanej N, wtedy w układzie niema prądu, siły elektrobodźcze są skompensowane, instrument G nie wykazuje prądu (ryc. 17). Jako instrument wskazujący prąd służy zwykle elektrometr włoskowy.



Ryc. 17.

*) Gdyby połączyć elektrody bezpośrednio z kombinacją płynów, której siłę elektrobodźczą się mierzy

Elektroda	1	2	3	4	5	Elektroda
	KCl n	HCl 0·1 n	HCl 0·01 n	KCl n		

to siła elektrobodźcza ogniwa składałaby się ze sumy sił elektrobodźczych $-2 + 3 + 4$, których nie umielibyśmy eksperymentalnie rozdzielić.

Traktowaliśmy naukę o dysocjacji elektrolitycznej obszernie ze względu na doniosłe znaczenie elektrolitów w ustrojach. Ustroje żywe są przesiąknięte roztworami elektrolitów i jeśli przedtem twierdziliśmy, że życie powstało i istnieje tylko we wodzie, to możemy ściślej powiedzieć, że powstało ono i trwa w rozcieńczonym roztworze elektrolitów; w roztworze soli Na^+Cl^- , K^+Cl^- , $\text{K}_2^+\text{H}^+\text{PO}_4^{3-}$, $\text{KH}_2^+\text{PO}_4^{2-}$, Ca^+Cl_2^- , Ca^+CO_3^- , zawierających ponadto pewne ilości jonów OH^- i H^+ , w rozmaitych, ale zawsze ściśle określonych stężeniach.

Znajomość ogólnych własności takich roztworów i stanu elektrolitów rozpuszczonych jest warunkiem zrozumienia działania i spraw elektrolitów w ustrojach. Woda jest głównym ilościowo składnikiem ustrojów, zarówno co do masy, jak co do liczby cząsteczek; elektrolity stoją co do ilości cząsteczek na drugim miejscu, aczkolwiek przewyższają je co do masy wielkocząsteczkowe ciała (białka, węglowodany, tłuszcze). Zrozumienie składników mineralnych i ich spraw rozpoczęło się dopiero z teorią dysocjacji elektrolitycznej i ciśnienia osmotycznego. To, co o własnościach roztworów i o dysocjacji elektrolitycznej tu powiedziano, będzie w nauce o komórce i tkankach, o sokach i o wydzielinach wciąż stosowane. Nauka o ciśnieniu osmotycznym jest podstawą nauki o wymianie materji między komórkami a płynem, które je otaczają, nauki o pracy wydzielniczej i o pochłanianiu; nauka o dysocjacji elektrolitycznej uzupełnia naukę o ciśnieniu osmotycznym, ponadto daje zupełnie nowy pogląd na roztwory elektrolitów, pogląd zarówno ważny dla fizjologii, jak dla farmakologii i patologji; pogląd ten rozwinie my obszernie. Nauka o nierównej ruchliwości jonów jest podstawą poglądów na siły elektrobodźce, związane ze sprawami chemicznymi i fizyczno-chemicznymi ustrojów żywych. A chemja fizjologiczna i patologiczna rozwija się w kierunku ilościowego ujmowania zjawisk, stara się o to, ażeby poznać i określić jak najściślej czynniki spraw życiowych; coraz dalej podąża w poznaniu i oddzieleniu tych spraw, które fizycznie i chemicznie dadzą się określić, od tajemniczych spraw życiowych, niedostępnych narazie zrozumieniu. W tych dążeniach poglądy i metody chemji fizycznej posunęły chemję fizjologiczną naprzód; a kto chce chemję fizjologiczną zrozumieć w dzisiejszym jej stanie, nie może się ograniczyć do powierzchownej świadomości, że istnieje ciśnienie osmotyczne i że sole, kwasy, zasady są rozszczepione w roztworach na jony, lecz musi się zaznajomić z głównymi prawami i własnościami roztworów.

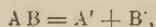
Nauka o dysocjacji elektrolitycznej pojmuje roztwór elektrolitu jako roztwór cząsteczek nierozłożonych i jonów. Roztwór każdego kwasu zawiera jony H^+ , roztwór każdej zasady jony OH^- ; roztwór każdej soli wapniowej jony Ca^{2+} , każdy roztwór chlorku jony Cl^- . Wiadomo, jak to jest ważnem dla chemji analitycznej. W każdym roztworze chlorku można strącić chlor jako AgCl , gdyż każdy roztwór chlorku zawiera Cl^- ; kwas chlorooctowy CH_3ClCOOH zawiera chlor niedysocjujący, dlatego można w nim wykryć chlor zapomocą AgNO_3 dopiero po spaleniu.

To samo odnosi się do spraw fizjologicznych. Serce może bić tylko wtedy, jeżeli płyn przepłukujący zawiera jon Ca^{2+} ; jest rzeczą obojętną, czy zawiera wapiń jako chlorek, azotan, octan czy mleczan, byleby sól była rozpuszczalna i zjonizowana. Działanie lecznicze wszelkich rozpuszczalnych i zdysocjowanych bromków albo jodków jest jednakowe, o ile kation nie ma własnego działania; natomiast nie można zastąpić soli Na^+Br^- przez równoważną ilość bromobenzolu, nie dającego jonów bromowych. Sole strychniny, morfiny, chininy działają niezależnie od tego, z jakim kwasem alkaloidalnym są związane. Rteć działa trująco i odkażająco w postaci wszelkich soli zdysocjowanych, najsłabiej jako cyjanek rtęciowy, niemal zupełnie niedysocjowany. Wszystkie kwasy mają smak kwaśny i to tem silniejszy, im

więcej roztwór zawiera jonów wodorowych: więc zależnie od stopnia dysocjacji i od stężenia; działanie fizjologiczne kwasów, które reguluje przewietrzanie oddechowe, pobudliwość nerwową, wpływa na różnorodne procesa składowe przemiany materji, na działanie fermentów, zależy najczęściej tylko od ilości jonów wodorowych w roztworze, nie od rodzaju anjonu ani od stężenia cząsteczek niezdysojowanych.

Musimy się przeto zastanowić nad prawami, określającymi ilościowo dysocjację elektrolityczną: pragniemy wiedzieć, wiele jonów danego rodzaju znajduje się i działa w roztworze o znanym stężeniu elektrolitu. Powiedzieliśmy o solach, że są w rozcieńczonych roztworach zupełnie zdysocjowane na jony, to samo o silnych kwasach, oraz o wodorotlenkach potasowców i wapniowców. O stężeniach, w których te związki występują w ustrojach, można z pewnością twierdzić, że dysocjacja jest niemal zupełna. Natomiast słabe kwasy organiczne i mineralne, kwas fosforowy i węglowy są w małym stopniu i to rozmaicie dysocjowane; stężenie jonów wodorowych w ich roztworach jest bardzo rozmaite; musimy przeto poznać prawa dysocjacji tych kwasów i zasad słabych.

Do dysocjacji elektrolitycznej można zastosować prawo działania mas podobnie, jak do każdej innej reakcji chemicznej; jeżeli równanie ogólne dysocjacji jest:



tedy podług prawa Guldberga i Waagego:

$$\frac{(A')(B')}{(AB)} = K,$$

gdzie symbole w nawiasach oznaczają stężenia cząsteczkowe. A ponieważ

$$(A') = (B'),$$

przeto

$$\frac{(A')^2}{(AB)} = K.$$

Stosunek kwadratu stężenia jonu do stężenia cząsteczek niezdysojowanych elektrolitu jest stałą; stałą tę nazywamy stałą czyli współczynnikiem dysocjacji elektrolitu.

To prawo nie stosuje się do elektrolitów mocnych, gdzie silne pola elektryczne, w których jony się poruszają, ograniczają ruchy jonu*). Dla naszych spraw można te elektrolity uważać z dostateczną dokładnością za zdysocjowane zupełnie; mamy z nimi do czynienia wyłącznie w roztworach bardzo rozcieńczonych. Będziemy zatem uważali tylko elektrolity słabe, więc takie, które są w drobnej mierze zdysocjowane; są to naogół elektrolity, dające jony H' i OH' , więc woda, słabe kwasy i słabe zasady.

Zacznijmy od dysocjacji wody, która w najczystszyim stanie ma bardzo małe, ale ściśle określone przewodnictwo elektryczne i jest zdysocjowana wedle równania:



daje zatem zarazem jon wodorowy i wodorotlenowy, i to w równych ilościach.

Z prawa działania mas wynika, że

$$(24) \quad \frac{(H')(OH')}{(H_2O)} = K.$$

Iloczyn $(H')(OH')$ ma wartość w porównaniu z (H_2O) bardzo znikomą: litr wody, więc 55 gram-cząsteczek, zawiera tylko $\frac{1}{10000000}$ gram-cząsteczki H' i tyleż

*) Ob. Jabłczyński i Wiśniewski, Prawo równowagi elektrolitów mocnych. Spr. Tow. Nauk. Warszawsk. 1919.

OH'. Gdyby stężenie jonów wodorowych i wodorotlenowych wzrosło kilkakrotnie, to praktycznie ilość cząsteczek wody nie zmniejszyłaby się przez to wcale, bo ubytek wynosiłby setnomiljonowe części całości. Dlatego można uważać stężenie (H_2O) za stałe, przenieść je na drugą stronę równania:

$$(H')(OH') = (H_2O)k,$$

a nową stałą

$$(H_2O)k = k_w$$

uważać za stałą, czyli współczynnik dysocjacji wody. Mamy zatem:

$$(25) \quad (H')(OH') = k_w,$$

gdzie k_w jest zależne tylko od temperatury.

Zastanówmy się jednak głębiej nad równaniem (25). Co to jest właściwie stężenie (H_2O)? Woda płynna składa się przeważnie z dwuhidrołu ($(H_2O)_2$), w którym jest rozpuszczony hidrol H_2O i lód-trójhidrol ($(H_2O)_3$); z przyrostem temperatury wzrasta stężenie (H_2O). Zdaje się, że za stężenie (H_2O) należy uważać właśnie stężenie jednohidrołu rozpuszczonego we wodzie. Ponieważ

$$(H_2O)_2 = 2 H_2O,$$

przeto

$$\frac{(H_2O)_2}{[(H_2O)_2]} = k_1$$

$$(H_2O) = \sqrt{k_1 [(H_2O)_2]},$$

ale i tu możemy uważać w wodzie czystej i w roztworach rozcieńczonych stężenie $[(H_2O)_2]$ za stałe, zależne tylko od temperatury. Wobec tego wyraz

$$\sqrt{k_1 [(H_2O)_2]} = k_2,$$

a stała równania

$$k_w = k_2 \cdot k_1.$$

Będzie później sposobność odwołania się do tego określenia k_w . Na razie wystarcza nam zupełnie równanie

$$(H')(OH') = k_w.$$

Iloczyn stężeń jonów wodorowych i wodorotlenowych jest stały, zależny tylko od temperatury; we wodzie czystej stężenie jonów wodorowych jest równe stężeniu wodorotlenów

$$(26) \quad (H') = (OH') = \sqrt{k_w}.$$

Według pomiarów przewodnictwa najczystszej wody stała k_w równa się w $t = 22^{\circ}$: 10^{-14} , zatem $(H') = (OH') = 10^{-7}$; litr wody zawiera jedną dziesięciomiljonową grama jonu wodorowego! Jest to bardzo mało, ale zawartość ta jest ściśle określona. Ponieważ gram-cząsteczka zawiera $62 \cdot 10^{22}$ cząsteczek, przeto ilość jonów wodorowych, zawartych w litrze wody, wynosi $62 \cdot 10^{22} \cdot 10^{-7} = 62 \cdot 10^{15}$; w milimetrze sześciennym $62 \cdot 10^9$, więc 62 miliardów jonów wodorowych.

Odnosi się to do wody czystej i do rozcieńczonych roztworów elektrolitów obojętnych, np. NaCl. Jeżeli jednakowoż elektrolit daje jon H' , to stężenie tego jonu w roztworze wzrasta, wtedy (H') nie jest już równe (OH') ! Prawo (2) pozostaje jednak w mocy; dlatego stężenie (H') musi opaść tylekrotnie, ilekrotnie stężenie (OH') wzrośnie na skutek dodania zasady, a stężenie (OH') musi się tak samo zmniejszyć, jeżeli skutkiem dodania kwasu wzrośnie stężenie (H') .

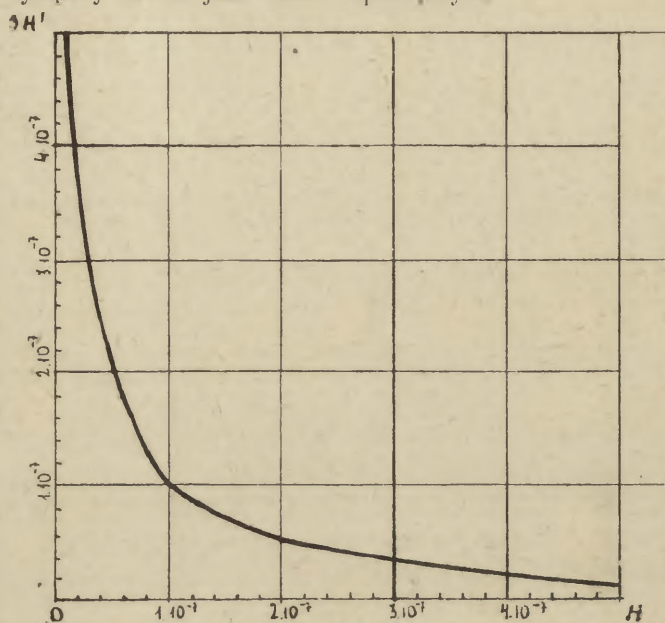
Przedstawmy prawo

$$(\text{H}^+)(\text{OH}^-) = k_w$$

graficznie, w układzie, w którym oś' odciętych przedstawia stężenie jonów wodorowych, oś' rzędnych stężenie wodorotlenów. Krzywa jest gałęzią hiperboli równobocznej czyli prostokątnej, której asymptoty obrano jako układ współrzędnych.

Widać zarówno z równania jak z krzywej, że dysocjacja wody cofa się w roztworach kwasów lub zasad; nie schodzi jednak nigdy do zera. W najbardziej stężonych ługach są zawarte jony wodorowe, aczkolwiek w ilości mniejszej, niż w wodzie czystej; w roztworze np. normalnym ługu (H^+) wynosi 10^{-13} . W najbardziej stężonych kwasach istnieją podobnie drobne ilości jonów wodorotlenowych.

Każdy roztwór wodny zawiera jony wodorowe i wodorotlenowe; roztwór wodny obojętny zawiera je w ilościach równych, przyczem suma



Ryc. 18.

jonów jest mniejszą, aniżeli przy każdym innym oddziaływaniu, jak o tem przekonana rzut oka na krzywą w ryc. 18; łatwo tego zresztą dowieść matematycznie*). W roztworach kwaśnych stężenie jonów wodorowych jest wyższe niż 10^{-7} i niż stężenie wodorotlenów; w zasadowych jest niższe od stężenia jonów wodorotlenowych i niż 10^{-7} . Ponieważ stężenia (H^+) i (OH^-) są ściśle ze sobą związane przez prawo (2), ponieważ stały ich iloczyn nie może być przekroczony, przeto podanie stężenia jonów wodorowych wystarcza dla scharakteryzowania oddziaływania roztworu. Stężenie to będziemy nadal określać jako stężenie jonów wodorowych przez symbol (H^+) i wyrażać w potęgach dziesięciu (10^n).

Można zatem oddziaływanie określać w następujący sposób:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Oddziaływanie obojętne: } (\text{H}^+) = 10^{-7} \\ \text{kwaśne: } (\text{H}^+) = > 10^{-7} \\ \text{zasadowe: } (\text{H}^+) = < 10^{-7} \end{array} \right\} \text{ przy } 22^\circ \text{ C.}$$

Liczby te oznaczają zawsze ilość gram-jonów w litrze wody.

$$(\text{H}^+) + (\text{OH}^-) = u$$

$$u = (\text{H}^+) + \frac{k_w}{(\text{H}^+)}$$

$\frac{du}{d(\text{H}^+)} = 1 - \frac{k_w}{(\text{H}^+)^2}$; u przechodzi przez minimum, jeżeli $1 - \frac{k_w}{(\text{H}^+)^2} = 0$; a wtedy $(\text{H}^+)^2 = k_w$; to znaczy oddziaływanie jest obojętnem, gdyż $\sqrt{k_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$.

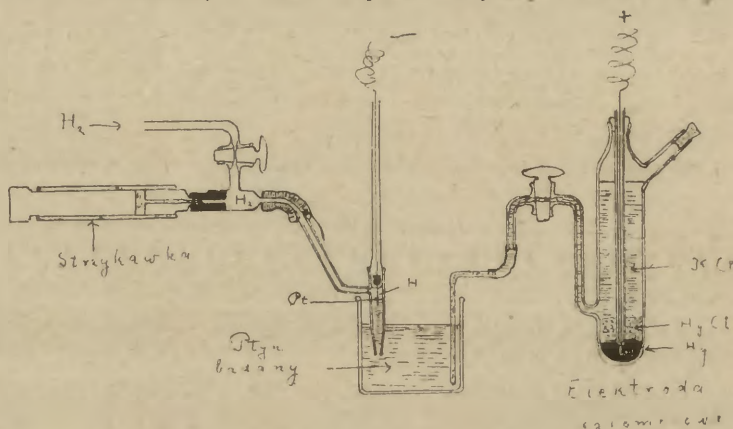
Stężenie jonów wodorotlenowych jest tedy dane przez wzór:

$$(\text{OH}') = \frac{k_w}{(\text{H}'')}$$

$$(\text{OH}') = \frac{k_w}{(\text{H}'')}$$

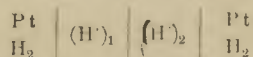
Wartości numeryczne dla k_w określono zapomocą rozmaitych metod, które później omówimy; na podstawie przewodnictwa wody czystej (Kohlrausch, Heydweiller), na podstawie działania katalitycznego jonów OH' , na podstawie hidrolizy soli słabych kwasów z mocnymi zasadami; najpewniejsze dane uzyskano zapomocą pomiarów siły elektrobodźczej elektrody wodorowej, zanurzonej w wodzie czystej*).

Elektroda złożona z amalgamatu metalu mniej szlachetnego i szlachetniejszego nabija się tak, jak gdyby była złożoną tylko z mniej szlachetnego; tak np. elektroda z amalgamatu cynkowego działa jak elektroda cynkowa. Wiadomo, że wódór rozpuszcza się w platynie albo w paladzie i tworzy rodzaj amalgamatu; amalgamat ten zanurzony w wodzie wydziela jony wodorowe i zachowuje



Ryc. 19

się tak, jak gdyby był elektrodą z wodoru atomowego H . Można z elektrod platynowych, nasyconych wodorem i zanurzonych w płynach wodnych, utworzyć ogniwo koncentracyjne zupełnie podobne do ogniwa omówionego na str. 92:



siła elektrobodźcza ogniwa będzie daną w $t = 18^\circ$ przez równanie:

$$E = 0.0575 \frac{2v}{u+v} \cdot \log \frac{(\text{H}')_2}{(\text{H}')_1};$$

a zatem tylko przez stosunek stężeń i rodzaj elektrolitu. Jeżeli H'_1 jest znane, to z siły elektromotorycznej ogniwa można obliczyć nieznanne H'_2 .

Do takich pomiarów stosujemy elektrody, pokryte czernią platynową, zanurzone końcami w płynie badanym, a w górnej części otoczone wodorem; takąż elektrodą, zanurzoną w płynie o normalnem (H) , np. w roztworze 1.25 n HCl, sta-

*) Ob. Michaelis. Die Wasserstoffionenkoncentration, Berlin 1914, str. 119.

nowi drugi biegun ogniwa. Rycina 19 przedstawia elektrodę wodorową Walpolea, połączoną z elektrodą normalną kalomelową*).

Potencjał dyfuzyjny na granicy płynu badanego i płynu o normalnem (H) można zniweczyć, jeżeli obydwa płyny połączyć nie bezpośrednio, lecz przez nasycony roztwór KCl. Wtedy odpada we wzorze powyższym wyraz $\frac{2v}{u+v}$, i siła elektrobodźcza ogniwa, w którym (H) = 1, jest dla $t = 18^\circ$ dana przez

$$E = 0.0575 \cdot \log (H)_2,$$

albo dla każdej innej temperatury przez:

$$E = 0.0001983 T \cdot \log (H)_2 \text{ Voltów.}$$

Zatem

$$(27) \quad \log (H)_2 = \frac{E}{0.0001983 \cdot T}.$$

Stężenia jonów wodorowych, z którymi mamy do czynienia we fizjologii, są zwykle ułamkami, mają zatem logarytm ujemny. Ujemna wartość $\log (H)$ jest przeto liczbą dodatnią; — \log przedstawia wygodną miarę stężenia wodorowego; Sørensen, który ją wprowadził, nazwał ją „wykładnikiem czyli wskaźnikiem wodorowym“ i oznacza stężenie przez znak p_H :

$$(H) = 1 = 10^0 \text{ odpowiada zatem: } p_H = 0$$

$$(H) = \frac{1}{1000} = 10^{-3} \text{ odpowiada: } p_H = 3$$

$$(H) = \frac{1}{1000000} = 10^{-6} \text{ odpowiada: } p_H = 6$$

p_H jest tem mniejsze, im stężenie kwasu większe; mamy więc dla temperatury 22° :

$$p_H = -\log (H) = \frac{E}{0.0001983 T}.$$

Weźmy np. płyn wodny obojętny i zmierzmy jego (H) w ogniwie opisanem. Ogniwo wykaże $E = 0.41$ Voltów, stąd

$$p_H = \frac{0.41}{0.0001983 \cdot 295} = \frac{0.41}{0.0585} = 7.$$

Mamy zatem

$$p_H = -\log (H) = 7.$$

co dostatecznie charakteryzuje stężenie jonów wodorowych. Jeżeli chcemy podać stężenie (H), to z $\log (H) = -7$ wynika, że $(H) = 10^{-7} = 0.0000001$ normalne.

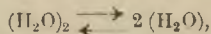
Zapomocą takich pomiarów określono stężenie jono-wodorowe we wodzie dla $t = 18^\circ$ z wielką dokładnością i znaleziono (Michaelis)

$$(H) = (OH) = 0.8 \cdot 10^{-7}.$$

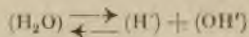
Współczynnik dysocjacji wody, więc i (H) wzrasta raptownie z temperaturą; jeżeli (H) dla 20° wynosi $0.93 \cdot 10^{-7}$, to dla 40° wynosi już $1.95 \cdot 10^{-7}$. Dysocjacja

* Elektrody Mc. Clendona są tak zbudowane, że mogą być połączone jak złącznik żołądkowy i umożliwiają pomiary (H) w żołądku człowieka (Journal of biol. chem., tom 25, str. 669 [1916]. Amer. Journ. of Physiol., tom 38, str. 180, 185, 191. Journ. Amer. Med. Assoc., tom 65, 12. Journ. Biol. Chem., tom 31, str. 269, 519; 34, 1.

innych elektrolitów zmienia się nieznacznie z temperaturą; zależność k_w od temperatury polega na złożonym charakterze tej stałej. Prawdopodobnie zmienia się znacznie z temperaturą stała równowagi



i w temperaturach wyższych woda zawiera więcej hidrolu H_2O niż w niższych. Stała właściwa równowagi

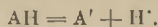


wzrasta zapewne tylko nieznacznie z temperaturą, a jeżeli w wyższych temperaturach znajdujemy o tyle większe stężenia (H^+) i (OH^-) , to tylko dlatego, że stężenie monohidrolu (H_2O) wzrosło.

Co do wpływu rozpuszczonych ciał obojętnych na k_w , to można stwierdzić, że wpływ taki istnieje i że np. alkohol obniża (H^+) i (OH^-) wody. Ale wpływ ten jest nieznaczny i nie zaznacza się zupełnie w roztworach bardziej rozcieńczonych, niż normalne; przy rozważaniu spraw fizjologicznych można takich wpływów nie uwzględniać.

Przejdźmy teraz do tych związków, które w roztworach wodnych zwiększają lub zmniejszają stężenie jonów wodorowych. Z definicji oddziaływania kwaśnego i zasadowego wynika definicja zasady i kwasu. Ciała, które w roztworze wodnym tworzą jony wodorowe, to kwasy; ciała, które tworzą jony wodorotlenowe, to zasady. Pierwsze zwiększają stężenie jonów wodorowych wody, drugie obniżają je.

Zastosujmy prawo działania mas: niech znak A' oznacza anjon kwasu, H^+ , jak dotąd, jon wodorowy, AH cząsteczkę kwasu niedysocjowaną; znaki te, ujęte w nawiasy, oznaczają stężenia odnośnych cząsteczek. Równanie dysocjacji:



Z prawa działania mas wynika, że

$$\frac{(\text{H}^+)(A')}{(\text{AH})} = K.$$

Stała K jest charakterystyczną dla każdego kwasu i zależy tylko od temperatury, nie od rozcieńczenia; twierdzenie to odnosi się, jak już wspomniano, tylko do kwasów słabych.

Równaniu temu można nadać różne postacie: zamiast stężeń cząsteczkowych możemy wprowadzić stopień dysocjacji α , podzielony przez objętość v ; wtedy stężenie $(A') = (\text{H}^+) = \frac{\alpha}{v}$;

$$(\text{AH}) = \frac{1 - \alpha}{v};$$

a zatem mamy:

$$\frac{\frac{\alpha}{v} \cdot \frac{\alpha}{v}}{\frac{1 - \alpha}{v}} = \frac{\alpha^2}{v(1 - \alpha)} = K.$$

W tej formie prawa działania mas najłatwiej uzmysłowić sobie znaczenie stałej K . Niechaj $\alpha = \frac{1}{2}$,

t. zn. połowa elektrolitu jest rozszczepiona na jony; wtedy $K = \frac{0.25}{v \cdot 0.5} = \frac{1}{2v}$; zatem $v = \frac{1}{2K}$.

Stała dysocjacji równa się podwójnej wartości takiej objętości roztworu, w której połowa elektrolitu jest rozszczepiona na jony. Stała dysocjacji kwasu octowego wynosi $1.86 \cdot 10^{-5}$,

t. zn., że dopiero w rozcieńczeniu gram-cząsteczki na $v = \frac{1}{2 \cdot 1.86 \cdot 10^{-5}} = 26900$ litrów po-
łowa gram-cząsteczki, więc 30 g. byłyby zawarte w formie jonów $\text{CH}_3\text{COO}'$ i H^+ .

Jeżeli się mierzy dysocjację zapomocą przewodnictwa elektrycznego, to $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, a

$$\frac{\mu_v^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)^2} = K.$$

Stałą K nazywamy stałą czyli współczynnikiem dysocjacji albo powinowactwa kwasów; Ostwald wykazał, że jest ona właściwą miarą mocy kwasu. Stosunek stężenia iloczynu jonów do stężenia cząsteczek niedysocjowanych jest miarą dążności kwasów do odszczepiania jonów wodorowych, a od stężenia jonów wodorowych zależy intensywność wszystkich tych działań chemicznych, podług których sędzimy moc kwasu.

To samo odnosi się mutatis mutandis do zasad: mamy, jeżeli B' oznacza katjon, OH' wodorotlen, a B.OH niedysocjowane cząsteczki,

$$\frac{(B')(OH')}{(BOH)} = K.$$

Stałe dysocjacji są tu miarą mocy zasady, wyrażającej się w stężeniu jonów wodorotlenowych, zawartych w roztworach równoważnych.

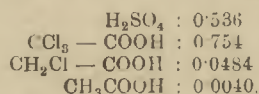
Stałe dysocjacji kwasów mają u poszczególnych kwasów bardzo rozmaite wartości, jak wynika z podanej poniżej tablicy.

Tablica 7.

R o d z a j k w a s u	k	t
Kwas chlorooctowy	$1.55 \cdot 10^{-3}$	25°
„ salicyłowy	$1 \cdot 10^{-3}$	18°
„ mrówczany	$2.14 \cdot 10^{-4}$	„
„ octowy	$1.86 \cdot 10^{-5}$	„
„ masłowy	$1.49 \cdot 10^{-5}$	„
„ mleczny	$1.35 \cdot 10^{-4}$	„
„ β-oksymasłowy	$2 \cdot 10^{-5}$	„
„ acetoctowy	$1.5 \cdot 10^{-4}$	„
„ moczowy	$1.5 \cdot 10^{-6}$	„
„ węglowy	$3.04 \cdot 10^{-7}$	„
„ karbolowy	$5.8 \cdot 10^{-11}$	„
„ pruski	$4.7 \cdot 10^{-10}$	„
Cukier gronowy	$6.6 \cdot 10^{-13}$	„
Gliceryna	$7 \cdot 10^{-15}$	„
R o d z a j z a s a d y	k	t
Amoniak	$1.8 \cdot 10^{-6}$	18°
Piperydyna	$1.6 \cdot 10^{-3}$	„
Trójmetylamina	$7.5 \cdot 10^{-4}$	„
Pirydyna	$2.3 \cdot 10^{-9}$	„
Anilina	$4.6 \cdot 10^{-10}$	„
Mocznik	$1.5 \cdot 10^{-14}$	„

Tablica wykazuje, że za kwasy można uważać różne ciała, które mają zdolność odszczepiania jonów wodorowych; zdolność ta występuje w bardzo rozmaitym stopniu i wyraża się w liczbach od 10^{-3} do 10^{-15} . Jeżeli z uważanymi

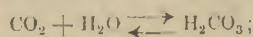
tu kwasami słabymi porównamy kwasy mocne, które dysocjują się podług praw innych, to wyrażając moc HCl przez 1'0000, mamy dla



Stała dysocjacji kwasów i zasad słabych jest mało zależną od temperatury: dla kwasu octowego

$$\begin{aligned} k &\text{wynosi } 1.819 \cdot 10^{-5} \text{ przy } 10^\circ, \\ &\text{zaś } 1.728 \cdot 10^{-5} \text{ przy } 50^\circ. \end{aligned}$$

Należy zauważyć, że stała dysocjacji niektórych kwasów, np. tak ważnego we fizjologii kwasu węglowego, jest stałą złożoną, podobnie, jak omawiana już stała dysocjacji wody. Kwas węglowy H_2CO_3 powstaje z dwutlenku węgla i wody, wedle wzoru



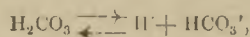
a reakcja ta ma współczynnik równowagi wedle równania:

$$\frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{(\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})} = k_1.$$

Równanie to można pisać w postaci

$$\frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{(\text{CO}_2)} = k_1,$$

a to ze względu na bardzo nieznaczną zmianę stężenia (H_2O) w roztworach rozcieńczonych, skutkiem czego (H_2O) możemy uważać za stałe. Elektrolitycznej dysocjacji ulega dopiero H_2CO_3 :



a zatem

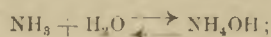
$$\frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3')}{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = k_2.$$

Podstawmy zamiast (H_2CO_3) wartość $k_2(\text{CO}_2)$ wtedy otrzymamy

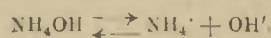
$$\frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3')}{(\text{CO}_2)} = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_2} = K.$$

Można rachować zapomocą tej pozornej, złożonej stałej K, gdyż wyraża ona praktycznie moc kwasu węglowego, a właściwie mieszaniny CO_2 , H_2CO_3 i H_2O . Sam kwas H_2CO_3 jest prawdopodobnie kwasem tak mocnym, jak mrówczany, a wydaje się słabym tylko skutkiem rozkładu na CO_2 i H_2O , i niskich stężeń, w których występuje.

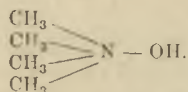
To samo odnosi się do związków, z których przez przyłączenie wody rodnik wodorotlenowy powstaje, a potem odszczepia się jako jon: więc do amoniaku i wszelkich amin. W roztworach tych ciała zasada pozostaje w równowadze ze swoim bezwodnikiem:



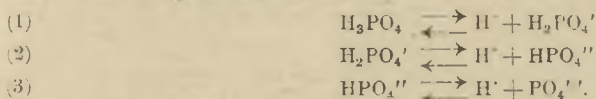
tylko drobną część rozpuszczonego we wodzie amoniaku stanowi zasada NH_4OH która dysocjuje, jak we wzorze:



Stąd stałe dysocjacji amoniaku oraz aminów pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych są niskie i wzrastają z liczbą związanych z azotem alkilów, gdyż w miarę tego wzrasta stałość wodorodianów. Zasada czwartorzędowa, z której woda nie może się odszepić, jest zasadą mocną, podobnie, jak zasady mineralne:



Podając wzory ogólne dysocjacji elektrolitycznej, wskazaliśmy, że elektrolity wielowartościowe dysocjują się stopniowo, a raczej etapami: np. kwas fosforowy dysocjuje podług równań



Dążność do dysocjowania pierwszego, drugiego i trzeciego jonu wodorowego jest u kwasów wielowartościowych nierówną: stąd każdemu etapowi dysocjacji odpowiada inna stała. Dla kwasu fosforowego mamy

$$\frac{(\text{H}^+)(\text{H}_2\text{PO}_4')}{(\text{H}_3\text{PO}_4)} = K_1$$

K_1 jest wielkie jak u mocnych kwasów mineralnych. Natomiast dla stopni dalszych mamy:

$$(2) \quad \frac{(\text{H}^+)(\text{HPO}_4'')}{(\text{H}_2\text{PO}_4')} = k_2 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ (18')}.$$

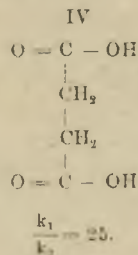
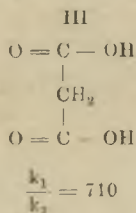
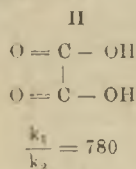
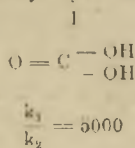
$$(3) \quad \frac{(\text{H}^+)(\text{PO}_4''')}{(\text{HPO}_4'')} = k_3 = 10^{-12}.$$

Tablica zawiera stałe dysocjacji pierwszego (k_1) i drugiego etapu (k_2) dla kilku kwasów dwuwartościowych.

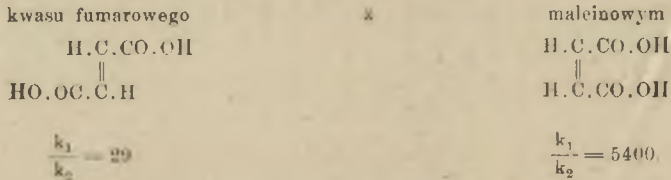
Tablica 8.

R o d z a j k w a s u	k_1	k_2	$\frac{k_1}{k_2}$
Kwas szczawiowy	$3 \cdot 8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 9 \cdot 10^{-5}$	780
" malonowy	$1 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 1 \cdot 10^{-6}$	710
" bursztynowy	$6 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$	25
" fumarowy	$9 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$	29
" maleinowy	$1 \cdot 4 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$	5400
" węglowy (pozorne k)	$3 \cdot 0 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 0 \cdot 10^{-11}$	5000

Gdy u jednych kwasów dwuwartościowych stałe dysocjacji pierwszego i drugiego etapu nieznacznie się różnią (np. kwas bursztynowy, fumarowy), to u innych widzimy ogromne różnice. Łatwo dostrzec, że stosunek $\frac{k_1}{k_2}$ jest mniejszy, jeżeli rodniki, odszczepiające jon wodorowy, są w cząsteczce oddalone:



Szczególnie jaskrawo zaznacza się ten wpływ przy porównaniu

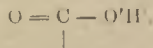


To porównanie naprowadza na uwzględnienie wpływu budowy chemicznej na moc kwasu.

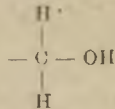
Dysocjujący się jako jon atom wodoru pochodzi najczęściej z wodorotlenku, związanego z rodnikiem nienasyconym, a niedysocjującego się jako jon wodorotlenowy. Wiadomo, że azot pięciowartościowy, związany z czterema wodorami albo alkilami i wodorotlenem odszczepia jon wodorotlenowy, podobnie siarka i jod; natomiast azot pięciowartościowy, związany przez wiązania nienasycone z dwoma tlenami i wodorotlenem, odszczepia jon wodorowy.



W kwasach organicznych rodnikiem kwasorodnym jest karboksyl



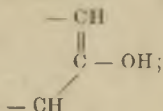
Ten nienasycony rodnik spotyka się w wszystkich wyraźnie kwaśnych związkach organicznych. Zaś wodorotlen, związany z węglem w alkoholach



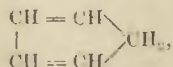
i w aldehydach



odszczepia w słabym stopniu jon wodorowy, jak widać z współczynników dysocjacji tych związków. Sąsiedztwo nienasyconego karbonilu $\text{---} \text{C} = \text{O}$ rozluźnia wiązanie wodoru w wodorotlenie i umożliwia odszczepienie jonu H^+ . Ale także inne atomy wodoru nabierają charakteru jonorodnego; taki wypadek mamy w wodorotlenach, związanych z węglem podwójnie połączonym, jak w fenolu lub estrze acetoocowym:



ponadto w grupach iminowych, związanych z dwoma karbonilami, jak w imidzie kwasu ftalowego, jak wreszcie w cyklopentadienie,



lub estrze malonowym.

Obecność w cząsteczce grup t. zw. ujemnych (więc chlorowców, grupy $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $=\text{C}=\text{O}$) działa tak, że dążność do odszczepiania jonu wodorowego z karboksylu wzrasta: stąd kwas trójchlorooctowy jest najmocniejszym kwasem organicznym, tak niemal mocnym, jak kwasy mineralne. Już skupienie w cząsteczce kilku karboksylów wzmacnia charakter kwaśny jednego z nich, i to tem bardziej, im bardziej są skupione: stąd kwas szczawiowy jest o tyle silniejszy od kwasu octowego i od bursztynowego. Znowu zwrócimy uwagę na kwasy maleinowy i fumarowy: w maleinowym, gdzie obydwa karboksyle są do siebie zbliżone, pierwsza stała dysocjacji jest tak wielką, jak w szczawiowym; we fumarowym, gdzie są od siebie oddalone, jest niewiele wyższą, niż w kwasie bursztynowym.

Z współczynników dysocjacji można obliczyć stężenie jonów wodorowych w roztworach o znanem stężeniu kwasu. Uwzględnimy tu rozmaite czynniki, od których stężenie jonów wodorowych zależy: moc kwasu, sole tegoż kwasu, obecne w roztworze, moc zasad wchodzących w skład tych soli. Poznamy w ten sposób czynniki, które regulują stężenie jonów wodorowych w płynach ustroju i powodują, że dodanie drobnych ilości kwasu do krwi albo limfy nie przesuwają niemal zupełnie stężenia jonów wodorowych.

Jeżeli do litra wody destylowanej dodać $\frac{1}{10}$ cząsteczki kwasu mocnego (np. solnego albo azotowego), to wobec wysokiego stopnia dysocjacji tych kwasów otrzymamy roztwór o stężeniu $(\text{H}^+) = 0.084$, przez dodanie $\frac{1}{100}$ cząsteczki już $(\text{H}^+) = 0.0095$. Jeżeli ilość gram-cząsteczek kwasu jednozasadowego, dodanego do litra wody wynosi N , to stężenie (H^+) równa się w przybliżeniu (N) . Inaczej niż się rzecz z kwasami słabymi.

Równanie

$$\frac{(A^+)(\text{H}^+)}{(\text{AH})} = \frac{(\text{H}^+)^2}{(\text{AH})} = k,$$

upraszcza się dla kwasów słabych dlatego, że ilość dodanych cząsteczek N zmienia się bardzo nieznacznie skutkiem dysocjacji, wynoszącej zwykle mniej niż 1%; dlatego można w przybliżeniu uważać (AH) za równe (N) . Wobec tego

$$\frac{(\text{H}^+)^2}{(N)} = k,$$

(28)

$$(\text{H}^+) = \sqrt{k(N)}.$$

Stężenie wodorowe słabych kwasów równa się pierwiastkowi kwadratowemu z iloczynem współczynnika dysocjacji i stężenia kwasu; jest więc proporcjonalne do pierwiastka ze stężenia kwasu.

Podobnie w roztworze, zawierającym w litrze B cząsteczek słabej zasady:

$$(\text{OH}') = \sqrt{k(\text{B})};$$

zatem

$$\frac{k_w}{(\text{H}')} = \sqrt{k(\text{B})},$$

a

$$(\text{H}') = \frac{k_w}{\sqrt{k(\text{B})}}.$$

Dla roztworów kwasowych bardzo rozcieńczonych lub bardzo słabych, gdzie stężenie jonów utworzonych przez kwas jest tak małe, że w porównaniu z niem nie można zaniedbać stężenia jonów wody, równanie (28) przechodzi w równanie

$$(29) \quad (\text{H}') = \sqrt{k(\text{N}) + k_w},$$

z którego wynika, że nawet w roztworach najslabszych kwasów stężenie wodorowe jest większe, niż w wodzie czystej.

Jako ważny wynik należy zapamiętać, że stężenie wodorowe w czystych roztworach kwasów mocnych jest proporcjonalne do stężenia tych kwasów, w roztworach kwasów słabych do pierwiastka kwadratowego ze stężenia.

Stężenia jonów wodorowych w roztworach kwasu solnego i octowego, ługu i amoniaku, podane w tabliczce, wykazują jasno różnice między kwasami i zasadami mocnymi, a słabymi.

Tablica 9.

	HCl		CH ₃ COOH		NaOH		NH ₃	
	(H')	P _H	(H')	P _H	(H')	P _H	(H')	P _H
1 n	0.8	0.1	4.3 · 10 ⁻³	2.366	0.9 · 10 ⁻¹⁴	14.05	1.7 · 10 ⁻¹²	11.77
0.1 n	0.084	1.071	1.36 · 10 ⁻³	2.866	0.86 · 10 ⁻¹³	13.07	5.4 · 10 ⁻¹²	11.27
0.01 n	9.5 · 10 ⁻³	2.022	4.3 · 10 ⁻⁴	3.366	0.76 · 10 ⁻¹²	12.12	1.7 · 10 ⁻¹¹	10.77
0.001 n	9.7 · 10 ⁻⁴	3.013	1.36 · 10 ⁻⁴	3.866	0.71 · 10 ⁻¹¹	11.13	5.4 · 10 ⁻¹⁰	10.27
0.0001 n	9.8 · 10 ⁻⁵	4.009	—	—	—	—	—	—

Czytelnik zwróci uwagę na to, że stukrotnemu zwiększeniu stężenia kwasu solnego odpowiada zwiększenie (H') stokrotne, natomiast stukrotnemu zwiększeniu stężenia kwasu octowego zwiększenie stężenia (H') dziesięciokrotne.

W roztworach kwasów zależność (H') od temperatury jest mała, gdyż stała dysocjacji kwasów nie zmienia się znacznie z temperaturą. Natomiast stężenie jonów wodorotlenowych w roztworach kwaśnych, a wodorowych w zasadowych zmienia się bardzo znacznie z temperaturą, gdyż stężenia te są dane przez równanie: (H')(OH') = k_w, a k_w zmienia się znacznie z temperaturą.

Jeszcze inaczej przedstawia się rzecz, jeżeli roztwór zawiera obok słabego kwasu także sole tego samego kwasu. I wtedy obowiązuje równanie

$$\frac{(A')(H')}{(AH)} = k$$

Ale znaczenie anjonów kwasowych jest inne: tych samych anjonów dostarcza bowiem sól, a sól słabego kwasu jest w roztworze rozcieńczonym niemal zupełnie zdysocjowana. Dlatego możemy uważać stężenie anjonów kwasu za równoznaczne ze stężeniem soli:

$$(A') = (S),$$

natomiast stężenie cząsteczek niezdisocjowanych kwasu, jak dotąd, za równoznaczne ze stężeniem kwasu (N). Mamy tedy

$$\frac{(H')(S)}{(N)} = k$$

a
(30)

$$(H') = k \frac{(N)}{(S)}$$

Tak np. w roztworze kwasu octowego i octanu sodowego, stężenie jonów wodorowych jest określone przez współczynnik dysocjacji kwasu octowego i przez stosunek stężeń cząsteczkowych kwasu i octanu.

Równanie (1) stanie się dokładniejszym, jeżeli uwzględnimy stopień dysocjacji soli, który tylko w bardzo rozcieńczonych roztworach równa się 1. Równanie przybiera wtedy formę:

(31)

$$(H') = \frac{k}{\alpha} \frac{(\text{stężenie kwasu})}{(\text{stężenie soli})},$$

gdzie α wynosi np. dla 0.1 n octanu sodowego : 0.79, dla 0.01 n : 0.87.

To samo odnosi się mutatis mutandis do roztworów zasad słabych i ich soli, gdzie,

$$(\text{OH}') = \frac{k}{\alpha} \frac{(\text{stężenie zasady})}{(\text{stężenie soli})},$$

a
(32)

$$(H') = \frac{k_w \alpha}{k} \frac{(\text{stężenie soli})}{(\text{stężenie zasady})}$$

Układy kwasów i ich soli, do których się to prawo stosuje, mają w chemii fizjologicznej nader doniosłe znaczenie. Znaczenie to polega na następujących własnościach takich układów:

1. Stężenie jonów wodorowych jest w nich, ściśle określone przez stosunek kwasu do soli; możemy sporządzać płyny o małym, ale dokładnie znanym (H').

Roztwory takie są dla badań fizjologiczno-chemicznych niezmiernie ważne: zastosowanie ich stanowi jeden z najważniejszych postępów nowszej chemii fizjologicznej. Wiadomo, że działanie każdego fermentu, a bardziej jeszcze funkcja każdego narządu, jest związane z zachowaniem ściśle określonego (H') w roztworze, w którym ferment działa, albo tkanka przeżywa; dawniejsze badania, które tego czynnika nie uwzględniały, zawierają często błędy, które sprowadzają do zera wartość badań nieraz bardzo starannych. Obecnie eksperymentator, badający działanie zaczynów, albo pracujący nad narządami izolowanymi i przepłókiwanymi przez tak zwane roztwory fizjologiczne soli, musi starannie baczyć, ażeby (H') roztworów było takie, jakie jest najodpowiedniejsze dla badanego przedmiotu. Krew i limfa, oplókujące komórki ustroju zwierzęcego, a niemniej morze, pramacierz i główne środowisko życia, mają (H') bardzo stałe, wyregulowane m. i. przez układ



Tabliczka podaje pięć par kwasów i soli oraz otrzymane przez zmieszanie tych ciał stężenia jonów (H⁺); jeśli ciała, podane w pierwszym rzędzie poziomym, zmieszać w stosunkach cząsteczkowych, uwidoczonych w pierwszym szeregu pionowym, to wynikają stężenia jonów wodorowych, podane w odpowiednich polach tablicy.

Tablica 10.

Stosunek cząsteczek	$\frac{\text{NH}_4\text{Cl}}{\text{NH}_3}$ (18°)	$\frac{\text{NaH}_2\text{PO}_4}{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$ (18°)	$\frac{\text{NaH}_2\text{PO}_4}{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$ (37°)	Kwas octowy (Octan sodowy)	Kwas mlekowy (Mleczan sodowy)
1 : 32	1 · 10 ⁻¹¹	5 · 10 ⁻⁹	7·5 · 10 ⁻⁹	6 · 10 ⁻⁷	5 · 10 ⁻⁶
1 : 16	2 · 10 ⁻¹¹	1 · 10 ⁻⁸	1·5 · 10 ⁻⁸	1·2 · 10 ⁻⁶	1 · 10 ⁻⁵
1 : 8	4 · 10 ⁻¹¹	2 · 10 ⁻⁸	3 · 10 ⁻⁸	2·5 · 10 ⁻⁶	1·8 · 10 ⁻⁵
1 : 4	8 · 10 ⁻¹¹	5 · 10 ⁻⁸	6 · 10 ⁻⁸	5 · 10 ⁻⁶	3·7 · 10 ⁻⁵
1 : 2	1·6 · 10 ⁻¹⁰	1 · 10 ⁻⁷	1·2 · 10 ⁻⁷	1 · 10 ⁻⁵	7·5 · 10 ⁻⁵
1 : 1	3·2 · 10 ⁻¹⁰	2 · 10 ⁻⁷	2·4 · 10 ⁻⁷	2 · 10 ⁻⁵	1·5 · 10 ⁻⁴
2 : 1	6·4 · 10 ⁻¹⁰	4 · 10 ⁻⁷	4·8 · 10 ⁻⁷	4 · 10 ⁻⁵	3 · 10 ⁻⁴
4 : 1	1·3 · 10 ⁻⁹	8 · 10 ⁻⁷	9·6 · 10 ⁻⁷	8 · 10 ⁻⁵	6 · 10 ⁻⁴
8 : 1	2·6 · 10 ⁻⁹	1·5 · 10 ⁻⁶	1·9 · 10 ⁻⁶	1·6 · 10 ⁻⁴	1·2 · 10 ⁻³
16 : 1	5 · 10 ⁻⁹	3 · 10 ⁻⁶	3·8 · 10 ⁻⁶	3·2 · 10 ⁻⁴	2·4 · 10 ⁻³
32 : 1	1 · 10 ⁻⁸	6 · 10 ⁻⁶	7·7 · 10 ⁻⁶	6·4 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻³

2. Stężenie jonów wodorowych w takich układach nie zmienia się, jeżeli roztwór rozcieńczyć — stosunek kwasu do soli nie zmieni się, nieznaczna tylko zmiana może wynikać ze zmiany stopnia dysocjacji soli. Zmiany są w każdym razie tak nieznaczne, że w badaniach fizjologicznych można je pominąć.

Układy $\frac{\text{kwas węglowy}}{\text{węglan}}$ i $\frac{\text{fosforan pierwszorzędowy}}{\text{fosforan drugorzędowy}}$ regulują (H⁺) krwi, skutkiem rozcieńczenia krwi nie zmienia się (H). Stężenie jonów wodorowych w tkankach, gdzie znajdują się podobne układy, można mierzyć w wyciągach wodnych z tkanek.

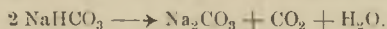
3. Układy takie są odporne na zmiany oddziaływania. Dodanie kwasu słabego (które można uważać za dodanie tego kwasu, który wchodzi w skład układu, ze zmianą współczynnika dysocjacji) zmieni oddziaływanie roztworu swojej soli mniej, niż dodanie tegoż kwasu do wody czystej. Natomiast dodanie kwasu mocnego działa tylko nieco silniej, niż dodanie kwasu słabego; kwas mocny ruguje słaby ze soli,

przez to zwiększa stężenie tego kwasu, zmniejszając przytem stężenie jego soli. Wpływ kwasów mocnych na (H) jest tem mniejszy, im więcej soli kwasu słabego roztwór zawiera.

Układy złożone z kwasów słabych i ich soli, albo zasad słabych i ich soli, obdarzone własnością regulowania i utrzymywania oddziaływania, czyli stężenia jonów wodorowych, nazwano regulatorami albo moderatorami oddziaływania*).

Ze wzoru (H) = $k \frac{\text{stężenie kwasu}}{\text{stężenie soli}}$ wynikają jeszcze inne wnioski, ze względu na fizjologję niezmiernie ważne. Jeżeli w jakimkolwiek roztworze mamy kwas i jego sole, a znamy współczynnik dysocjacji tego kwasu i możemy zmierzyć (np. zapomocą ogniwa wodorowego) stężenie jonów wodorowych w roztworze; wtedy możemy obliczyć, jaka część kwasu znajduje się w stanie wolnym, a jaka w stanie zdysocjowanym, czyli jako sól.

Podobne zadania stawia często fizjologja. Mamy np. we krwi dwutlenek węgla, kwas węglowy H_2CO_3 , dwuwęglany i węglany; stosunek dwutlenku węgla do kwasu węglowego zależy tylko od temperatury, można więc obydwa składniki traktować jako jeden czynnik. Zależy nam na tem, ażeby określić stosunek wolnego kwasu węglowego ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$) do związanego (dwuwęglan + węglan), gdyż ze względu na regulowanie czynności oddechowej, ciśnienia częściowego CO_2 w pęcherzykach płucnych i t. p. miarodajnym jest tylko stężenie wolnego kwasu węglowego, a nie węglanów. Analitycznie można określić tylko całą ilość kwasu węglowego, wypędzając go przez mocniejszy kwas, nie można natomiast stwierdzić, wiele było CO_2 , a wiele H_2CO_3 ; usunięcie CO_2 wolnego pociąga za sobą dysocjacje:



Z równania (30) łatwo obliczyć ilość kwasu niezdisocjowanego, praktycznie równą ilości kwasu wolnego.

Stopień dysocjacji (α) kwasu jest dany przez równanie

$$\alpha = \frac{(A')}{(N)},$$

a stężenie cząsteczek niezdisocjowanych przez

$$(AH) = (N) - (A').$$

Z równania

$$(H) = k \frac{(AH)}{(A)}$$

wynika

$$(H) = k \frac{(N) - (A')}{(A)},$$

więc

$$\alpha = k \frac{(N) - (A')}{(H')(N)} = k \frac{1 - \alpha}{(H')}.$$

Stąd

$$(33) \quad \alpha = \frac{1}{\frac{(H)}{k} + 1} = \frac{k}{k + (H')},$$

*) Słowo „tampon“, użyte po raz pierwszy przez Fernbacha i Hubera we francuskim, przeszło jako „Puffer“ do literatury tego działu w pracy Sørensen'a (Biochem. Zeitschrift, t. 7. 21, 22). Zamiast słowa „tampon“ albo brzydkiego „bufor“ używać będziemy słowa „moderator“, które zaproponowali Spiro i Koppel.

gdzie α przedstawia część danego kwasu, będącą dla danego stężenia jonów wodorowych (H^+) w stanie dysocjowanym, praktycznie zatem w stanie soli; część niezdysojowana, w stanie kwasu wolnego, jest dana przez równanie:

$$(34) \quad p = 1 - \alpha = \frac{(H^+)}{k + (H^+)} = \frac{1}{1 + \frac{k}{(H^+)}}$$

Zastosujmy ten wynik do naszego zagadnienia: dla kwasu węglowego i $t = 38^\circ$ stała dysocjacji $k = 4.2 \cdot 10^{-7}$; w danej próbie krwi żyłnej zmierzylismy (H^+) i znaleźliśmy $0.45 \cdot 10^{-7}$; wtedy

$$p = \frac{0.45 \cdot 10^{-7}}{4.10^{-7} + 0.45 \cdot 10^{-7}} = 0.101.$$

Jedna dziesiąta część kwasu węglowego jest we krwi o $t = 38^\circ$ wolna, $\frac{1}{10}$ w stanie soli.

Podobnie znaleziono dla innych ważnych kwasów ustroju następujące wartości p , czyli części kwasu wolnego, odpowiadającej stężeniom wodorowym płynów fizjologicznych: Liczby podane w polach tabliczki oznaczają części wolne kwasów, wymienionych w pierwszym rzędzie poziomym, odpowiadające stężeniom jonów wodorowych, podanym w pierwszym rzędzie pionowym.

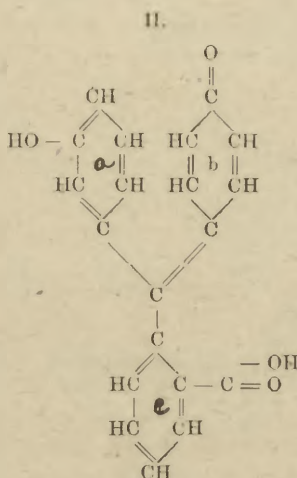
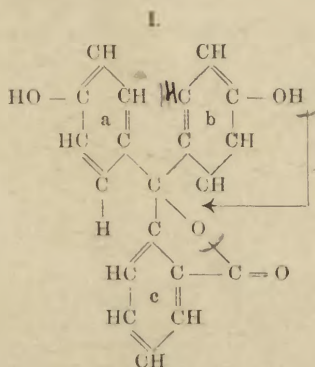
Tablica 11.

(H^+)	Kwas acetoocetowy	Kwas mleczny	Kwas β -oksy- masłowy	NaH_2PO_4	Kwas węglowy
$4.5 \cdot 10^{-8}$ (krew żylna)	0.0003	0.0	0.0023	0.18	0.10
$1.5 \cdot 10^{-7}$ (mięsień, wątroba świeża)	0.001	0.0011	0.0075	0.43	0.27
$1 \cdot 10^{-6}$ (mięsień w stężeniu pośmiertnym)	0.0066	0.0074	0.048	0.83	0.71
$1 \cdot 10^{-5}$ (b. kwaśny mocz)	0.063	0.069	0.33	0.98	0.96
$1.7 \cdot 10^{-2}$ (sok żołądkowy)	1	1	1	—	1

Widzimy, że kwas mlekowy jest we krwi żyłnej zawarty niemal wyłącznie jako sól (sodowa, białkowa); natomiast w mięśniu stężonym pośmiertnie już w ilości 0.74% jako kwas wolny. Natomiast kwaśny fosforan sodowy, który traktujemy jako kwas, jest w mięśniu stężonym pośmiertnie już w 83 odsetkach wolny, w 17 odsetkach zawarty jako fosforan drugorzędowy Na_2HPO_4 .

W ścisłym związku z prawem (H^+) = $\frac{\text{(kwas niedysocjowany)}}{\text{(anion kwasu i soli)}}$ stoją podstawy mierzenia stężeń jonów wodorowych za pomocą indykatorów.

Indykatory są to barwniki o charakterze kwasowym albo zasadowym, których osobliwą własnością jest, że jako jony mają inną barwę, niż jako cząsteczki niedysocjowane; zmiana barwy stoi w związku ze zmianą budowy cząsteczki przy przejściu ze stanu kwasu lub zasady niedysocjowanej w sól, więc w anjon lub katjon. Przyjmujemy dla fenoltaleinu, związku kwaśnego, który jest bezbarwny w roztworach kwaśnych, a przybiera piękną czerwoną barwę w płynach zasadowych, że wzór I



odpowiada fenoltaleinowi w roztworze kwaśnym, natomiast wzór II fenoltaleinowi zasadowemu; wodór oznaczony strzałką w I przeszedł do oznaczonego tą samą strzałką tlenu, dając w ten sposób układowi benzołowemu c grupę karboksylową, a zamieniając układ b na układ chinonowy. Takie kwasy, które nie są w stanie wolnym kwasami, lecz zamieniają się na kwasy przez przekształcenie cząsteczki, np. w obecności zasad, nazywamy niby-kwasami. Wyobrażamy sobie, że w roztworze niby-kwasu wolnego znajdują się w równowadze chemicznej związki odpowiadające wzorom I i II, jako związki tautomeryczne; trwalsza forma I przeważa zupełnie nad formą II. Jeżeli w roztworze zasadowym forma II (chinonowa) przejdzie w sól, więc w barwny jon, wtedy coraz nowe ilości I zmieniają się na II i wreszcie cały fenoltalein znajduje się w formie barwnej II. Podaliśmy ten przykład: nad zmianami budowy innych barwników-indykatorów, które dla każdego z tych ciał są inne, nie możemy się tu rozwodzić.

Jeżeli anjon jest kwasem, wtedy $\frac{(\text{anion indykatora})}{(\text{indykator niedysocjowany})} = \frac{K}{(H^+)}$, gdzie K oznacza współczynnik dysocjacji właściwy indykatorowi, (H^+) stężenie jonów wodorowych danego roztworu. Jeżeli anjon indykatora jest żółty, a cząsteczka niedysocjowana czerwona (jak oranż metylowy), wtedy stosunek $\frac{(\text{anion})}{(\text{indykator niedysocjowany})} = 1$ poznamy po barwie pomarańczowej roztworu: wtedy (H^+) roztworu równa się współczynnikowi dysocjacji indykatora; to właśnie stężenie (H^+) określamy jako „punkt zmiany barwy” indykatora^{*)}. A ponieważ różne indykatory mają różne współczynniki K, przeto można zapomocą szeregu indykatorów o rozma-

*) Jeżeli barwnik-indykator jest związkiem zasadowym, wtedy mamy (jeżeli k oznacza stałą dysocjacji zasadową indykatora): $(H^+) = \frac{K_w}{K} \frac{(\text{katjon indykatora})}{(\text{indykator niedysocjowany})}$, więc

$\frac{\text{katjon indykatora}}{\text{indykator niedysocjowany}} = (H^+) \frac{K}{K_w}$. Wtedy „punkt zmiany barwy” odpowiada temu stężeniu (H^+) , którego iloczyn ze stałą dysocjacji indykatora (jako zasady) równa się współczynnikowi dysocjacji wody. Należy zwrócić uwagę na to, że indykatory stosowane do oznaczania wysokich stężeń (H^+) są barwnikami zasadowymi, do oznaczania niskich stężeń służą barwniki kwaśne. Pośrodku stoją związki, które są zarazem kwasami i zasadami,

Stosunek indyk.

Tablica do oznaczania
z małemi zmianami podług Baylissa.

I n d y k a t o r	B a r w a w roztworze jonów					
	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
Fiolet metylowy (6 Bekstra) czyli fiolet krystaliczny	Zielona	Zielono- niebieska	Stalowo- błękitna	Fioletkowa	—	—
Tropeolin OO czyli oranż dwufenilaminowy	—	Czerwona	Łososiowa	Żółta	—	—
Dwumetylamino-azo-benzol	—	—	Czerwona	Łososiowa	Złoto- żółta	—
Wyciąg z kapusty czer- wonej	—	Mocno czerwona	Mocno czerwona	Mocno czerwona	Czerwona	Czerwono- fioletowa
Oranż metylowy czyli tro- peolin D	—	—	Czerwona	Czerwono- pomarań- czowa	Pomarań- czowa	Żółta
Kongo	—	—	—	Niebieska	Fioletkowa	Szkar- łatna
Czerwień metylowa	—	—	—	—	Czerwona	Pomarań- czowa
p. Nitrofenol	—	—	—	—	—	Bez- barwny
Czerwień obojętna	Niebieska	Lila	Czerwona	—	—	—
α Naftoloftalein	—	—	—	—	—	—
Tropeolin OOO.I (oranż α -naftolowy)	—	—	—	—	—	—
Fenolftalein	—	—	—	—	—	—
Tymolofalein	—	—	—	—	—	—
Tropeolin O (żółc rezor- cynowa)	—	—	—	—	—	—

stężenia jonów wodorowych
z danych Salma oraz Sörensen.

Tablica 12.

i n d y k a t o r a wodorowych o stężeniu							Stężenie i rodzaj roz- tworu indy- katora	Ilość kropli roztworu indykatora na 10 cm ³ pływu
10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹² (0.01 n KOH)		
—	—	—	—	—	—	—	0.05%	3—8
—	—	—	—	—	—	—	0.01%	3—5
—	—	—	—	—	—	—	0.01% w 80% alko- holu	5—10
Fioletkowa	Nie- biesko- zielona	Nie- biesko- zielona	Zielono- żółta	Żółto- zielona	—	—	500 g siekanej kaputy, wycia- gniętej zapomocą 500 cm ³ alkoholu	5 kropli na 10 cm ³ pływu
—	—	—	—	—	—	—	0.01%	3—5
—	—	—	—	—	—	—	0.01%	3—5
Żółta	—	—	—	—	—	—	0.02% w 60% alko- holu	4
Cytry- nowa (słaba)	Cytry- nowa (mocna)	—	—	—	—	—	0.04% w 6% alko- holu	3—20
—	Różowa	Poma- rańczowa	Żółta	—	—	—	0.01% w 50% alko- holu	10—20
—	Bez- barwna	Zielon- kawa	Nie- bieska	—	—	—	0.04% w 60% alko- holu	4—12
—	Żółta	Czerwo- no-poma- rańczowa	Czer- wona	—	—	—	0.01%	4—10
—	—	Bez- barwna	Różowa	Czer- wona	—	—	0.05% w 50% alko- holu	3—20
—	—	—	—	Bez- barwna	Nie- bieska	—	0.04% w 50% alko- holu	3—20
—	—	—	—	—	Cytry- nowa	Pomarań- czowa	0.01%	5—10

tych K oznaczyć stężenie jonów wodorowych. Jeżeli badając dany płyn znajdziemy, że „czerwień obojętna“ przybiera w nim barwę pomarańczową, a wiemy, że barwnik ten jest czerwony w płynach kwaśnych, żółty w zasadowych, zmienia zaś barwę właśnie w płynach o $(H) = 10^{-8}$: wtedy powiemy, że płyn badany zawiera takie właśnie stężenie jonów wodorowych.

Tablica 12 zawiera w przybliżeniu szereg indykatorów, zapomocą których można oznaczyć z przybliżeniem stężenie (H) w roztworach wodnych. Wybór indykatorów, podanych w tej tablicy, uwzględnia pewne źródła błędów: a mianowicie dla wielu indykatorów „punkt zmiany barwy“ jest inny we wodzie, a inny w roztworach zawierających sole lub białko; u barwników podanych „błąd solny“ i „błąd białkowy“ jest stosunkowo drobny; można używać ich bez zastrzeżeń do oznaczania (H) w płynach fizjologicznych, ale nie w płynach sztucznie solonych. W polach próżnych tablicy należy pomyśleć barwę tę samą, co w poprzedzającym polu oznaczonym szeregu poziomego. Tak samo, jak przy mianowaniu w analizie miareczkowej, tak i przy oznaczaniu (H) należy dodawać ilości minimalnych indykatora, które nie zmieniają jeszcze same przez się stężenia jonów wodorowych*).

Jeżeli się stwierdzi, że płyn daje z czerwiecią metylową barwę żółta, to należy wartości (H) szukać na prawo od 10^{-6} ; próbując z fenolfaleiną znajdziemy, że pozostaje bezbarwny, a więc w płynie: $(H) > 10^{-9}$; jeżeli wreszcie otrzymamy kolor cytrynowy z nitrofenolem, a różowy z czerwiecią obojętną, to wiemy, że (H) płynu badanego wynosi około 10^{-7} .

Do dokładnych pomiarów (H) zapomocą indykatorów posługujemy się następującą metodą: oznaczywszy w przybliżeniu stężenie (H) w sposób powyżej podany, podnosimy ścisłość pomiaru w ten sposób, że porównujemy barwę, którą przybrał indykator w badanym płynie, z szeregiem barw, które ta sama ilość indykatora przybiera w szeregu płynów o znanych stężeniach wodorowych. Znaleźliśmy np., że czerwień obojętna przybiera barwę pomarańczową: ale barwa pomarańczowa może mieć różne odcienie, odpowiadające różnym stosunkom anionu indykatora

indykator niedysocjowany, więc różnym (H) . Wiedząc, że (H) płynu leży około 10^{-8} , sporządzamy odpowiednie regulatory oddziaływania na zasadzie, wyłożonej na str. 107; w danym przypadku przez zmieszanie KH_2PO_4 i Na_2HPO_4 ; mając szereg z 10 roztworów, których (H) różnią się jeden od drugiego o $0.1 \cdot 10^{-8}$, a obejmują skalę od 10^{-8} do 10^{-9} , znajdziemy wreszcie pewien odcień, najbardziej zbliżony do odcienia płynu badanego, i oznaczmy (H) z dokładnością $0.1 \cdot 10^{-8}$.

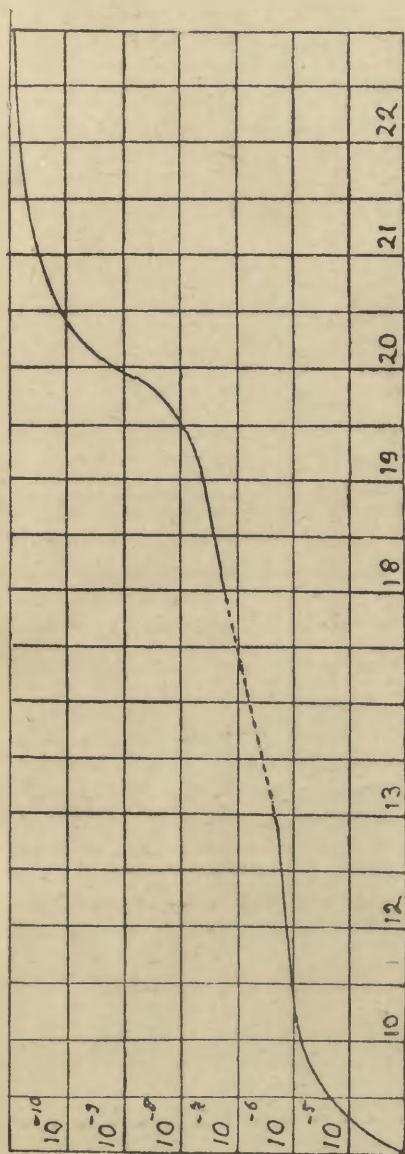
Sørensen podał mieszaniny różnych par soli i kwasów, które umożliwiają sporządzenie bardzo dokładnie określonych roztworów jonów wodorowych w granicach stężeń od 10^{-1} do 10^{-13} . Tablica graficzna Sørensen a**) jest zarówno użyteczną przy badaniach działania fermentów i t. p., jak przy oznaczaniu (H) w roztworach. Podobną tablicę dla mieszanin fosforanowych podają Prideaux a podaje ryc. 20.

Jeżeli przyjdzie określić (H) w płynach zabarwionych, jak mocz, sok żołądkowy, wtedy można zastosować pomysły sposobu Walpoła. Światło białe przechodzi przez dwie równe warstwy płynów, raz przez badany płyn i regulator

*) Ciężkie błędy przy oznaczaniu oddziaływania polegają na tem, że umieszcza się drobną ilość bardzo rozcieńczonego kwasu na papierku indykatorowym; zwłaszcza, jeżeli ten papier jest bibułą, a nie papierem gładkim, nie wsiąkającym wody. Można nieraz otrzymać odmienny wynik w ten sposób, aniżeli przy zanurzeniu papierka do płynu.

**) Ob. Biochemische Zeitschrift, tom 23, str. 131 (1909), Ergebnisse der Physiologie, 1912, oraz Michaelis: Wasserstoffionenkonzentration. 1914, str. 171. Książka W. Mansfield Clarka p. t. The determination of Hydrogen Jons (Baltimore, 1920) zawiera doskonałe wyłożenie metod indykatorowych i elektrometrycznych oraz szczegółowe piśmiennictwo zastosowania pomiarów stężenia jonów wodorowych w nauce i praktyce lekarskiej i technicznej. Przegląd piśmiennictwa obejmuje około 1400 rozpraw!

porównawczy z indykatozem, drugi raz przez warstwę płynu badanego z indykatozem i warstwę regulatora czystego: jeżeli stężenie (H) w płynie badanym i regulatorze jest jednakowe, wtedy barwa obydwu porównywanych układów dwuwarstwowych musi być jednakowa.

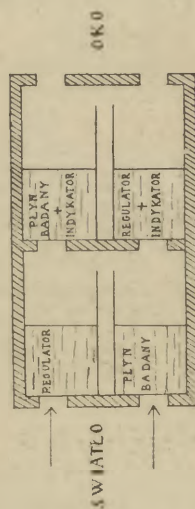


Ryc. 20. Dodając wyrażone w odcietych ilościach cm^3 wodorotlenku sodowego normalnego do 10 cm^3 roztworu H_3PO_4 , zawierającego gram-cząsteczkę w litrze, i rozcieńczając do 100 cm^3 , otrzymujemy roztwory o (H) wyrażonych przez rzędnę.

Metodę nową i prostą, a nadającą się do celów biochemicznych, podał L. Michaelis. Weźmy pod uwagę indykatory jednobarwne, które mają charakter słabych kwasów i są jako kwasy bezbarwne, jako jony (w solach) zabarwione: więc fenoltalein i różne nitrofenole; porównując zabarwienie takiego indykatora w danym roztworze z najsilniejszym zabarwieniem, jakie ten sam indykator przybiera w roztworze zabarwionym za dodaniem zasady, określamy jego stopień dysocjacji w badanym płynie. Niech stopień dysocjacji wynosi α , a współczynnik dysocjacji indykatora K, tedy mamy:

$$(\text{H}) = K \frac{1 - \alpha}{\alpha} *$$

Praktycznie wykonuje się pomiar (H) w ten sposób, że dodaje się do badanego płynu dokładnie określonej ilości rozcieńczonego roztworu indykatora, a potem próbuje się, jaki ułamek tej ilości indykatora wywoła to samo zabarwienie, które wystąpiło w płynie badanym, jeśli ją dodać do płynu zasadowego, np. 0.01 norm NaOH. Ułamek ten daje nam bezpośrednio stopień dysocjacji indykatora w danym płynie, a z tego



obliczamy na podstawie powyższego równania (H). „Wskaźnik wodorowy“, czyli ujemny logarytm stężenia wodorowego obliczamy z równania $p(\text{H}) = p_K + \varphi$.

*) Ob. równanie na str. 111.

gdzie p_K jest ujemnym logarytmem współczynnika dysocjacji indykatora, a φ funkcją stopnia dysocjacji oznaczonego kolorymetrycznie; tablice zawierają wartości dla p_K kilku indykatorów i wartości φ .

Tablica 13.
Wartości p_K dla temperatury.

	10°	20°	30°	40°	50°
p. Nitrofenol (dla p_H : od 4·7 — 7·9)	7·27	7·16	7·04	6·93	6·81
m — Nitrofenol (dla p_H : od 6·3 — 9·0)	8·43	8·32	8·21	8·09	7·99
Fenolftalein (dla p_H : od 8·5 — 10·5)	9·82	9·70	9·58	9·46	9·34

Wartości φ .

Dla $\alpha = 0\cdot005$ $\varphi = -2\cdot30$	0·007 -2·15	0·008 -2·07	0·01 -2·00	0·02 -1·69	0·04 -1·38	0·06 -1·20	0·08 -1·06	— —
Dla $\alpha = 0\cdot1$ $\varphi = -0\cdot95$	0·15 -0·75	0·2 -0·59	0·3 -0·37	0·4 -0·18	0·5 ± 0	0·6 +0·20	0·7 +0·38	0·8 +0·60

Jeśli płyn badany jest zabarwiony, jak mocz, surowica lub wydzieliny, wtedy wykonuje się próbę porównawczą nie w roztworze wodnym, lecz w roztworze mocno zasadowym NaOH na próbie samego płynu badanego.

Czerwień obojętna jest indykatozem szczególnie cennym dla chemii fizjologicznej; indykator ten przybiera barwę pomarańczową właśnie w tych stężeniach (H^+), które odpowiadają warunkom życia komórek zwierzęcych, a jest zupełnie nieszkodliwy dla tych komórek; może przeto służyć do kontroli oddziaływania płynów doświadczalnych, służył nawet do stwierdzenia oddziaływania we wnętrzu komórki. Kiedy np. zauważono, że minimalne zaalkalizowanie wody morskiej zwiększa natężenie przemiany materji u rozwijających się w niej jajek jeżowców, wtedy przekonano się zapomocą zabarwienia tych jaj czerwiecią obojętną, że wewnątrz komórek oddziaływanie było niezmienione. O tem, że czerwień obojętna jest i wewnątrz komórki indykatozem, upewniono się przez doświadczenie, w którym zapomocą przenikającego do komórki amoniaku zmieniono barwę czerwieci w komórkach z pomarańczowej w żółtą (Warburg).

Dla czytelnika, który rozdział ten uważnie przeczyta, będzie może zbyteczną następująca uwaga. Stężenie jonów wodorowych uważamy za miarę kwasności roztworu; ale w chemii analitycznej zwykliśmy oznaczać kwasowość roztworu przez zobojętnianie go ługiem dopóty, dopóki dodany indykator nie wskaże oddziaływania obojętnego albo słabo zasadowego. Czy oznaczanie stężenia jonów wodorowych, które tu tak obszernie było omawiane, i oznaczanie kwasu przez mianowanie daje jednakową miarę „kwasowości“?

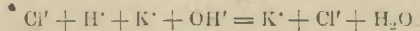
Nie, nie daje; w jednym i drugim oznaczaniu chodzi o zupełnie różne rzeczy. Weźmy jako przykład $\frac{1}{10}$ normalne roztwory kwasu octowego i solnego: jeżeli mianować zapomocą ługu, to jeden i drugi zużyją równe ilości,

zanim oddziaływanie wobec fenolfaleinu przejdzie w słabo alkaliczne; natomiast porównanie stężenia jonów wodorowych wykazuje w roztworze kwasu solnego 62 razy więcej jonów wodorowych aniżeli w roztworze kwasu octowego.

Stężenie jonów wodorowych w roztworze określono trafnie jako „kwasowość aktualną“, natomiast ilość kwasu zmierzoną przez zobojętnienie jako „kwasowość potencjalną“. Jeżeli oznaczać ilość kwasu przez miareczkowanie ługiem, to mierzy się w rzeczywistości zapas cząsteczek, z których mogą się oddzielić jony wodorowe; sam zapas nie jest miarą ilości jonów wodorowych już oddzielonych, istniejących rzeczywiście w roztworze.

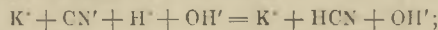
Ze względu na sprawy fizjologiczno-chemiczne jest niezmiernie ważną zarówno kwasowość aktualna roztworów, jak i kwasowość potencjalna. Utrzymanie bardzo niskiej kwasowości aktualnej jest warunkiem życia komórek; natomiast dla trawienia białka przez pepsynę konieczną jest wysoka aktualna kwasowość, natomiast zupełnie obojętnym zapas jonów wodorowych potencjalnych, zawarty w kwasach słabych. Z drugiej strony: na ogromnych zapasach wartościowości kwasowych i zasadowych, zawartych w układach moderatorów, oraz takich związków, które są zarazem kwasami i zasadami, polega właściwa płynność ustroju cudowna zdolność zobojętniania kwasów i zasad zapomocą układów ciał, które same mają oddziaływanie obojętne. Wrócimy jeszcze do tego tematu przy omawianiu białka, oraz w rozdziale o krwi i o moczu*).

Kilka słów jeszcze o wspomnianem tu zobojętnianiu zasad i kwasów, oraz o częściowym odwróceniu tego procesu, czyli o hydrolizie. W pojęciach teorii dysocjacji elektrolitycznej reakcja $\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ przedstawia się następująco:



Jest to reakcja między jonami OH' i H' ; jeżeli ich iloczyn jest większy niż $k_w = 10^{-14}$ (dla 22°), wtedy musi powstać z nich woda. Jony K' i Cl' pozostają niezmienione, nie biorą w reakcji udziału. Stąd ciepło wyzwolone w tej reakcji jest tylko ciepłem utworzenia wody z H' i OH' i jest jednakowo wielkiem, jeżeli kwasy zupełnie dysocjowane zobojętnić przez równie zdysocjowane zasady: wynosi na utworzoną gram-cząsteczkę H_2O : 13700 gram-stopni. Zobojętnienie kwasów słabych daje mniej lub więcej ciepła, zależnie od tego, czy dysocjacja danego kwasu jest procesem endotermicznym (tak np. CH_3COOH potrzebuje na dysocjację 300 gram-stopni) czy też egzotermicznym (np. HF daje przy dysocjacji 2750 gram-stopni).

Odwróceniem zobojętnienia jest hydroliza soli, zawierających słabe kwasy albo słabe zasady, których współczynnik dysocjacji niezbyt się różni od współczynnika dysocjacji wody. Wtedy następuje reakcja, jak w równaniu:



z jonów słabego kwasu, silnego kationu i jonów wody powstaje nowy układ, w którym obok niezdisocjowanego kwasu znajduje się mocny kation i jon wodorotlenowy w stężeniu wyższym niż w wodzie. Zależność stopnia hydrolizy od współczynnika dysocjacji kwasu łatwo obliczyć; dla kwasu słabego mamy:

$$\frac{(\text{H}')(\text{A}')}{(\text{AH})} = k_1,$$

a dla wody

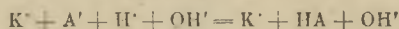
$$(\text{H}')(\text{OH}') = k_w,$$

dzieląc równanie drugie przez pierwsze otrzymujemy:

$$\frac{(\text{OH}')(\text{AH})}{(\text{A}')} = \frac{k_w}{k_1},$$

*) O znaczeniu kwasowości aktualnej w procesach chemicznych i w sprawach fizjologicznych ob. szczególnie Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration (1914), o zastosowaniach technicznych pomiarów książkę Clarka (1920), cytowaną na str. 114.

albo ze względu na to, że podług równania



mamy:

$$(OH') = (AH),$$

i wreszcie:

$$\frac{(OH')^2}{(A')} = \frac{k_w}{k_1}.$$

Jeżeli hidroliza jest procentowo nieznaczną, to można ze względu na zupełną dysocjację elektrolityczną soli uważać stężenie anjonu (A') za równe stężeniu soli C, mamy wtedy dla soli hidrolizowanych:

$$(OH') = \sqrt[2]{C \frac{k_w}{k_1}}$$

$$(H') = \frac{k_w}{\sqrt[2]{C \frac{k_w}{k_1}}}$$

Stężenie (OH'), czyli oddziaływanie zasadowe roztworu soli jest zatem równe pierwiastkowi z iloczynu stosunku współczynników dysocjacji wodnego do kwasowego, i do stężenia soli. Jeżeli stężenie sinku potasowego zmniejszyć czterokrotnie, to stężenie jonów wodorotlenowych opadnie tylko do połowy. Hidroliza jest zatem stosunkowo silniejsza w roztworach bardziej rozcieńczonych.

Wydzieliny ustroju zwierzęcego oddziałują zasadowo tylko skutkiem hidrolizy soli kwasów słabych, zawartych w tych wydzielinach: w żadnym wypadku ustrój nie wydziela takiego roztworu, w którym wartościowości zasadowe górują ilością nad kwaśnemi. Najeczęściej zasadowe płyny zawierają hidrolizowane sole potasowców z kwasem węglowym lub fosforowym: tak ma się rzecz w soku trzustkowym i w moczu alkalicznym. Tablica 14 podaje hidrolizę węglanu sodowego, wyrażoną w stężeniach cząsteczkowych jonu (OH) i w odsetkach sody rozłożonej: dla $t = 18^{\circ}$:

Tablica 14.

Normalność roztworu sody	(OH')	Odsetki rozłożone
0.2	$2.6 \cdot 10^{-3}$	1.3
0.1	$2.2 \cdot 10^{-3}$	2.2
0.05	$1.7 \cdot 10^{-3}$	3.5
0.01	$8.7 \cdot 10^{-4}$	8.7
0.005	$6.2 \cdot 10^{-4}$	12.4
0.001	$2.7 \cdot 10^{-4}$	27.0

3. Dyfuzja.

Doświadczenia, w których odbywa się jednostronna dyfuzja czyli endosmoza wody przez błony półprzepuszczalne, umożliwiły poznanie sił, które działają na rozpuszczalnik i na ciało rozpuszczone. Możemy się teraz zwrócić znowu do zjawisk dyfuzji nieograniczonej, oraz dyfuzji poprzez takie przegrody, które tylko częściowo hamują ruch cząsteczek rozpuszczonych.

Podobnie, jak w gazach cząsteczki poruszają się z miejsc wyższego ku miejscom niższego ciśnienia, tak i w cieczach prąd cząsteczek rozpuszczonych płynie ku miejscom niższego ciśnienia osmotycznego. Ciśnienia osmotyczne wyrównują się drogą dyfuzji. Proces ten odbywa się bez porównania powolniej, aniżeli w gazach; szybkość dyfuzji płynnej jest zahamowana przez tarcie cząsteczek rozpuszczonych o cząsteczki rozpuszczalnika; wyobraźmy sobie opór, jakiego doznajemy, jeżeli poruszamy kulkę przez sypki piasek, opór ten większy, im większa kulka i im grubszy piasek. Opór, jakiego doznaje ciało kuliste, poruszające się w płynie, jest proporcjonalny do lepkości płynu μ , do prędkości v i do średnicy kuli $2r$ i wynosi $P = 6\pi\mu rv$ (prawo Stokesa).

Szybkość dyfuzji zależy zatem od oporu, jakiego doznają dyfundujące cząsteczki i ma dla każdego ciała i dla każdego rozpuszczalnika wartość określoną. Jeżeli dyfuzja odbywa się w słupie cylindrycznym cieczy o przekroju q , gdzie między podstawami cylindra odległymi o l utrzymuje się stale różnicę stężeń $(c_2 - c_1)$ albo ciśnień osmotycznych $(p_2 - p_1)$, wtedy ilość ciała rozpuszczonego, która przejdzie w jednostce czasu ze stężenia c_2 na stężenie c_1 , wynosi:

$$(1) \quad S = K \frac{q(c_2 - c_1)}{l} = K \frac{q(p_2 - p_1)}{l}$$

gdzie K oznacza współczynnik dyfuzji danego ciała w danym płynie. Wartość K uzmysłowimy sobie, jeżeli założymy, że $q = 1 \text{ cm}^2$, $l = 1 \text{ cm}$, a $(c_2 - c_1) = 1$. Wtedy $S = K$. Tabliczka podaje wartości współczynnika K dla kilku związków:

Tablica 15.

	Ciężar cząsteczkowy	K
Mocznik	60	$938 \cdot 10^{-7}$
Wodzian chloralowy	165	$637 \cdot 10^{-7}$
Manit	182	$440 \cdot 10^{-7}$
Cukier trzcinowy	342	$390 \cdot 10^{-7}$
Białko	około 10000	$73 \cdot 10^{-7}$

$H = 634 \times 10^{-7}$
 $N = 179 \times 10^{-7}$
 kop. 198×10^{-7}

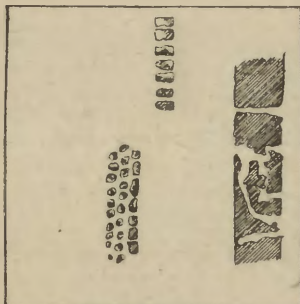
Współczynnik dyfuzji jest odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka kwadratowego z ciężaru cząsteczkowego ciała dyfundującego.

Widzimy, jak drobną jest szybkość dyfuzji płynnej w porównaniu z dyfuzją gazową; stała dyfuzji dla wodoru w powietrzu wynosi przy ciśnieniu i w temperaturze normalnych $634 \cdot 10^{-7}$, dla azotu w tlenie $179 \cdot 10^{-7}$, dla pary wodnej w po-

wietrze $19 \cdot 8 \cdot 10^{-2}$. Różnica polega na olbrzymim oporze, którego doznaje ruch cząsteczki ciała rozpuszczonego; ażeby poruszać gram-cząsteczkę, więc 342 g cukru trzcinowego w roztworze wodnym z szybkością jednostajną, wynoszącą 1 cm na sekundę, trzeba by wyrzucić ciężar $6 \cdot 7 \cdot 10^9$ kg na idealną sieć, poruszającą ciało rozpuszczone w rozpuszczalniku.

Powróćmy do osmozy, do dyfuzji ciała rozpuszczonego poprzez błony i przegrody; i tu powołamy się na analogię z gazami.

Zarówno wobec gazów jak wobec roztworów należy rozróżnić dwa rodzaje przegród; jedne są przepuszczalne na mocy porowatości, ich pory pozwalają na przenikanie gazu albo ciała rozpuszczonego, zmniejszając szybkość dyfuzji tylko przez to, że ruch cząsteczek dyfundujących jest wtłoczony w dłuższe i bardziej kręte drogi (ryc. 22). Drugi rodzaj przegród jest przepuszczalny dlatego, że gaz lub ciało roztworzone jest rozpuszczalne w materiale przegrody; rozdziela się przeto na mocy prawa Henrygo między rozpuszczalnik a materiał przegrody z jednej strony, dyfunduje w przegrodzie, jak w płynie, i rozpuszcza się po drugiej stronie przegrody ponownie w rozpuszczalniku, w miarę współczynników rozpuszczalności.



Ryc. 22.

Przykładem na pierwszy rodzaj przegród porowatych przepuszczalnych dla gazu są wszelkie materiały porowate; ważną ze względu na przewietrzanie mieszkań jest przepuszczalność cegieł, tynku, obić papierowych. Szybkość przenikania gazów przez tę samą przegrodę jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z ciężaru cząsteczkowego gazu.

Przykładem na przegrodę drugiego rodzaju, przepuszczalną dla gazu na mocy rozpuszczalności, są wszelkie błony nasiąknięte wodą, więc wszystkie przegrody, które występują w ustrojach zwierzęcych i roślinnych. Można takie przegrody traktować jako warstwę rozpuszczalnika, rozdzielającą dwie przestrzenie napełnione gazem. Szybkość osmozy (V) gazu przez jednostkę powierzchni takiej przegrody jest proporcjonalna do współczynnika rozpuszczalności gazu w przegrodzie (α), do różnicy ciśnienia ($p_1 - p_2$) częściowego gazu po obydwu stronach przegrody, do grubości przegrody (g) i do stałego dla każdego gazu i płynu współczynnika dyfuzji k ; mamy zatem

$$(2) \quad \frac{S}{t} = V = \frac{\alpha(p_1 - p_2)k}{g \cdot 760}$$

jeżeli ciśnienia częściowe gazu są wyrażone w mm rtęci.

Współczynnik k zależy (jak i współczynnik rozpuszczalności α) od temperatury. Ponieważ współczynnik dyfuzji jest odwrotnie proporcjonalny do pierwiastka z ciężaru cząsteczkowego gazu, przeto można go zastąpić przez ilorz nowego współczynnika, stałego dla wszystkich gazów i tej samej przegrody płynnej, podzielonego przez drugi pierwiastek z ciężaru cząsteczkowego gazu dyfundującego (m).

Nowy ten współczynnik, nazwany czynnikiem dyfuzji, wynosi dla wszelkich gazów i dla wody: 0.0649. Mamy tedy

$$(3) \quad V = \frac{\alpha(p_1 - p_2)0.0649}{760 \sqrt{m} g}$$

Dwutlenek węgla dyfunduje szybciej przez błony nasiąknięte wodą, aniżeli azot lub tlen, pomimo że ma wyższy ciężar cząsteczkowy i że powolniej dyfunduje w przestrzeni gazowej; dzieje się tak dlatego, że CO_2 ma wyższy współczynnik rozpuszczalności w wodzie, niż tlen.

Dalszym przykładem na dyfuzję gazów przez przegrody, w których się rozpuszczają, jest dyfuzja przez kauczuk tych gazów, które się w nim rozpuszczają (H_2 , CO_2), dyfuzja wodoru przez ściany paladowe, dyfuzja tlenu węgla przez rozżarzone płyty żelazne i wiele innych.

Przenikanie tlenu z przestrzeni pęcherzyków płucnych poprzez nabłonek i naczynia włoskowate do krwi, oraz przenikanie CO_2 z krwi do tejże przestrzeni odbywa się wyłącznie podług praw dyfuzji; jeżeli gaz dyfunduje przez przegrodę z przestrzeni gazowej do płynu, albo z jednego płynu do drugiego, wtedy pozostaje w mocy to samo prawo (3), tylko że na miejsce ciśnienia gazu w przestrzeni gazowej wstępuje we wzorze ciśnienie gazu w cieczy.

Znaczenie „ciśnienia gazu rozpuszczonego w cieczy“ wynika z następującego rozumowania. Zawartość danego gazu (z) w cieczy nasyconej równa się w danej temperaturze:

$$z = \alpha \frac{p}{760},$$

gdzie α oznacza współczynnik rozpuszczalności gazu w cieczy, (p) wyrażone w mm rtęci ciśnienie częściowe tegoż gazu w tej atmosferze, w której gazem się nasycała ciecz. A zatem dla każdej zawartości (z) gazu w cieczy istnieje ciśnienie częściowe tegoż gazu, z którym roztwór będzie w równowadze; ciśnienie to równa się:

$$p = z \cdot \frac{760}{\alpha} \text{ mm rtęci.}$$

Mówi się tedy, że „ciśnienie częściowe gazu w cieczy“ jest równe p .

Zamiast ciśnienia gazu i proporcjonalnego doń ciśnienia gazu rozpuszczonego można wprowadzić do równania stężenia cząsteczkowe (c) gazu wolnego albo rozpuszczonego, wreszcie ciśnienia osmotyczne (p). A jeżeli w zastosowaniu do przypadku, w którym gaz przenika przez błonę rozpuszczającą z roztworu o stężeniu cząsteczkowym c_I , a ciśnieniu osmotycznemu p_I , do roztworu scharakteryzowanego odpowiednio przez c_{II} i p_{II} : wtedy mamy przypadek dyfuzji płynnej: inne związki rozpuszczone (płyny, ciała stałe) nie różnią się wtedy niczem od gazów, i mamy dla osmozy ciała rozpuszczonego, dyfundującego z warstwy danego rozpuszczalnika przez warstwę drugiego do trzeciej warstwy rozpuszczalnika pierwszego, równanie następujące:

$$\frac{S}{t} = v = k \frac{\alpha (p_I - p_{II})}{760 \cdot \alpha},$$

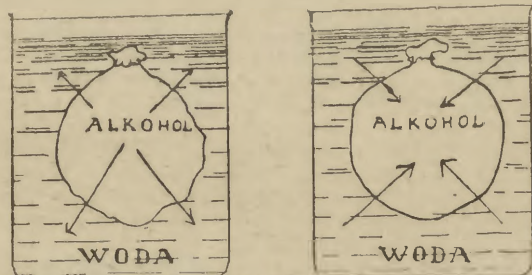
gdzie ciśnienie (p) osmotyczne jest mierzone w mm rtęci, albo

$$\frac{S}{t} = v = k' \frac{\alpha (c_I - c_{II})}{\alpha},$$

jeśli wprowadzimy stężenia cząsteczkowe.

Przegrody takie były często przedmiotem studiów fizyczno-chemicznych i materialem, z którego budowano modele doświadczalne albo pomyslane struktur żywych. Przykładem na taką błonę jest warstwa fenolu (ac. carboilicum liquefactum) między cięższą od niej warstwą nasyconego azotanu wapniowego, a lżejszą wodą: azotan wapniowy nie rozpuszcza się we fenolu, woda natomiast rozpuszcza się; skutkiem tego fenol działa jak idealna błona współprzepuszczalna, woda przenika drogą endosmozy zupełnie do roztworu $Ca(NO_3)_2$. Podobnie może być błoną współprzepuszczalną woda między warstwą cięższego chloroformu a lżejszego eteru; rozpuszczone w chloroformie kwasy tłuszczowe niskie, rozpuszczalne we wodzie, przejdą przez nią do eteru, natomiast nie przejdą nierozpuszczalne we wodzie parafiny, zawarte w chloroformie.

Jednostronna przepuszczalność, spowodowana przez rozpuszczalność w materiale błony tylko jednego z ciał rozdzielonych prowadzi nieraz do ciekawych zjawisk. Znane oddawna doświadczenia wykazują, że np. napełniony alkoholem, a zamknięty pęcherz wypręży się po zanurzeniu we wodzie, gdyż woda przenika do środka przez nasiąkniętą błonę białkową; natomiast wypełniony alkoholem wór gumowy wiotceje we wodzie, gdyż ściana gumowa przepuszcza alkohol na zewnątrz w kierunku do wody, nie przepuszcza zaś wody w kierunku przeciwnym.



PĘCHERZ GUMOWY

PĘCHERZ BIAŁKOWY

Ryc. 23.

Teoria ta będzie nas jeszcze obszernie zajmować; narazie dość powiedzieć, że zdaje ona sprawę z zupełnej nieprzepuszczalności otoczek krwinek czerwonych albo komórek mięśniowych dla soli (zawierają one sole potasowe i fosforany wewnątrz, zaś w płynach otaczających znajdują się chlorki i sole sodowe), w przeciwstawieniu do przepuszczalności dla takich związków, które są rozpuszczalne w tłuszczach.

Wracamy do błon porowatych (dziurkowatych) i do dyfuzji przez nie ciał rozpuszczonych we wodzie. Struktura takich błon może być różna: gąbczasta, siateczkowa, zbite proszki i t. p.; pory mogą być rozmaicie wielkie, i jedna i ta sama błona może mieć różne pory; kanaliki mogą być w różnym stopniu kręte, lub proste, ale w każdym razie błona, stykająca się z roztworami wodnymi, jest nasiąknięta wodą, a środowiskiem, w którym poruszają się dyfundujące cząsteczki, nie jest nic innego, jak woda: tylko, że droga cząsteczki poprzez błonę może być przez strukturę błony przedłużoną, a przekrój kanalika może być zbyt mały, ażeby daną cząsteczkę przepuścić.

Do błon dziurkowatych należą: glina palona lub niepolewana porcelana, zbite nierozpuszczalne proszki, np. chlorek chromowy, karborund, szkło; błony zwierzęce białkowe (martwe), jak pęcherz moczowy, jelita lub otrzewna, pęcherz rybi; błony roślinne naturalne, jak otoczka rdzenia trzciny wodnej; papier pergaminowy; błony osadowe Traubego, np. z żelazocyjanku miedziowego albo z osadu, wytworzonego przez kwas garbnikowy w kleju; żelatyna utrwalona zapomocą formaliny; błony kolodjonowe; wreszcie żele wszelkie nasiąknięte wodą (żelatyny, galarety).

Przepuszczalność tych błon nie zależy od rodzaju ciała dyfundującego, lecz tylko od wielkości cząsteczek. Błona osadowa Traubego (żelazocyjanek miedziowy) jest przepuszczalna dla soli chlorowodorowej etylaminy (ciężar cząsteczkowy = 81), trudno przepuszczalna dla dwuetylaminy (109), nieprzepuszczalna dla trójetylaminy (137). Porównywano przepuszczalność papieru pergaminowego dla barwników i stwierdzono, że ze zwiększeniem ilości atomów w cząsteczce barwnika wzrasta nieprzepuszczalność błony: ciała złożone z mniej niż 45 atomów przechodzą bez oporu przez papier pergaminowy; ciała złożone z 45 przechodzą powolniej, powyżej 55 bardzo powoli, a powyżej 70 już wogóle nie przenikają; żelatyna 10% nie

Poważna i płodna teoria przepuszczalności komórek, związana z nazwiskiem Overtona, uważa błonki pokrywające powierzchnię komórek (więc wórow protoplazmatycznych komórek roślinnych) za zbudowane z materiału tłuszczowatego i przepuszczalne tylko dla tych ciał, które się w tłuszczach rozpuszczają.

stawia dyfuzji soli kuchennej zupełnie oporu. Błony z żelazicyjanku miedziowego, przepuszczalne jeszcze dla chlorku potasu, można uszczelnić przez osadzenie w ich porach chlorku srebra: wtedy są nieprzepuszczalne dla KCl. Wreszcie można z tego samego materiału (kolodjonu, masy papierowej zamienionej na pergaminową) sporządzać błony o większej lub mniejszej przepuszczalności, zależnie od stężenia składnika stałego.

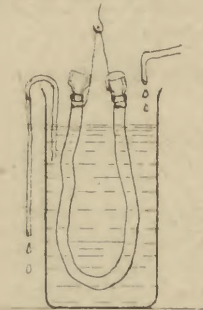
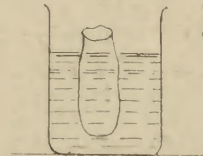
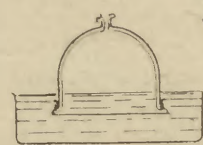
Z błonami takimi mamy we fizjologii często do czynienia: wszystkie gele, z których są zbudowane tkanki, mają — niezależnie od własności błon przedtem omówionych — także własności błon porowatych. Własności błon porowatych nasiąkniętych wodą musimy przypisać śródbłonkom naczyń włoskowatych, pozwalających na wymianę związków drobno-cząsteczkowych pomiędzy krwią a płynem tkankowym, a powstrzymujących białko: tak samo nabłonkowi w kłębuszkach Malpighiego. W dalszym ciągu tego rozdziału będzie mowa o szczególnych zjawiskach chemicznych i elektrycznych, wywołanych w tych błonach przez siły powierzchniowe. W technice fizjologiczno-chemicznej błony porowate mają wielkie znaczenie i służą do oddzielania ciał, które przez pory danej błony dyfundują, od takich, które przez nie przejść nie mogą: sposób taki rozdzielania nazywa się djalizą.

Do djalizowania służą naczynia różnego rodzaju: dawne modele dializatorów przedstawiają się jako dzwony szklane (1), przewiązane u dołu błoną, pecherzem zwierzęcym albo papierem pergaminowym. Dziś stosujemy doskonale djalizatory z papieru pergaminowego rozmaitej grubości i szczelności, wyrabiane przez fabryki: więć albo worki (2), albo kiszki (3), do których wlewamy ten płyn, z którego chcemy wydzielić ciała o mniejszych cząsteczkach do wody otaczającej. Należy przy djalizowaniu pamiętać o tem, żeby ze względu na endosmozę wody nie napełniać djalizatorów nadmiernie, a djalizę przyspiesza się bardzo, jeżeli djalizator wciąż poruszać i jeżeli woda zewnętrzna często lub ciągle się zmienia.

Doskonale djalizatory kolodjonowe otrzymuje się z różnej gęstości roztworów kolodjum w eterze lub occie lodowatym; błonki płaskie przez wylanie takiego roztworu na rtęć, worki kłębuszki gęstej cieczy do próbówki, której ściany kolodjum pokrywa warstwą jednolitą; albo przez pokrycie nią próbówki z zewnątrz; tracamy potem kolodjum przez alkohol albo przez wodę. Dializatory kolodjonowe (celoidynowe) służyły do doświadczeń Abela nad djalizą z krwi krążącej żywych zwierząt: djalizator kolodjonowy był włączony w żyłę zwierzęcia żywego, i drobno-cząsteczkowe przetwory przemiany materji, krążące między narządami, djalizowały na zewnątrz, gdy białka pozostawały w łożysku krwi.

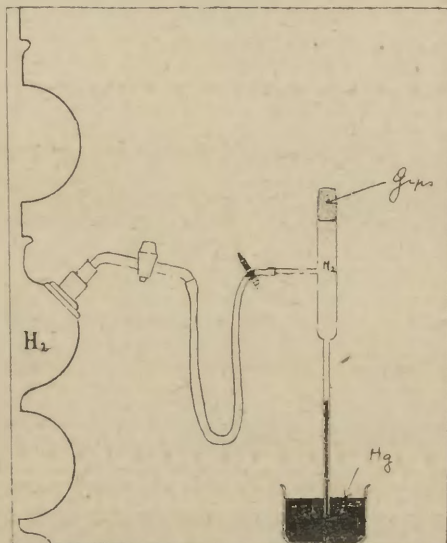
Wreszcie należy wspomnieć o doskonałych djalizatorach z otoczek rdzenia trzciny wodnej, które można zdjąć łatwo z rdzenia po wygotowaniu go w autoklawie; nadają się one znakomicie do szybkiej djalizy drobnymi ilościami roztworu.

Skutkiem różnej szybkości dyfuzji przez daną przegrodę może zająć przemijające zakłócenie równowagi osmotycznej, albo nawet przyrost ciśnienia po tej stronie przegrody, po której ciśnienie już jest większe. Także w gazach zachodzą podobne zjawiska: zamknijmy w porowatym naczyniu powietrze pod ciśnieniem atmosferycznym i umieścmy je we większym naczyniu, napełnionem wodorem: ciśnienie w naczyniu porowatym wzrosnie, gdyż na mocy prawa Daltona wodór dyfunduje do powietrza jak do próżni, a dyfunduje bardzo prędko; w kierunku przeciwnym powietrze dyfunduje również, ale przeszło 5 razy powolniej, dlatego ciśnienie w komorze porowatej będzie do pewnego czasu wzrastało, potem opadnie znowu do wartości pierwotnej.



Ryc. 24.

To samo odnosi się do roztworów. Niechaj błona przepuszczalna dla soli oddziela izotoniczne roztwory chlorku sodowego i siarczanu magnezowego: chlorek sodowy prędzej przenika do naczynia, zawierającego siarczan magnezowy, aniżeli $MgSO_4$, w kierunku przeciwnym; ze zwiększeniem stężenia cząsteczkowego przędzie i woda, ciśnienie wzrośnie po stronie siarczanu magnezowego. Ale wzrośnie tylko przejściowo, przyrost ten nie odpowiada stanowi równowagi; po jakimś czasie wyrównają się stężenia siarczanu po obydwu stronach błony



Ryc. 25. Rurka połączona z przyrządem Kippa, zagipsowana u góry, jest zanurzona końcem otwartym w rtęci. Jeśli rurkę napęłać wodorem i zamknąć kurek od aparatu Kippa, wtedy wodór prędzej ujdzie przez zatyckę gipsową, aniżeli tlen zdoła przez nią wnikać. Wznoszenie się rtęci wskazuje rozrzedzenie gazu w rurce.

i wtedy nastąpi stan równowagi, w którym zarówno stężenia cząsteczkowe całkowite, jak i częściowe, będą równe po obydwu stronach błony. Roztwory chlorku sodowego i siarczanu magnezowego są wprawdzie izotoniczne, ale nie są izosmotyczne! Możliwy jest także taki krańcowy przypadek: skutkiem przepuszczalności błony dla ciała rozpuszczonego po jednej stronie, a nieprzepuszczalności dla rozpuszczonego w równym stężeniu cząsteczkowym po drugiej stronie błony nastąpi trwałe przesunięcie ilości cząsteczek na jedną stronę: tak np. w komorze z żelazocyjanku miedziowego, oddzielającej roztwór cukru trzcinowego od izotonicznego z nim chlorku potasowego, który przeniknie do wnętrza komory i podniesie w niej ogólne stężenie cząsteczkowe; podobnie w krwinkach czerwonych, nabrzmiwających i pękających w roztworze izotonicznym mocznika, dla którego ich ścianki są przepuszczalne. Wynika stąd, że należy ściśle odróżniać między izotonją a równowagą stężeń; różnice w szybkości dyfuzji wobec różnych ciśnień osmotycznych częściowych mogą silniej się zaznaczyć ze

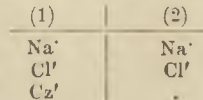
względem na kierunek i rozmiar wymiany, aniżeli różnice między sumą ciśnień osmotycznych po jednej i drugiej stronie przegrody.

Ciekawe i niezupełnie dotąd wyjaśnione zjawiska „osmozy ujemnej” opisał Dutrochet (1831). Rozcieńczone roztwory kwasu (azotowego lub winowego) umieszczono w osmometrze zamkniętym przez błonę białkową (pęcherz): jeżeli zanurzyć osmometr we wodzie, to ciśnienie w nim opada, kwas z wodą szybciej przenika do wody czystej, niż woda w kierunku przeciwnym. Podnosząc stężenie kwasu osiąga się pewien punkt, w którym panuje równowaga osmotyczna między roztworem kwasu a wodą; powyżej tego stężenia odbywa się endosmoza prawidłowa. Zjawisko endosmozy ujemnej nie występuje, jeżeli kwas i woda są przegrodzone przez błonę z papieru pergaminowego, jest ono ściśle związane z rodzajem przegrody. Podajemy te fakta, ażeby czytelnikowi pokazać, jak wielki wpływ ma rodzaj błony na sprawy dyfuzji i osmozy: mechanizmy takie, jak endosmoza ujemna, mogą odgrywać ważną rolę w wymianie płynów między komórkami i w komórkach. Objasnimy mechanizm tych zjawisk w innym rozdziale, gdyż zrozumienie tegoż wymaga znajomości zjawisk elektroosmozy i działania elektrolitów na suspensje i białka.

Na zakończenie weźmiemy pod uwagę układy, w których błona przedziela roztwory elektrolitów, zawierających części jony, dla których nie jest przepuszczalna. Niechaj po jednej stronie znajduje się sól sodowa czerwieni kongo, po drugiej NaCl. Błona jest przepuszczalną dla jonu sodowego i chlorowego, nieprzepuszczalną dla jonu czerwieni (Cz')



Otóż Na'Cl' przejdzie z roztworu (2) do (1); w rezultacie będzie:

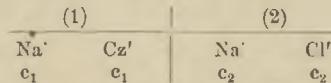


Pytamy, jak się przedstawia równowaga tych trzech rodzajów jonów? Wiele Na'Cl' przeniknie do roztworu czerwieni?

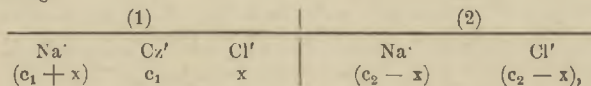
F. G. Donnan*) wykazał, że stężenia cząsteczkowe soli Na'Cl' w roztworach (1) i (2) są określone przez równanie:

$$[\text{Na}']_2 \cdot (\text{Cl}')_2 = (\text{Na}')_1 \cdot (\text{Cl}')_1$$

Jeżeli początkowo mamy stężenia cząsteczkowe jonów



a w stanie równowagi:



wtedy

$$(c_1 + x)x = (c_2 - x)^2$$

$$x = \frac{c_2}{c_1 + 2c_2}$$

$$x = \frac{c_2}{c_1 + 2c_2}$$

Stąd można obliczyć odsetki Na'Cl', które z roztworu (2) przeszły do (1). Podajemy tablicę Donnana.

Tablica 16.

Pierwotne		Stosunek $\frac{c_1}{c_2}$	Odsetki Na'Cl' zawartego w (2), które przeszły z (2) do (1): $\frac{100x}{c_2}$
stężenie Na'Cz' w (1) c_1	stężenie Na'Cl' w (2) c_2		
0·01	1	0·01	49·7
1	1	1	33
1	0·1	10	8·3
1	0·01	100	1

Z tabliczki widzimy, że duże stężenie soli niedyfundującej może wstrzymać napływ soli Na'Cl' poprzez błonę.

Także na ciśnienie osmotyczne soli Na'Cz' ma wpływ sól Na'Cl', znajdująca się po drugiej stronie błony. Niech P_0 oznacza ciśnienie, odpowiadające stężeniu cząsteczkowemu c_1 , a P_1 ciśnienie efektywne, wtedy

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2}$$

*) Zeitschrift für Elektrochemie, tom 17, 572 (1911), albo Zsigmondy, Kolloidchemie, 1 wyd., str. 83 (1912).

Stąd $P_1 = P_0$ tylko wtedy, kiedy stężenie c_2 (t. j. soli Na'Cl') jest bardzo małe w porównaniu ze stężeniem czerwieni (Na'Cz'); natomiast, jeżeli c_1 jest małe w porównaniu z c_2 , wtedy $P_1 = \frac{1}{2} P_0$, t. j. ciśnienie efektywne wynosi połowę tej wartości, która odpowiada stężeniu c_1 . Można powiedzieć, że tylko jony Cz' wywierają ciśnienie osmotyczne.

Jeśli błona odgradza sól Na'Cz', której anjon Cz' nie przenika, od wody czystej, wtedy jon Na' przenika przez błonę; z nim przenikają jony OH', a z anjonami pozostają jony H'. Skutkiem tego płyn (1) nabiera oddziaływania kwaśnego, płyn (2) zasadowego: błona wzmacnia hidrolizę soli. Jeśli stan pierwotny odpowiada wzorowi:

(1)	(2)
Na'	H ₂ O
Cz'	
(c ₁)	

to stan równowagi odpowiada schematowi:

(1)	(2)
Na' : (c ₁ - x)	Na' : x
H' : x	OH' : x
Cz' : c ₁	

przytem

$$\frac{(Na')_1}{(Na')_2} = \frac{(OH')_2}{(OH')_1}$$

Stąd wynika, że $\frac{c_1 - x}{x} = \frac{x}{(OH')_1}$, albo ponieważ $x(OH')_1 = k_w$, $\frac{c_1 - x}{x} = \frac{x^2}{k_w}$ zaś $x^3 = k_w(c_1 - x)$. Jeśli x jest małe w porównaniu z c_1 , wtedy

$$x = \sqrt[3]{k_w \cdot c_1}$$

Odsetki Na'Cz', rozłożone hidrolitycznie na kwas H'Cz', podaje tablica 17.

Tablica 17.

c_1	x	$\frac{100 x}{c_1}$
0.01	5.10^{-6}	0.05%
0.1	1.10^{-5}	0.01%
1	2.10^{-5}	0.002%

Przypadki takie, jakie rozważyliśmy na ostatnich stronicach, mogą mieć ważne zastosowanie w analizie równowagi osmotycznej i t. p. w ustroju. Często mamy przed sobą stężony roztwór ciał wysoko-cząsteczkowych, oddzielonych przez błonę od roztworu ciał drobno-cząsteczkowych. Teoria Donnana pokazuje, jaki wpływ mają mieć te ciała wielko-cząsteczkowe na dyfuzję drobnych cząsteczek, jeśli błona jest dla pierwszych nieprzepuszczalną, dla drugich przepuszczalną, i jak mogą nawet wpływać na reakcje chemiczne.

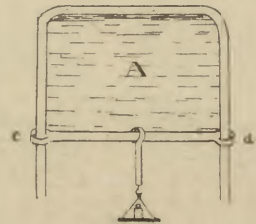
C. Zjawiska powierzchniowe.

Z poznanych dotąd własności roztworu wynikałoby, że ciało rozpuszczone dąży do rozmieszczenia się równomiernego w rozpuszczalniku i że to równomierne rozmieszczenie przedstawia stan ostateczny równowagi roztworu. Przekonamy się, że rzecz nie zupełnie tak się ma; warstwa powierzchniowa roztworu ma niemal zawsze skład inny, aniżeli warstwy głębsze. Nie mamy tu na myśli tylko powierzchni płynu wolnej, lecz wszelkie powierzchnie, ograniczające płyn:

mówimy o wszystkich powierzchniach, oddzielających warstwy jednolite płynu od powietrza lub gazów, innych płynów lub ciał stałych. Jeżeli naczynie jest napełnione wodą i piaskiem, wtedy powierzchnia wody równa się sumie:

1. wolnej powierzchni wody; jest to powierzchnia zetknięcia wody i powietrza;
2. powierzchni wewnętrznej naczynia, zwilżonej przez wodę;
3. sumie powierzchni wszystkich ziarn piasku. Powierzchnie wymienione pod 2 i 3, to powierzchnie ciała płynnego i stałego.

Wiadomo, że powierzchnia, w której płyn styka się z gazem albo z innym płynem, jest napięta i że energia, której siedzibą jest powierzchnia, dąży do sprowadzenia powierzchni płynu do minimum. Kula ma minimum powierzchni przy danej objętości; stąd bańki powietrzne przyjmują w płynie kształt niemal kulisty, zdeformowany tylko przez pęd w górę; krople, zawieszane w innym płynie, nie mieszające się z nim, a równe mu gęstością, przybierają kształt kulisty. Znane są wreszcie proste doświadczenia uad błonkami płynnymi; błonki takie można utrzymać z roztworów wodnych lepkich a mających niskie napięcie powierzchniowe, np. oleinjanu sodowego (mydła marsylskiego) z dodatkiem 25 gliceryny, zapobiegającej zbyt szybkiemu wysychaniu błonki. Błonki takie są idealnie elastyczne; stawiają opór każdemu rozszerzeniu swej powierzchni, dążąc natomiast do zmniejszenia jej. Chcąc zwiększyć powierzchnię błonki A przez osunięcie ku dołowi ramienia ruchomego (a d) czworoboku drucianego, trzeba obciążyć ramię nowym ciężarkiem, ażeby utrzymać je w nowej pozycji przy zwiększonej powierzchni A.



Ryc. 26.

Widocznie warstwa powierzchniowa jest obdarzona pewną energją, która się zwiększa proporcjonalnie do powierzchni. Nazywamy ją energją powierzchniową; energia powierzchniowa jest proporcjonalną do napięcia powierzchniowego i do wielkości powierzchni.

Energja powierzchniowa = napięcie powierzchniowe \times powierzchnia.

Energja powierzchniowa ma wymiar pracy: dyn.cm. A zatem napięcie powierzchniowe musi mieć wymiar $\frac{\text{dyn.cm}}{\text{cm}^2}$, więc $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$. Zwiększenie powierzchni

płynu wymaga zawsze wykonania pracy; pracę tę wykonuje przy rozlaniu płynu siła ciężkości, przy ubiciu piany albo emulsji dwóch płynów praca trzęsąca lub miesząca, wreszcie w pewnych procesach emulgowania się płynów-siły chemiczne.

Jeżeli energia powierzchniowa wzrasta proporcjonalnie do powierzchni, to siła napięcia powierzchniowego pozostaje niezmienną ze wzrostem powierzchni. Rzecz ma się zupełnie inaczej, aniżeli z każdą inną błoną napiętą. Różnica polega na tem, że napięcie powierzchniowe zależy od stanu cząsteczek w warstwie powierzchniowej; ta warstwa rośnie ze zwiększeniem powierzchni, nie zmieniając zupełnie swej istoty. Praca potrzebna na rozszerzenie powierzchni, to właśnie praca wytworzenia nowych obszarów warstwy powierzchniowej.

Jakiego rodzaju są te siły, których objawem jest napięcie powierzchniowe? Są to siły spójności cząsteczkowej płynu, a napięcie powierzchniowe jest objawem niewyrównanych sił spójności. Między cząsteczkami płynu istnieje przyciąganie bardzo silne; brak spójności płynu, obserwowany w życiu codziennem, jest tylko wynikiem przesuwalności cząsteczek wobec siebie, braku elastyczności kształtu, nie elastyczności objętości. Ażeby rozerwać słup cieczy, zawarty w wąskiej rurce, trzeba już użyć ciągu wynoszącego kilkadziesiąt atmosfer. Wielkość

przyciągania między cząsteczkami płynu obliczono w przybliżeniu np. na podstawie równania ogólnego dla gazów i płynów van der Waals'a; ciśnienie wewnętrzne, pod którym pozostają cząsteczki płynu wewnątrz cieczy, wynosi podobno dla wody około 11000 atmosfer.

Otóż cząsteczki na powierzchni cieczy pozostają pod przyciąganiem jednostronnym. W głębi cieczy działa na każdą cząsteczkę przyciąganie ze wszystkich stron równe, na cząsteczkę w powierzchni działa przyciąganie ku dołowi i bokom, ale nie ku górze. Stąd napięcie powierzchniowe; warstwa cząsteczek powierzchniowych jest zagęszczona i napięta przez niewyrównane przyciąganie tych cząsteczek, które ją otaczają od strony płynu.

Otąd nie będzie już mowy o powierzchni cieczy w znaczeniu geometrycznym, lecz o warstwie powierzchniowej, o zagęszczonej, napiętej warstwie cząsteczek, która jest siedzibą energii powierzchniowej.

Napięcie powierzchniowe mierzy się zapomocą różnych metod. Znana jest z fizyki elementarnej metoda rurek włoskowatych; płyn zwilżający ścianki rurki włoskowatej wznosi się w niej do góry; poziom jego wklęsły staje ponad poziomem płaskim w naczyniu włoskowatym, połączonym z drugim, szerszym. Różnica poziomów (h) jest proporcjonalna do napięcia powierzchniowego c , odwrotnie do promienia przekroju rurki (r) i do gęstości cieczy (d);

$$h = \frac{2c}{r \cdot d \cdot g},$$

gdzie g oznacza przyspieszenie siły ciężkości. Stąd

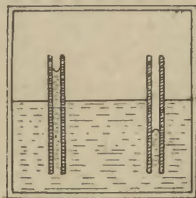
$$c = \frac{1}{2} h \cdot r \cdot d \cdot g.$$

Dla wody znaleziono w ten sposób

$$c = 73 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}.$$

Jeżeli płyn nie zwilża ścianek, wtedy poziom wypukły w rurce włoskowatej stoi niżej niż poziom płaski w naczyniu szerokim.

Uwidocznione to jest w rycinie 27. Niech płynem będzie woda, materiałem rurki zwilżonej szkło, niezwilżonej parafina. Wobraźmy sobie ten układ pod szczelnie zamkniętym dzwonem. Prężność pary nad powierzchnią wklęsłą musi być mniejszą niż nad poziomą, bo inaczej woda musiałaby ciągle destylować z naczynia włoskowatego do szerokiego, zarazem wznosić się, mielibyśmy perpetuum mobile, różnica między prężnością w naczyniu szerokim a włoskowatym musi być odwrotnie proporcjonalna do promienia rurki, a zatem do promienia krzywizny powierzchni wklęsłej.



Ryc. 27.

Nad powierzchnią wypukłą musi panować prężność pary wyższa, niż nad płaską; różnica jest odwrotnie proporcjonalna do promienia krzywizny powierzchni wypukłej. Różnica jest w każdym wypadku proporcjonalna do napięcia powierzchniowego.

Stąd wynika, że kropelki małe, o małym promieniu krzywizny, nie mogą w zamkniętej przestrzeni pozostawać w równowadze z kropelkami większymi; mając większą prężność pary, muszą przedestylować do kropel większych, tak samo, jakby się z nimi spłynęły przy zetknięciu. To samo odnosi się do ciał stałych w gazie, których drobne kryształki sublimują i pozwalają rosnąć większym (np. jod); to samo do ciał rozpuszczalnych w zetknięciu z roztworem nasyconym: drobne kryształki rozpuszczają się i osadzają na kryształkach większych. Roztwór nasycony, pozostający w równowadze z substancją bardzo drobno rozprószoną, zawiera więcej ciała rozpuszczonego, aniżeli roztwór nasycony grubymi kryształkami. Z różnicy zawartości można obliczyć napięcie powierzchniowe pomiędzy ciałem stałym a wodą, i jest to jedyna droga, prowadząca dziś do tego celu: tak obliczono z różnicy rozpuszczalności siarczanu barytowego grubego a delikatnego napięcie powierzchniowe na pograniczu BaSO_4 stałego a nasyconego roztworu tego ciała: wynosi ono podobno 1300 dyn na cm, gdy na granicy woda-powietrze wynosi tylko 73 dyn/cm.

Metodę mierzenia napięcia powierzchniowego zapomocą naczyń włoskowatych można stosować tylko do płynów bezwzględnie czystych. Jest to tak zwana

metoda statyczna, mierzymy nią pewien ostateczny stan równowagi; ale w rozтворach ostateczny stan równowagi jest związany ze zwiększeniem stężenia warstwy powierzchniowej; proces ten, zwany adsorpcją, odbywa się powoli; a w chemii fizjologicznej mamy do czynienia właśnie z roztworami, których warstwa powierzchniowa różni się pod względem składu od warstw głębszych. Dlatego stosujemy sposoby mierzenia inue, w których warstwa powierzchniowa układu wciąż się zmienia, wciąż się odnawia, gdzie przesunięcie stężenia ciał rozpuszczonych nie może nastąpić, gdyż nie ma na to czasu. Są to tak zwane metody dynamiczne. Jedną z nich, najpowszechniej używaną, jest metoda stalagmometryczna.

Kropła wypływająca z wylotu rurki okrągłego, doskonale oszlifowanego i wygładzonego, odrywa się wtedy, kiedy jej ciężar stanie się równy iloczynowi pewnej stałej przez promień wylotu i napięcie powierzchniowe. Jeżeli więc z jednej i tej samej rurki wypływają kroplami równej objętości rozmaitych płynów o tych samych ciężarach gatunkowych (dla rozcieńczonych roztworów wodnych możemy pominąć różnice ciężaru gatunkowego, zaznaczające się w drugim miejscu dziesiątym), wtedy największą ilość kropeł utworzy ten płyn, którego napięcie powierzchniowe jest najmniejsze.

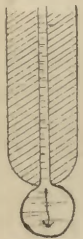
Stalagmometry są to pipety o dwóch znakach, zakończone ujściem włoskowatym, doskonale wygładzonym. Kalibrujemy je zapomocą wody, stosując wodę wodociagową, gdyż zwykła destylowana jest zanieczyszczona przez tłuszcz i inne związki, obniżające napięcie. Znaleźliśmy np., że zawarta między znakami objętość wody wypływa z danego stalagmometru (przy $t = 18^\circ$) w n kroplach; jeżeli ta sama objętość drugiego płynu wypłynie w ilości m kropli, wtedy jego napięcie powierzchniowe ma się do napięcia wody ($75 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$)

jak $\frac{n}{m}$. Zatem jego

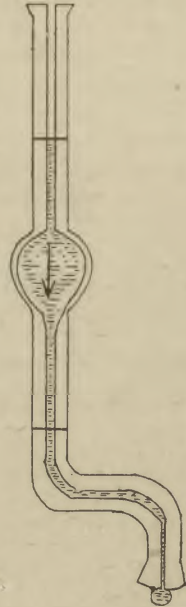
$$\sigma = 75 \frac{n}{m} \cdot \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

Jeżeli np. roztwór mydła wypłynął w 53 kroplach, a woda

w 40, wtedy napięcie roztworu mydła: $\sigma = 75 \frac{40}{53} = 56 \cdot 7 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$.



Ryc. 28.



Ryc. 29.

Warunkiem ścisłych pomiarów napięcia powierzchniowego jest bezwarunkowa czystość przyrządów i ścisłe utrzymanie — przy pomiarach porównywanych — równej temperatury.

Wspomniano już, że napięcie powierzchniowe wody, mierzone metodą statyczną wynosi $75 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$; mierzone metodą dynamiczną wynosi $75 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ dla 18° . Z podniesieniem temperatury napięcie powierzchniowe zmniejsza się.

Przejdziemy do własności powierzchniowych roztworów i zapoznamy się ze zjawiskiem adsorpcji, tak niezmiernie ważnem ze względu na chemję fizjologiczną i wszelkie jej zastosowania.

Wiemy z doświadczenia codziennego, że można płyny odbarwić, ubezwonnąć, pozbawić metów, jeżeli je wstrząsać z pewnymi proszkami, jak węgiel drzewny lub zwierzęcy, talk, krzemionka i t. p. proszkami drobnymi, o bardzo rozwiniętej powierzchni. Wiadomo, że węgiel drzewny wyżarzony zagęszcza na swej powierzchni gazy i że w niskich temperaturach można tą drogą otrzymać nawet najwyższe próżnie. Mamy tu przed sobą zagęszczanie się substancyj rozpuszczonych albo gazowych na powierzchniach: na czym to zagęszczanie polega?

Prawo adsorpcji, wypowiedziane przez Gibbsa, twierdzi, że jeżeli ciało rozpuszczone zmienia napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika, to stężenie jego

musi być we warstwie powierzchniowej inne, aniżeli w głębi cieczy. Jeżeli z przyrostem stężenia wzrasta napięcie powierzchniowe roztworu, wtedy warstwa powierzchniowa musi zawierać mniej ciała rozpuszczonego, aniżeli warstwy głębsze; jeżeli natomiast w miarę stężenia roztworu napięcie powierzchniowe opada, wtedy ciało rozpuszczone musi się we warstwie powierzchniowej gromadzić.

Łatwo tedy zrozumieć, dlaczego różniliśmy statyczne i dynamiczne sposoby mierzenia napięcia powierzchniowego w roztworach. Mierzac napięcie statycznie, określamy napięcie warstwy powierzchniowej, zmienionej skutkiem adsorpcji; mierząc dynamicznie, określamy napięcie powierzchni świeżych, bardzo zbliżone do tego napięcia, które panowałoby wtedy, gdyby stężenie roztworu w powierzchni i w głębi było także w stanie równowagi jednakowe.

Znaleziono wielkie różnice między wartościami napięcia powierzchniowego, otrzymanymi z pomocą sposobu statycznego a dynamicznego: szczególnie w roztworach takich ciał, które obniżają napięcie. Podajemy niektóre wartości dla temperatury pokojowej:

	σ statyczne	σ dynamiczne
Woda	75	75
Oleinian sodowy (0.25%)	26	69
„ „ (2.5%)	26	58
Kwas heptylowy (0.005 n)	54	68

A zatem ciało, obniżające napięcie powierzchniowe, gromadzi się z czasem w powierzchni roztworu i obniża napięcie o wiele mocniej, aniżeli w równomiernem rozmieszczeniu. Widzimy nawet, że roztwór oleinianu 0.25% ma takie same napięcie statyczne, co roztwór 2.5% tego ciała; powierzchnia jest widocznie już wtedy nasyconą, kiedy roztwór zawiera 0.25% oleinianu.

Łatwo uzasadnić twierdzenie, że drobne ilości ciała rozpuszczonego mogą na zasadzie prawa Gibbsa obniżyć znacznie napięcie, ale tylko minimalnie je zwiększyć. Jeżeli ciało zwiększające napięcie cofa się z warstwy powierzchniowej, jeżeli adsorpcja jest ujemną, wtedy co najwyżej zniknie z tej warstwy zupełnie, napięcie rozpuszczalnika jest niezmienione. Stąd adsorpcja ujemna nie zaznacza się nigdy i nie wchodzi zupełnie w rachubę. Natomiast adsorpcja dodatnia, wywołana przez ciała obniżające napięcie powierzchniowe, może przybrać wartości ogromne, niemal tak wielkie, że warstwa powierzchniowa roztworu składa się zupełnie z ciała rozpuszczonego.

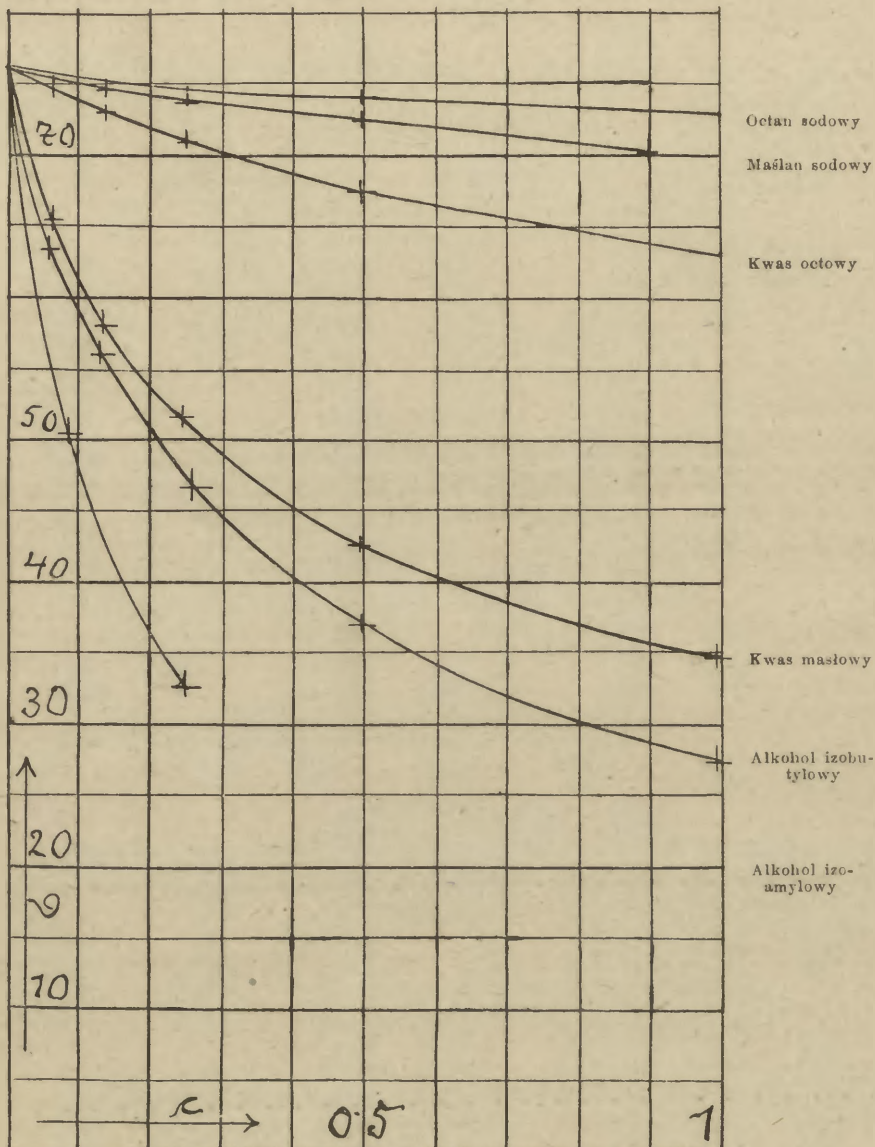
Istnienie adsorpcji dodatniej w powierzchniach roztworów, graniczących z powietrzem, stwierdzono także przez analizę. Alkohol amilowy obniża napięcie powierzchniowe wody; piana ubita z wodnego roztworu tej substancji zawiera procentowo więcej alkoholu amilowego, niż roztwór pierwotny.

Wpływ ciał zaadsorbowanych dodatnio na napięcie powierzchniowe zależy zatem od rozmiaru adsorpcji; obydwa zjawiska zależą od rodzaju ciała adsorbowanego i rozpuszczalnika. Nas obchodzi przedewszystkiem woda i roztwory wodne; w tym płynie, który ma sam wielkie napięcie powierzchniowe, działania obniżające zaznaczają się wybitnie.

Napięcie powierzchniowe roztworów nieadsorbowanych, więc soli nieorganicznych albo soli kwasów organicznych niższych, wzrasta albo opada proporcjonalnie do ilości soli rozpuszczonej: zupełnie inaczej działają ciała adsorbowane. Do ciał tych należą alkohole jednowartościowe, estry, uretany, etery, kwasy organiczne tłuszczowe, ich

estry, więc także i tłuszcze, sole wyższych kwasów tłuszczowych. W szeregach homolonów obniżenie napięcia jest tem silniejsze, im więcej atomów węgla dany człon zawiera; wzrasta więc w szeregu:

Kwas octowy, propjonowy, masłowy, walerjanowy,
Alkohol metylowy, etylowy, propylowy, butylowy, amilowy.



Ryc. 30. Stężenie c : wyrażone jest w gram-cząsteczkach na litr;
 σ : napięcie powierzchniowe w $\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$.

Podług reguły Traubego stężenia cząsteczkowe homologonów, wywołujące jednakowe obniżenia napięcia powierzchniowego wody, mają się jak

$$1 : \frac{1}{3} : \frac{1}{3^2} : \frac{1}{3^3} : \frac{1}{3^4} \text{ i t. d.},$$

jeżeli jeden człon różni się od następnego o atom węgla. Jednakowe obniżenie napięcia powierzchniowego wody wywołują np. roztwory estrów octowych:

Ester	metylowy	etylowy	propylowy	butylowy	amilowy	
w stężeniach	1	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{27}$	$\frac{1}{81}$	normalnych.

Krzywe ryciny 30 ukazują zależność napięcia powierzchniowego różnych roztworów od stężenia cząsteczkowego. Niektóre ciała, silnie obniżające napięcie, działają potężnie już w najmniejszych stężeniach: w stężeniach wyższych przyrost obniżenia z przyrostem stężenia jest coraz mniejszy, musi wreszcie ustać zupełnie.

Prawo przyrostu obniżenia napięcia z przyrostem stężenia ujęto w następującą formę: niech σ_w oznacza napięcie wody, σ_r napięcie roztworu, wtedy

$$(1) \quad \sigma_w - \sigma_r = s c^{\frac{1}{n}},$$

gdzie s oznacza pewien współczynnik, który jest miarą adsorpcji i obniżenia napięcia powierzchniowego, jeżeli stężenie cząsteczkowe ciała rozpuszczonego: $c = 1$; wykładnik $\frac{1}{n}$ wynosi dla różnych związków 0.55 do 0.8, dla ciał mocno adsorbowanych waha się w granicach jeszcze ciśniejszych, między 0.55 — 0.7.

Prawo to jest prawem empirycznym; równanie przedstawia krzywe paraboliczne. Jeżeli równanie takiej krzywej zlogarytmować, to otrzyma się:

$$(2) \quad \log(\sigma_w - \sigma_r) = \log s + \frac{1}{n} \log c;$$

wykreślając wartości $\log(\sigma_w - \sigma_r)$ na osi rzędnych dla rozmaitych wartości c , wykreślonych na osi odciętych, otrzymuje się linię prostą. Ponieważ $\frac{1}{n}$ ma w tem równaniu to samo znaczenie, co styczna kąta nachylenia (b) do osi odciętych w równaniu linii prostej: $y = a + b x$, przeto stosunek rzędnych do odciętych krzywej zlogarytmowanej daje wartość wykładnika.

Z krzywymi, odpowiadającymi prawom $a = k c^{\frac{1}{n}}$, spotykamy się bardzo często; adsorpcja wszelkiego rodzaju odpowiada temu prawu, prócz tego rozdzielanie się ciała między dwa rozpuszczalniki, w których ma rozmaicie wielki ciężar cząsteczkowy. Przekonamy się, że liczne procesa biologiczne przebiegają podług prawa adsorpcji; jeżeli ustaliliśmy doświadczalnie np. zależność działania narkotyzującego, mierzonego przez obniżenie przemiany materji, od stężenia roztworu narkotyku, otrzymamy ją w formie płaskiej paraboli, to możemy się łatwo przekonać, czy ta zależność podlega prawu $a = k c^{\frac{1}{n}}$ i jaką wielkość ma wykładnik $\frac{1}{n}$. Sporządzamy wykres krzywej nie na siatce zwykłej, numerycznej, lecz na siatce logarytmicznej; papiery opatrzone taką siatką można nabyć. Odcinki osi x i osi y odpowiadają na tej siatce nie liczbom, któremi są oznaczone, lecz logarytmom tych liczb; stąd krzywa $y = x^{\frac{1}{n}}$ musi w takiej siatce przedstawiać się jako prosta, bo jej rzędne i odcięte przedstawiają właściwie: $\log y = \frac{1}{n} \log x$. A stosunek $\frac{\log y}{\log x}$, wzięty z sieci logarytmicznej, ale już w centymetrach, daje nam wartość $\frac{1}{n}$.

Rycina 31 przedstawia krzywe $y = x$, $y = x^2$ i $y = x^{\frac{1}{2}}$ w sieci logarytmicznej; ryc. 32 te same krzywe w sieci numerycznej.

Równanie, wyrażające zależność zagęszczenia powierzchniowego od stężenia ciała rozpuszczonego, wyprowadzono z ustalonej empirycznie zależności

$$\sigma_w - \sigma_r = s \cdot c^{\frac{1}{n}},$$

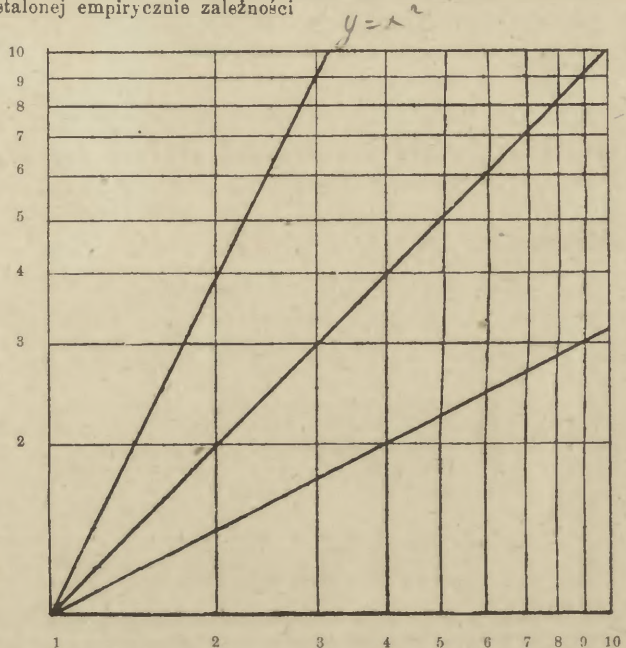
oraz z równania różniczkowego, wyrażającego zasadę Gibbsa. Nadwyżka stężenia w warstwie powierzchniowej (u) zależy od stężenia c według równania

$$(3) \quad u = k c^{\frac{1}{n}},$$

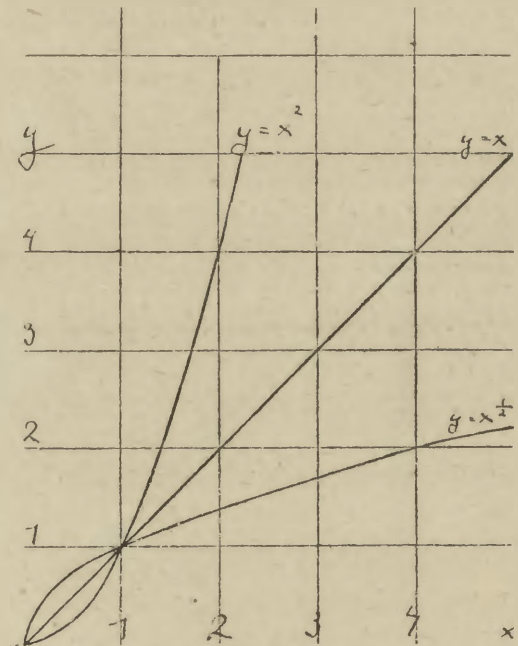
gdzie k oznacza stałą charakterystyczną dla danego roztworu, a wykładnik $\frac{1}{n}$ jest ułamkiem, wynoszącym 0,1 do 0,8.

Jest to t. zw. równanie adsorpcji izotermicznej, przedstawiające krzywą paraboliczną, jak poprzednio uważane równanie; wyraża ono, że w rozcieńczonych roztworach nadwyżka stężenia w warstwie powierzchniowej wzrasta początkowo znacznie ze stężeniem roztworu, potem coraz powolniej. Przebieg adsorpcji w roztworach bardzo stężonych, gdzie powierzchnia jest już bliska nasycenia, leży poza zakresem, do którego stosuje się to równanie.

Uważając i nadal warstwę powierzchniową na granicy płynu i gazu, więc przede wszystkim wolną powierzchnię płynu, stwierdzamy ważne skutki adsorpcji powierzchniowej. Warstwa powierzchniowa jest nie tylko napiętą przez siły powierzchniowe, lecz także zagęszczoną skutkiem adsorpcji; przedstawia jakoby błonkę wółpłynną, a często nawet stałą „kożuch”. Na powierzchni wody zupełnie czystej niema tej odpornej warstwy, która silniej niż głębsze warstwy tłumi wahańia zawieszony igły, na której może pływać igła albo biegają owady; tylko na wodzie zanieczyszczonyj przez ciała adsorbowane wytwarza się taka warstwa wytrymała.



Ryc. 31.



Ryc. 32.

Jeżeli stężenie ciała stałego rozpuszczonego w warstwie powierzchniowej wzrośnie nadmiernie, wtedy może dojść do wydzielenia „kożucha“, cienkiej warstewki ciała stałego. Takie „błonki powierzchniowe“ można obserwować na powierzchni stężonych roztworów barwników; ruchliwa i fioletowa powierzchnia roztworu fioletu metylowego (barwnika używanego w histologii oraz jako „atramentu fioletowego“) staje się z czasem coraz bardziej lepka i pokrywa się warstewką matową, mieniając się w barwach zielono-żółtych, jak stały krystaliczny fiolet metylowy. Elastyczne błonki powierzchniowe tworzą się podobnie na powierzchni roztworów peptonu; powstawanie wszystkich tych błonek niema nic do czynienia ani z wysychaniem, ani z działaniem tlenu, gdyż powstają one także w atmosferze gazów obojętnych, nasyconej parą wodną.

Zrozumiemy na podstawie prawa adsorpcji także i to, że powierzchnię wielkich mas wody albo rtęci można zanieczyścić przez zanurzenie w nich palca na krótką chwilę; drobne ilości tłuszczu spłukane znajdują się wtedy niemal zupełnie w powierzchni.

Do gęstszych a bardziej lepkich warstewek powierzchniowych przechodzą wszelkie cząstki zawieszone w płynie; są one jakoby uwięzione w tych warstewkach. Weźmy zadany odrobiną sady roztwór saponinu, która znacznie obniża napięcie wody i skutkiem tego powoduje pienienie się wstrząsanych swych roztworów; rozwiłmy warstwę powierzchniową płynu przez wytworzenie piany; większa część sady płynie w ściankach komórek piany. Takie wiązanie cząstek w warstewkach powierzchniowych roztworów, więc osobliwie w ściankach piany, służy do usuwania „nieczystości“, także drobnoustrojów gnilnych, do oczyszczania roztworów przez „zeszumowanie“.

Wszystko, co powiedziano o warstwie powierzchniowej na pograniczu płynów i gazów, odnosi się także do pogranicza dwóch płynów niemieszających się. Metody mierzenia napięcia powierzchniowego pomiędzy dwoma płynami są podobne, jak między gazami a płynami; i tu rozróżniamy tak samo metody statyczne i dynamiczne. Wartości napięcia są naogół bardzo niskie; napięcie powierzchniowe

między wodą a eterem wynosi $6.7 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$, między wodą a alkoholem izobutyłowym

tylko $1.76 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$, a jeszcze o wiele mniej między płynami mieszającymi się. Obniżanie

napięcia powierzchniowego przez ciała rozpuszczone i zjawiska adsorpcji istnieją i tutaj, a podlegają tym samym prawom, które odnoszą się do pogranicza cieczy i gazów; roztwór żółcianu sodowego obniża napięcie na pograniczu wody i benzyny

podług równania $\sigma_w - \sigma_w^* = s c^{\frac{1}{n}}$, gdzie $\frac{1}{n} = 0.471$, a $s = 170.2$; a żółcian sodowy należy do ciał najsilniej obniżających napięcie wolnej powierzchni wodnej.

Adsorpcja zachodzi w warstwach powierzchniowych na pograniczu dwóch płynów tak samo, jak w wypadkach dotąd uważanych; nie umiano dla tych procesów sprawdzić, czy ilościowo obowiązuje prawo adsorpcji. Jeżeli wstrząsać z benzyną lub benzolem roztwory wodne białka, żelatyny i t. p. ciał obniżających napięcie, to w emulsji tworzą się tak samo błonki ciała adsorbowanego, jak w pianie: emulsja i piana przedstawiają struktury podobne, z tą różnicą, że komory piany zawierają powietrze, komory emulsji płyn. Podobnie zresztą jak wiążą się cząstki w ściankach piany, tak i w ścianach pogranicza między płynami.

Prawdopodobnem jest, że tylko skutkiem adsorpcji powstają tak zwane błonki haptogenowe, które otaczają kuleczki tłuszczowe w mleku. Mleko zawiera białka i lecytynę, ciała łatwo adsorbowane; na pograniczu kropelek tłuszczowych muszą powstać skutkiem adsorpcji błonki. Błonki „haptogenowe“

nie pozwalają zlać się kropelkom tłuszczu: nawet z pomocą eteru nie można z mleka wyciągnąć tłuszczu, jeżeli przedtem nie rozpuścić błonek białkowych przez dodanie odrobiny sody. Nie można twierdzić, czy błonki otaczające kulczki mleczne powstały rzeczywiście tylko drogą adsorpcji, jak błonki białkowe otaczające emulsję benzolową w roztworze wodnym białka; być może, że gruczoł otacza każdą kulczkę ostonką białkową. Ale skoro wiemy, że błonki „haptogenowe“ powstają już przez działanie samych sił fizycznych, tedy wolno przypuszczać, że i przy powstawaniu kulczek mlecznych działały tylko takie siły.

Można posunąć takie przypuszczenia nawet do otoczki woru protoplazmatycznego komórki. Mówiliśmy już o idealnej błonie współprzepuszczalnej, której nie sposób wykryć optycznie, ale która zaznacza swoją obecność w zjawiskach plazmolizy. Otóż wykazano (Naegeli 1855, Pfeffer), że takie błonki powstają na każdej wolnej powierzchni protoplazmatycznej: umieszczamy włos korzonkowy żabiścieku (*Hydrocharis*) pod szkiełkiem pokrywkomem w roztworze błękitu anilinowego, barwnika nieprzenikającego do wnętrza protoplazmy. Jeżeli rozgnieść włos między szkiełkami, to protoplazma wytryśnie w postaci kropelek: a każda z tych kropelek zachowuje się tak, jak cały włos, warstewka powierzchniowa nie przepuszcza barwnika przez powierzchnię do wnętrza. Zwykle przyjmuje się, że na każdej kropelce utworzyła się nowa błonka współprzepuszczalna, równa co do swej istoty błonie woru protoplazmatycznego: gdyby istotnie było tak, to błonka mogłaby być powstać przez adsorpcję. Możliwym jest jednak także, że współprzepuszczalność jest właściwością głębszych warstw protoplazmy, a nie tylko jej powierzchni.

Czapek oznaczał napięcie powierzchniowe protoplazmy roślinnej wobec roztworów wodnych w następujący sposób: Wór protoplazmatyczny musi mieć pewne napięcie wobec wody, jeżeli się z wodą nie miesza; z tą odrębnością wody i protoplazmy jest związana nieprzepuszczalność powierzchni, skutkiem której ciało rozpuszczone w wodzie, np. kofeina, nie przenika do wnętrza woru; jeżeli kofeina dostanie się do wnętrza, wtedy utworzy z zawartymi tam garbnikami osady, które można rozpoznać pod mikroskopem. Czapek wywoływał za pomocą różnych ciał obniżenie napięcia powierzchniowego wody, zawierającej kofeinę; oznaczał za każdym razem napięcie powierzchniowe roztworów. Jeżeli napięcie roztworu, obniżone przez jakiegokolwiek ciało, opadło do 68% napięcia wody, wtedy protoplazma otwierała się jakoby, stawała się przepuszczalną dla kofeiny, która przenikała do wnętrza i tworzyła osady. Ten stopień obniżenia napięcia, wobec którego ustawała różnica napięcia między protoplazmą roślinną a wodą, odpowiadał właśnie największemu obniżeniu, jakie można osiągnąć przez adsorpcję w powierzchni wody naturalnych, nieoczyszczonych tłuszczów roślinnych nieusyconych. Stąd wniosek, że dla napięcia powierzchniowego protoplazmy roślinnej jest miarodajną adsorpcja związków tłuszczowych.

Z istnienia napięcia powierzchniowego między płynami wynika, że płyn, nie mieszający się z drugim, a unoszący się w nim, musi przybrać kształt kulisty: rzecz ma się tak z płynami o jednakowym ciężarze gatunkowym, np. ortotoluidyną, która unosząc się w wodzie (przy 22°), tworzy kule o średnicy do 5—8 cm. Kropla lżejszego płynu, pływająca na powierzchni drugiego, pozostaje pod działaniem siły ciężkości, która dąży do obniżenia jej punktu ciężkości, więc do rozpostarcia jej w szeroką warstwę; napięcie przeciwdziała temu, ściągając kroplę w kształt kulisty. Stąd wynikają kształty płaskich soczewek lub bardziej wypukłych; sprawa jest przez to skomplikowana, że napięcie między powierzchnią kropli dolną (ku cieczy) jest inne, niż napięcie powierzchni górnej; stąd wynika znowu składowa dążąca do rozpląszczenia kropli: jeżeli napięcie po stronie cieczy jest bardzo niskie, wtedy kropla rozbiega się po powierzchni drugiego płynu, tworząc najcieńszą warstewkę.

Jeżeli jedna ciecz reaguje z drugą, albo rozpuszcza się w niej, to trudno mówić o napięciu powierzchniowym, gdyż powierzchni statycznej wtedy właściwej nie ma. Zachodzi niekiedy taki wypadek, że jeden ze składników cieczy pierwszej reaguje ze składnikiem cieczy drugiej i że skutkiem tego powierzchnia cieczy pierwszej wciąż przerywa się i na niezliczonych punktach odnawia. W takich

wypadkach napięcie na pograniczu płynów jest bardzo niskie, następuje nie tylko rozlanie płynu w cieniutką warstewkę, ale nawet rozbięcie tej warstewki na niezliczone najdrobniejsze kropelki.

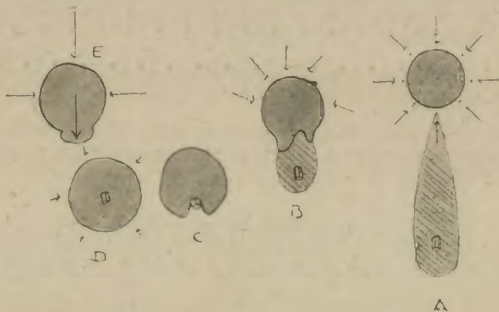
Taki właśnie wypadek, ważny ze względu na fizjologję trawienia, ma miejsce przy emulgowaniu się tłuszczów. Kropłe tłuszczu, mieszaniny czystych, obojętnych glicerynianów kwasów tłuszczowych, pływają na powierzchni rozcieńczonego roztworu sody; jeżeli je zakłócić, jeżeli przez pracę wstrząsania zamienić je na emulsję o zwiększonej powierzchni i energii powierzchniowej, wtedy kropłe oliwy po odstaniu się powrócą do pierwotnej wielkości i pozycji. Jeżeli jednak tłuszcz zawiera kwasy tłuszczowe, wtedy ciała te reagują ze sodą, przerywając ciągle napięcie powierzchniowe między kropłą oliwy a roztworem wodnym: w dodatku tworzą mydła, obniżające napięcie i rozpuszczające tłuszcze.

Jeżeli ze stalagmometru wypływa do wody lub 0·001 n NaOH raz oliwa czysta, raz znowu kupna, słabo kwaśna, wtedy ilość krolel wynosi dla tej samej objętości obydwu prób oliwy:

Dla oliwy	Wpływającej do wody	Wpływającej do 0·001 n NaOH
	k r o p e l	
czystej, obojętnej	55	58
kupnej, kwaśnej	58	331

Upuszczona na 0·3% roztwór sody kropelka oliwy, zanieczyszczonej przez drobną ilość kwasu olejnego, rozposciera się błyskawicznie po powierzchni płynu i rozdziela się na niezliczone kropelki, tak, że w jednej chwili mamy jednolitą, mętną emulsję; zarówno fermenta trawienne, jak i zasady zmydlają bardzo sprawnie tak rozprószony tłuszcz. Pracę zwiększenia powierzchni i energii powierzchniowej pokrywa tu energia chemiczna reakcji między kwasem tłuszczowym a sodą.

Zmiana napięcia powierzchniowego cieczy na powierzchni zetknięcia z inną cieczą może wywołać ruchy kropki lub słupków cieczy. Jeżeli powierzchnia jest w jednym miejscu przzerwana lub jeśli napięcie jest obniżone skutkiem odbywającej się tam reakcji chemicznej, skutkiem roz-



Ryc. 33.

puszczania się, lub skutkiem jednostronnej adsorpcji, wtedy silniejsze z długiej strony napięcie działa tak, jak nacisk wypychający ciecz z dawnej warstwy powierzchniowej. (Ryc. 33 E.) Wynikają stąd ciekawe zjawiska, w których niektórzy uczeni chcieli się nawet dopatrywać analogji z ruchami ameb i leukocytów.

Jeżeli umieścić na płaskim talerzu kropkę rtęci o średnicy 6—8 mm i pokryć ją 10% kwasem azotowym i włożyć do kwasu w odległości 2—4 cm od rtęci kryształek dwuchromianu potasowego, wtedy zobaczymy następujący obraz: z chwilą, kiedy smuga rozpuszczonego kwasu chromowego zbliży się do rtęci i strąci nieco

dwuchromianu rtęciowego, kropla drgnie i zacznie żywym ruchem, wysuwając „niby-nóżki“, zbliżać się do kryształu, który wreszcie zupełnie otoczy. (Ryc. 33 A-D.) Inny przykład: Kropla chloroformu pokryta szelakiem igielkę szklaną i „wypłuje“ ją po chwili, po rozpuszczeniu się szelaku: i to zjawisko polega tylko na różnicy napięcia powierzchniowego chloroformu wobec szelaku i wobec szkła.

*

Tam, gdzie stykają się ciała stałe i gazy, zachodzą również zjawiska adsorpcji, najlepiej ze wszystkich zbadane. Prawo adsorpcji podlega zagęszczanie się gazów na powierzchniach ciał stałych, nader obfite na rozwiniętych powierzchniach ciał porowatych, jak węgla drzewnego lub kostnego; z rozcieńczonych gazów więcej stosunkowo zagęszcza się na węglu, niż z gazów pod wyższym ciśnieniem; wspominaliśmy już o sposobie otrzymywania najwyższych próżni przez zaadsorbowanie gazu na ochłodzonym z pomocą płynnego powietrza węglu kokosowym. Zagęszczanie gazu na powierzchni ciała stałego uważamy za skutek przyciągania, wywieranego przez cząsteczki warstewki powierzchniowej na cząsteczki gazu.

Określenie adsorpcji gazu na powierzchni materiału stałego jest zadaniem bardzo prostym i daje się wykonać jak najściślej bądź to przez zmierzenie ubytku gazu, bądź też przez oznaczenie przyrostu wagi ciała adsorbującego. Różne gazy adsorbują się na tem samym ciele tem wydatniej, im łatwiej dają się skroplić, więc im wyższa jest ich temperatura krytyczna; dane ciało adsorbuje tem silniej, im większą jest powierzchnia właściwa, t. zn. stosunek

$$\frac{\text{powierzchnia}}{\text{objętości}}$$

Przez podniesienie temperatury można wypędzić gaz z ciała stałego, które go zaadsorbowało: stąd wynika, że adsorpcja jest procesem egzotermicznym.

Stan skupienia gazów w powierzchniach ciał stałych jest zbliżony do stanu ciekłego. Z pewnością można to powiedzieć o wodzie, która pokrywa wszelkie powierzchnie ciał stałych; rzecz ważna zarówno ze względów doświadczalnych, gdyż trzeba się zawsze liczyć z tem, że każde ciało stałe, nie wysuszone specjalnie w suszarce, albo nie wyżarzone, jest pokryte warstwą wody, i że ilości wody stosunkowo znaczne trzymają się w ciałach porowatych nawet wtedy, jeżeli suszono je długo w 100°. W higienie liczymy się z warstwą wody, pokrywającą wszelkie przedmioty użytku codziennego, a przedewszystkiem tkaniny.

Przechodzimy do powierzchni między ciałami stałymi a roztworami. Napięcie powierzchniowe, którego nie umiemy tu bezpośrednio mierzyć, jest tu podobno bardzo wielkie; może też siła podobna do napięcia powierzchniowego. Wielkie napięcie daje możliwość wielkiego obniżenia i co za tem idzie, obfitej adsorpcji. Będzie tu mowa oczywiście tylko o takich ciałach stałych i płynach, które się zwilżają: inne nie mają powierzchni wspólnej, lecz są rozdzielone przez warstewkę gazową.

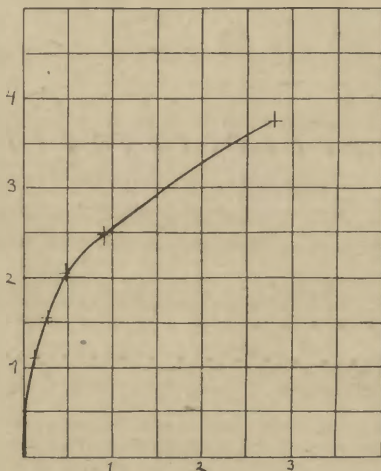
Materiał stały można wraz ze zwilżającą warstwą powierzchniową oddzielić od masy płynu: ilość zaadsorbowaną można oznaczyć przez ubytek z roztworu ciała adsorbowanego. Stosunek $\frac{\text{ilości zaadsorbowanej}}{\text{ilości ciała adsorbującego}} = \left(\frac{x}{m}\right)$ — daje miarę stężenia ciała adsorbowanego w jednostce powierzchni, gdyż wielkość powierzchni jest w danym materiale (węglu, glinie, krzemionce, włóknie) proporcjonalna do wagi ciała adsorbującego: jeżeli do litra roztworu badanego dodać raz 10 g, drugi raz 20 g tego samego rodzaju węgla drzewnego, to w drugim przypadku działamy na roztwór dwukrotnie większą powierzchnią, niż w pierwszym.

Znajdziemy i tutaj prawo empiryczne

$$(4) \quad \frac{x}{m} = k c^n,$$

które sprawdzono dla wielkiej liczby ciał adsorbowanych i adsorbujących: prawo to obowiązuje tylko dla stężeń (c) niskich, i dopóty, dopóki powierzchnia ciała adsorbującego jest wolną, dopóki nie jest przez adsorpcję tak dalece zmienioną, że stanie się właściwie warstewką ciała adsorbowanego. Takie nasycenie powierzchni, powiedzielibym raczej „oblepienie“ przez ciało adsorbowane, zachodzi w każdym przypadku adsorpcji, a zachodzi w tem wyższym stopniu, w tem niższych stężeniach, im większe cząsteczki ulegają adsorpcji i im łatwiej się adsorbują.

Mówimy tu wciąż jeszcze o adsorpcji, polegającej na twierdzeniu Gibbsa, więc na zagęszczeniu ciała rozpuszczonego a obniżającym napięcie powierzchniowe w warstewce powierzchniowej: zagęszczenie wywołują tu tylko siły, działające w roztworze. Adsorpcja taka nie zależy ani od natury chemicznej ciała adsorbującego, ani od jego nabożów elektrycznych, lecz tylko od napięcia powierzchniowego między nim a wodą; ilość ciała wyjętego z roztworu, wyrażona przez współczynnik k powyższego równania, zależy od tego ostatniego czynnika i od wielkości powierzchni. Adsorpcja taka musi być odwracalna: ciało adsorbowane da się wypłukać z ciała adsorbującego zapomocą tego samego rozpuszczalnika, z którego został adsorbowany: oczywiście bardzo trudno, i tem trudniej, im mniej go już w stanie adsorbowanym pozostało: wynika to z równania izotermny adsorpcji.



Ryc. 34.

To wszystko odnosi się w zupełności do adsorpcji tych ciał, które obniżają silnie napięcie powierzchniowe i gromadzą się w powierzchni wolnej roztworów wodnych. Ilość kwasu octowego, osadzonego na węglu zwierzęcym z roztworu wodnego, odpowiada w granicach stężeń od 0.018 normalnego do 2.78 normalnego równaniu:

$$\frac{x}{m} = 2.608 \cdot c^{0.0425};$$

x jest wyrażone w tysięcznych gram-cząsteczki CH_3COOH , a $\frac{m}{x}$ w tysięcznych gram-cząsteczki, adsorbowanych na 1 g węgla (ob. ryc. 34).

Jeżeli kilka ciał adsorbowanych znajduje się w jednym roztworze, wtedy ulega najsilniejszej adsorpcji to, które najsilniej obniża napięcie powierzchniowe i które jest najbardziej stężone; jedno ciało może wypierać drugie z powierzchni. Równe ilości węgla, wstrząsane z jednakowymi objętościami kwasu octowego rozcieńczonego, adsorbowały w doświadczeniach Michaelisa i Rony 66% z roztworu czystego, 51% z roztworu zadanego

alkoholem, a tylko 15% z zadanego alkoholem amilowym, a więc ciałem silnie adsorbowanym i zajmującym przeważną część powierzchni.

Wyjaśnimy teraz, dlaczego zastrzeżliśmy się, że uważamy wyłącznie adsorpcję na zasadzie prawa Gibbsa, adsorpcję mocy sił działających w roztworze; więc adsorpcję wysoce niezależną od powinowactw ciała adsorbującego i adsorbowanego, oraz ładunków elektrycznych powierzchni. Przekonamy się, że ciała rozpuszczone osadzają się na powierzchniach ciał stałych skutkiem działania sił innych: powinowactwa chemicznego, przyciągania elektrostatycznego, pewnego rodzaju powinowactwa chemicznego, które określamy jako „powinowactwo cząsteczkowe“. Te wszystkie procesa, o ile się odbywają na powierzchniach ciał stałych nieprzepuszczalnych, albo bardzo mało rozpuszczalnych, zależą od stężenia roztworu w sposób wyrażony w przybliżeniu przez równanie paraboliczne. Ale mamy

do czynienia z osadzaniem się na powierzchniach stałych takich substancyj, które wcale nie obniżają napięcia powierzchniowego i nie zagęszczają się w wolnych powierzchniach.

Także rozdzielenie się ciała rozpuszczonego między dwa rozpuszczalniki może zależeć ilościowo od stężenia tego ciała w jednym z nich w sposób, wyrażony przez równanie adsorpcji.

Prawo Henrygo twierdzi, że jeżeli ciało rozpuszcza się w dwóch rozpuszczalnikach niemieszających się, to po ustaleniu się równowagi między obydwoima roztworami stosunek stężeń jest stały, niezależny od wartości absolutnych stężeń. Jeżeli więc C_1 , C_2 i t. d. przedstawiają stężenia kwasu bursztynowego w wodzie, c_1 , c_2 i t. d., odpowiadają stężeniu tejże substancji w eterze, zaś S_1 i S_2 rozpuszczalność tegoż kwasu w wodzie i eterze, wtedy

$$(5) \quad \frac{C_1}{c_1} = \frac{C_2}{c_2} \dots = \frac{S_1}{S_2} = K.$$

Weźmy jednak inny wypadek; wodór gazowy odpowiada wzorowi H_2 , zaś rozpuszczony w paladzie (więc w ciele stałym) wzorowi jednoatomowemu H . Rozdzielenie się wodoru między atmosferę a palad podlega prawu Henrygo, więc $\frac{(H_2) \text{ w paladzie}}{(H_2) \text{ gazowe}} = k$, ale w paladzie mamy dysocjację $H_2 = H + H$ i równowagę $\frac{(H)^2}{(H_2)} = k_1$, a zatem $(H_2) = \frac{1}{k_1} (H)^2$. Dla równowagi między wodorem gazowym a rozpuszczonym w paladzie mamy:

$$\frac{\frac{1}{k_1} (H)^2}{(H_2)} = k, \quad \text{a} \quad (H)^2 = (H_2) \frac{k}{k_1} = (H_2) k_2.$$

$$(H) \text{ w paladzie} = \sqrt{k_2} \cdot \sqrt{(H_2)_{\text{gaz}}} = k_3 (H_2)^{\frac{1}{2}}.$$

Zależność ilości wodoru, rozpuszczonej w paladzie, od ciśnienia częściowego wodoru przedstawia się zatem w formie „izotermy adsorpcji“ z wykładnikiem $\frac{1}{n} = \frac{1}{2}$; podobnie we wielu procesach adsorpcji wykładnik $\frac{1}{n}$ jest zbliżony do 0.5. Stąd mogą często powstać wątpliwości co do istoty danego procesu: czy adsorpcja powierzchniowa, czy też rozpuszczanie się. Wątpliwości są wykluczone tylko wtedy, jeżeli rozszepienie cząsteczki ciała, adsorbowanego z roztworu, jest ze względów chemicznych wykluczone. Tak np. barwnik fuksyna osadza się na węglu proporcjonalnie do $\frac{1}{5^4}$ potęgi stężenia fuksyny we wodzie; gdyby proces ten polegał na rozpuszczalności w węglu, wtedy cząsteczka fuksyny musiałaby się rozłożyć na 5 cząsteczek, co jest wykluczone, gdyż fuksyna jest rozpuszczoną we wodzie już w formie pojedynczych cząsteczek.

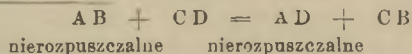
Należy pamiętać o tem, że zależność jaką wyraża „izoterma adsorpcji“, jest ogólnym wyrazem zmian stężenia ciał rozpuszczonych, które odbywają się na powierzchniach, ale że wykazanie takiej zależności nie objaśnia istoty tych zmian. Adsorpcję na zasadzie obniżenia napięcia i nagromadzenia się ciała w warstwie powierzchniowej płynu, zwilżającego ciało stałe, odróżniamy od innych, nie zawsze odwracalnych procesów adsorpcji; określamy ją jako adsorpcję na zasadzie Gibbsowskiej.

W adsorpcji drugiego rodzaju zagęszczają się w powierzchni ciała stałego takie substancje, które nie obniżają napięcia roztworu. Użyjemy wyrazu „powinowactwo cząsteczkowe“ dla określenia sił chemicznych, które powodują takie zagęszczanie się. Te same siły cząsteczkowe, które powodują, że ciała zwilżają

się lub przylegają do siebie, powodują także przyleganie, osadzanie się cząsteczek ciała rozpuszczonego na powierzchni stałej; te same siły wykonują pracę osmotyczną, polegającą na usunięciu ciała z roztworu. Powinowactwa cząsteczkowe między różnymi ciałami są różnie wielkie, stąd wielkie różnice między adsorpcją tego samego ciała na powierzchniach różnych ciał stałych. Zastanówmy się nad istotą sił chemicznych, które powodują adsorpcję z roztworu lub gazu, czyli osadzanie na warstwie powierzchniowej ciała stałego.

1. Łatwo wykazać, że powierzchnia ciała stałego zawiera te same siły chemiczne, które jako „powinowactwa cząsteczkowe“ lub przyciąganie elektrostatyczne utrzymują spoiłość cząsteczek i jonów w kryształach lub ciele stałym bezpostaciowym; są one w powierzchni ciała stałego poczęści wolne. W głębi każda cząsteczka jest otoczona przez podobne, z którymi łączy ją powinowactwo; każdy jon jest otoczony prawidłowo przez jony o naboju przeciwnym: w powierzchni czystej część tych sił nie jest zobojętniona. Na działaniu tych sił polega zarówno wzrost kryształów jak i zjawiska adsorpcji.

2. W powierzchni ciała stałego a nierozpuszczalnego mogą się odbywać reakcje chemiczne, w których biorą udział cząsteczki stanowiące warstewkę powierzchniową a w reakcjach tych mogą powstać związki nierozpuszczalne. Zwyczajna reakcja chemiczna, np.



może być ograniczoną w swoim przebiegu do warstwy powierzchniowej ciała AB: ciało AB bierze w nim udział nie całą swoją masą, lecz tylko częścią masy, której wielkość jest zależną od stosunku $\frac{\text{powierzchnia}}{\text{objętość}}$ ciała AB.

czyli od stopnia rozdrobnienia tego ciała. Stąd ilościowy przebieg reakcji, ograniczonej do powierzchni, przybiera charakter sprawy powierzchniowej i nie odpowiada prawu działania mas w jego prostej formie, lecz „izotermie adsorpcji“.

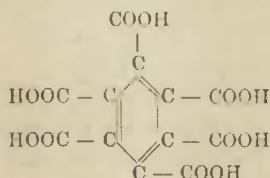
3. Cząstki ciała stałego mogą posiadać naboje elektryczne i jako cząstki przyciągać cząsteczki o nabojach przeciwnych; na tem może polegać trzeci rodzaj adsorpcji, nie różniący się zasadniczo od adsorpcji jonów na kryształach elektrolitów.

Uważane tu procesy adsorpcji różnią się od adsorpcji Gibbsowskiej zasadniczo przez to, że w zjawiskach adsorpcji Gibbsowskiej rodzaj ciała adsorbującego jest rzeczą obojętną: jedynie wielkość powierzchni ciała stałego oraz własności powierzchniowe ciała rozpuszczonego są ważne. Natomiast zjawiska adsorpcji skutkiem sił chemicznych i elektrostatycznych zależą od rodzaju ciał i od wzajemnego powinowactwa między ciałem adsorbowanym a adsorbującym, od charakteru elektrochemicznego tych ciał i od własności związków z nich powstałych.

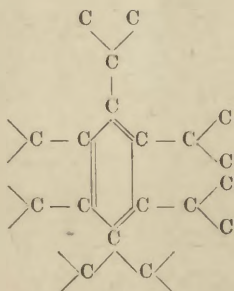
Najdokładniej znamy zjawiska adsorpcji na węglu u ciał gazowych i roztworzonych. Różne rodzaje węgla otrzymuje się przez prażenie (zwęglenie) substancyj organicznych (drzewa, krwi, kości) i oczyszczanie otrzymanego węgla przez staranne wyciągnięcie zanieczyszczeń (soli, tlenków metalowych) zapomocą kwasów. Węgiel drzewny lub zwierzęcy jest zupełnie nierozpuszczalny w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych, cząstki jego mają powierzchnię bardzo rozwiniętą: stąd również adsorpcja Gibbsowska występuje silnie.

Co do budowy chemicznej węgla, to uważamy węgiel zarówno jak diament i grafit za bardzo złożony związek, w którym pierścienie benzolowe są wielokrotnie ze sobą spojone. Czynnik

wyobrazi sobie wzór węgla najlepiej w postaci obrazu plastra miodu pszczełnego. Przez utlenienie grafitu za pomocą kwasu azotowego i chloru otrzymuje się kwas melitowy:



wynika stąd, że w węglu zawarte jest ugrupowanie:



Badania nad budową sieci przestrzennej kryształów (W. H. Bragg i W. L. Bragg*) oraz związków o niewidocznej budowie (Debye i Scherrer), opierające się na pomiarach ugięcia promieni Roentgena na atomach, potwierdziły zupełnie wnioski o budowie cząsteczek węgla, które były oparte na rozkładzie chemicznym.

Węgiel drzewny lub zwierzęcy, najstaranniej oczyszczony, adsorbuje nie tylko takie ciała, które obniżając napięcie powierzchniowe zagęszczają się w warstwie powierzchniowej płynu, lecz także wielką liczbę związków innych, o masie cząsteczkowej wielkiej lub małej, elektrolitów i nieelektrolitów. Adsorbuje z roztworów cukier, glicerynę, kwas cytrynowy i białkowy, wszelkie barwniki i sole; pochłania, zwłaszcza w niskiej temperaturze, wszelkie gazy, szczególnie CO_2 .

Omówimy obszerniej sprawę adsorpcji elektrolitów, na które ostatnio rzuciły światło prace Michaelisa i Rony**). Luźne związki pomiędzy elektrolitami a składnikami substancji żywej, uwydatniające się we wpływie, jaki wywiera na sprawy tkankowe obecność poszczególnych jonów w płynach ustroju, są oddawną przedmiotem najwyższego zainteresowania fizjologii. Nie było dotąd jasnego poglądu na istotę tych luźnych związków i na rodzaj sił, które je spajają. Badania nad adsorpcją elektrolitów na węglu wskazują nowe drogi do zrozumienia tych zjawisk. Podobne siły chemiczne, które dostrzegamy we węglu czystym, można przypuszczać także w związkach węglowych, zwłaszcza jeśli te związki mają — podobnie jak cząsteczka węgla — charakter związków nienasyconych.

Węgiel adsorbuje elektrolity z roztworów. Adsorbuje z każdego elektrolitu anjony i kationy w ilościach równoważnych: jony H^+ i OH^- , anjony kwasowe i kationy osadzają się na węglu w ilościach równoważnych anjonu i kationu, jeśli wstrząsać z węglem zwierzęcym wodę, roztwory kwasów, zasad lub soli. A zatem z roztworów poszczególnych elektrolitów (np. KCl) osadzają się na węglu równoważne ilości K^+ i Cl^- ***); z HCl równoważne ilości H^+ i Cl^- . Siła przyciągania wzajem-

*) X-Rays and crystal structure, London 1918.

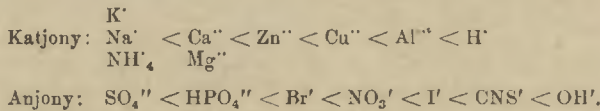
**) Biochemische Zeitschrift, tom 94, str. 225 i 240, oraz tom 97, str. 57 i 85 (1919).

***) Twierdzenia, że węgiel adsorbuje w tym wypadku jon Cl^- w ilości większej niż jon K^+ , okazały się nieścisłymi.

nego jonów nie pozwala na rozdzielenie ich; jeśli węgiel przytrzymuje anjon, to anjonu trzyma się mocą przyciągania elektrostatycznego równoważna ilość katjonu.

Ale nie wszystkie anjony i nie wszystkie katjony adsorbują się na węglu równie wydawnie. Porównując ilość soli, osadzonych na jednakowych ilościach węgla z roztworów, zawierających równoważne ilości soli o jednakowym katjonie, a różnych anjonach, np. sole sodowe anjonów SO_4' , HPO_4'' , Cl' , Br' , NO_3' , I' , CNS' ; albo o jednakowym anjonie, a różnych katjonach, np. chlorki katjonów: K' , Na' , NH_4' , Ca'' , Mg'' , Zn'' , Cu'' , Al''' ; stwierdzono, że różne anjony i różne katjony adsorbują się na węglu w różnym stopniu. Stopień adsorpcji elektrolitu zależy od stopnia adsorpcji obydwu jonów: jeśli np. Al''' adsorbuje się silniej niż Na' , to $\frac{\text{Al}''' \text{Cl}'_3}{3}$ zaadsorbuje się silniej, niż NaCl' ; jeśli OH' adsorbuje się silniej niż Cl' , to NaOH' zaadsorbuje się w wyższym stopniu na węglu niż NaCl' .

Michaelis i Rona ułożyli ważniejsze katjony i anjony w szeregi, wyrażające porządek, w jakim wzmagą się adsorpcja na węglu: szeregi zaczynają się od jonów najsłabiej adsorbowanych:



Najmocniej adsorbują się jony wody, H' i OH' : przyczem nader ważnym jest to, że adsorbują się na węglu w jednakowych ilościach.

Adsorpcja elektrolitów na węglu jest procesem odwracalnym: zaadsorbowane sole można wypłókać zapomocą wody*).

Z roztworów, zawierających różne elektrolity, adsorbują się na węglu te, które same przez się najmocniej ulegają adsorpcji: stwierdzono nawet, że lepiej adsorbowane elektrolity wypierają z powierzchni inne, które się słabiej adsorbują: jon rodanowy CNS' wypiera jon chlorowy Cl' .

Szczególny wypadek zachodzi wtedy, kiedy np. dwa rodzaje katjonów znajdują się w roztworze z wspólnym anjonem, np. Al''' i Na' z anjonem Cl' . Jeśli roztwór składa się z $35 \text{ cm}^3 \frac{1}{3} \text{ n AlCl}_3$ i $65 \text{ cm}^3 \frac{1}{5} \text{ n NaCl}$, wtedy węgiel adsorbuje tyle chloru, jak gdyby roztwór składał się z roztworu czystego $\frac{1}{5} \frac{\text{AlCl}_3}{3}$. Zjawisko to polega na wyparciu sodu z powierzchni węgla przez lepiej adsorbowany glin, który przyciąga chlor: „prężności roztwórczej“ chloru, która w roztworze $\frac{1}{5} \cdot \frac{\text{AlCl}_3}{3}$ odrywałaby jony chlorowe, a z nimi i glinowe od węgla, przeciwdziałła ciśnienie jonów chlorowych, odpowiadających katjom sodowym.

Podobnie jak elektrolity mineralne adsorbują się na węglu także barwniki organiczne, które są solami zasad barwnych z kwasami (np. chlorowodorowym, siarkowym) albo też kwasów barwnych z potasowcami. Obydwa rodzaje barwników osadzają się na węglu doskonale, a zawsze w ten sposób, że anjon i katjon ulegają adsorpcji w równoważnych ilościach.

*) Pewna uwaga Michaelisa i Rony zasługuje na wzmiankę: wskazuje bowiem na ciekawą analogię między związkami, polegającymi na siłach chemiczno-elektrostatycznych, a polegających na adsorpcji. Spróbujmy uważać związki anjonu octowego $\text{CH}_3\text{CO}'$ w ten sposób, jak uważaliśmy związki między węglem a katjonami: otrzymamy szereg, na którego początku stoją potasowce, najsilniej dysocjujane, czyli najsłabiej przez anjon octowy adsorbowane, na końcu jon wodorowy, najsilniej adsorbowany, czyli najsłabiej dysocjujany.

Wspomniano już, że także ciała, nie posiadające charakteru elektrolitów, adsorbują się na węglu: nawet takie, które wcale nie obniżają napięcia powierzchniowego. Michaelis i Rona dzielą ciała podług stopnia adsorpcji na węglu na następujące klasy:

1. stopień, adsorbowany najmocniej: np. błękit metylenowy, eozylna;
2. " : Fenol, aceton, kwas octowy;
3. " : Cukier gronowy;
4. " : H^+Cl^- , Na^+OH^- ;
5. " : Al^+Cl^- , $KCNS^-$;
6. " : $NaCl^-$.

Niezwykłą co do siły i różnorodności zdolność adsorbowania uważamy za szczególną własność węgla, zwłaszcza z budową atomu i cząsteczki węglowej: wysoka wartościowość, bardzo mała objętość atomowa, brak charakteru jonorodnego wyróżnia ten szczególny pierwiastek, i być może, że zarówno osobliwa właściwość łączenia się atomów węglowych ze sobą, jak i zdolność adsorbowania związków o rozmaitym charakterze elektrochemicznym pozostaje w ścisłym związku ze szczególną budową atomu węgla.

Przykładem na adsorpcję chemiczną, ograniczoną do ciał o szczególniejszem powinowactwie, jest adsorpcja jodu przez skrobię i inne ciała, jak saponaryna, kwas cholalowy, octan lantanowy: powstają przytem znane powszechnie niebieskie zabarwienia.

Żadne inne ciało nie dosięga węgla w zdolności adsorbowania: jeśli np. kaolin adsorbuje barwniki względnie dobrze, to jednak trzeba 15 g kwaśnego kaolinu, ażeby zaadsorbować tyle barwnika zasadowego, ile adsorbuje 1 g obojętnego węgla.

Adsorpcja elektrolitów i ciał nie obniżających napięcia powierzchniowego na substancjach posiadających charakter elektrolitów jest — jak Michaelis i Rona wykazali — zwykłą reakcją chemiczną, polegającą na wymianie składnika ciała adsorbującego (stałego) na składnik ciała adsorbowanego: do tej kategorii należą adsorpcje barwników na krzemianach, jak talk lub kaolin, na wodorotlenku żelazowym i innych podobnych materiałach, które łącząc się w swych warstwach powierzchniowych z jonem barwnikowym oddają jon tegoż naboju, który poprzednio wchodził w skład materiału adsorbującego.

Weźmy pod uwagę dwa materiały adsorbujące, mianowicie kaolin i wodorotlenek żelazowy Fe_2O_3 . Kaolin jest krzemianem kwaśnym, glinowym, zawiera ponadto wapń; wodorotlenek żelazowy jest substancją zasadową, zawierającą nieco jonów chlorowych. Wobec barwników zachowują się te ciała zupełnie różnie; jeżeli wstrząsać z kaolinem roztwór fioleto metylowego, t. j. sól kwasu solnego z zasadą barwną fioleto metylowego, wtedy barwnik osadzi się na kaolinie, w odbarwionym roztworze można stwierdzić obecność jonu chlorowego, ale roztwór jest obojętny. Niepodobna wymyć zapomocą wody barwnika z kaolinu; można to osiągnąć tylko przez wymywanie zapomocą mocniejszego roztworu kwasu solnego.

Natomiast eozylna, sól amonowa kwasu barwnego eozylnego (jodo fluoresceiny) nie zabarwi wcale kaolinu; drobne ilości osadzone dadzą się z pomocą wody zupełnie spłókać.

Odwrotnie zachowuje się wodorotlenek żelazowy: nie adsorbuje fioleto metylowego, zato doskonale i trwale eozylnę lub kwas pikrynowy; wstrząsając wodorotlenek z eozylnianem amonowym, osadzamy barwnik na wodorotlenku, w roztworze pozostaje chlorek amonowy.

Takie proste przypadki można tłumaczyć przez powstawanie soli nierozpuszczalnych, np. soli kaolinowej fioleto metylowego w jednym, eozylnianu żelazowego

w drugim. Porównamy tę reakcję z działaniem t. zw. permutytów, sztucznych zeolitów (czyli krzemianów glinowo-sodowych), które służą do oczyszczania wody i usuwania twardości przemijającej; permutyty wychwytyją z wody jony wapniowe, potasowe i amonowe, tworząc z nimi nierozpuszczalne związki, a oddają zato wodzie jon sodowy. Podobnie odbywa się wymiana zawartego w kaolinie wapnia na fiolet metylowy, a zawartego w wodorotlenku żelazowym chloru na eozynę, przyczem do roztworu dostaje się chlorek wapniowy, względnie chlorek sodowy, natomiast na substancji stałej osadza się barwnik.



albo



Mamy tu do czynienia z prostymi reakcjami chemicznymi, w których przezwór nierozpuszczalny tworzy się tylko na powierzchni cząstek jednego — nierozpuszczalnego — z ciał reagujących*).

Adsorpcje, polegające na powinowactwie cząsteczkowem, są bardzo rozpowszechnione; na każdej powierzchni kryształu, na każdej nowej warstwie cząsteczek, narastającej w kryształ, na każdej warstwie tworzącej się cząstki osadu osadzają się ciała obce, bądźto na zasadzie prawa Gibbsa, bądź też skutkiem powinowactwa cząsteczkowego. Stąd niezmiernie trudno usunąć drobne ilości zanieczyszczeń, towarzyszące ciałom, które staramy się oczyścić; bo jeżeli ciało jedno, dajmy nato kwas stearynowy, krystalizuje się z roztworu przesyconego, to kwas palmitynowy, zawarty w tym samym roztworze w drobnych ilościach, wejdzie w skład kryształów na mocy adsorpcji, pomimo że znajduje się w stężeniu dalekiem od stanu nasyżenia.

Powierzchnia kryształu, złożonego z jonów lub cząsteczek, jest zawsze obdarzona siłami, przyciągającymi nowe jony lub nowe cząsteczki, grupując je w sieć prawidłową nowej warstewki kryształu: cząsteczka przyciąga cząsteczkę, katjon przyciąga anjon, anjon przyciąga katjon. Ale nie tylko na składniki rosnącego kryształu działa to przyciąganie; ulegają mu — w znacznie mniejszym zazwyczaj stopniu — także inne ciała, zawarte w roztworze, w którym odbywa się krystalizacja. Więc jony barowe, osadzające się jako węglan z jonami węglanowymi, przyciągną z obecnego w roztworze azotanu potasowego jony azotanowe, jony węglanowe przyciągną także potasowe, w kryształach węglanu barowego znajdzie się azotan potasowy, mimo, że roztwór nie był pod względem KNO_3 przesycony.

Szczególnie łatwo adsorbują się w kryształach takie substancje, które są z nimi izomorficzne**); rombony węglan barowy adsorbują azotan potasowy, krystalizujący podobnie w układzie rombony, adsorbują zaś w stopniu znacznie słabszym azotan sodowy heksagonalny; odwrotnie zachowuje się heksagonalny węglan wapniowy. Niektóre sole promieniotwórcze izoluje się z roztworów niesłychanie rozcieńczonych tylko przez adsorpcje na osadzie nierozpuszczalnym soli izomorficznych.

Jeżeli roztwór ciała krystalizującego się zawiera jeszcze w większych ilościach takie związki, które na zasadzie Gibbsowskiej lub mocą powinowactwa chemicznego silnie się adsorbują, wtedy kryształy mogą zawrzeć je w sobie w bardzo znacznej ilości, kryształ może niemal zupełnie przerosnąć obcym ciałem. A może także zajść taki wypadek, że ciągle „zalepianie“ powierzchni przez ciało adsorbowane

*) Nierozpuszczalne tlenki — zasadowe lub kwaśne — jak czysty tlenek żelazowy, lub czysta krzemionka, nie mają zdolności adsorbowania jednego jonu elektrolitu, z pozostawieniem drugiego w związku z przeciwnym jonem wody.

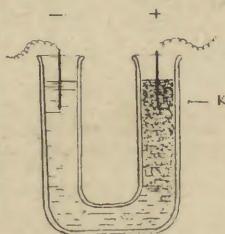
***) Nietrudno wyobrazić sobie mechaniczne tego przyczyny; zupełne zbliżenie jest możliwe między dwiema powierzchniami płaskimi, między dwiema podobnie krzywymi, ale nie między jedną płaską a drugą krzywą, albo między bardzo niepodobnie krzywymi.

zahamuje wzrost kryształu; czynnik ten odgrywa bez wątpienia doniosłą rolę w płynach fizjologicznych, gdzie (np. we krwi) nie powstają osady nawet takich ciał (kwasu moczowego, węglań i fosforanu wapniowego), któremi krew jest mocno przesycona. Spotkamy ten sam czynnik w działaniu t. zw. koloidów ochronnych.

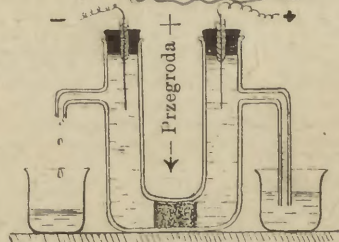
Z rozważań dotychczasowych, w których jasno zaznaczono identyczność sił, spajających jony w elektrolit, z przyciąganiem elektrostatycznym, wynika, że naboje zarówno cząstek jak i cząsteczek stałych i rozpuszczonych muszą mieć wpływ na ich zespajanie przez procesy adsorpcji. Rozpatrzmy wzajemne oddziaływanie spraw, które podpadają pod pojęcie adsorpcji, a zjawisk elektrochemicznych.

Każde ciało zawieszone we wodzie, nasiąknięte wodą, wreszcie każde ciało zwilżone wodą ma wobec wody nabój elektryczny. Większość ciał stałych nabiera wobec wody ładunku ujemnego; więc węgiel, szkło, siarka, żywica, jedwab, błonnik, wełna, skrobia, z płynów nafta, anilina, oliwa. Ładunków dodatnich wobec wody nabierają wodorotlenki metalowe, jak np. glinika (Al_2O_3) lub wodorotlenek żelazowy. Znamy rodzaj ładunków stąd, że ciała sproszkowane, zawieszane we wodzie, poruszają się w silnym polu elektrycznym w kierunku do bieguna dodatniego, jeżeli mają naboje ujemne; do bieguna ujemnego, jeżeli mają ładunki dodatnie; zjawisko to nazywamy kataforezą.

Jeżeli natomiast materiał naładowany ujemnie jest zbity w porowatą przegrodę, przesiąkniętą czystą wodą, wtedy pod wpływem siły elektrobodźczej ruch względny wody wobec przegrody przedstawiać się będzie jako wędrowanie wody w kierunku do katody; przez przegrodę z materiału dodatniego woda wędruje do anody. Zjawisko to nazywamy elektroendosmozą.



a) Schemat kataforezy.



b) Schemat elektroendosmozy.

Ryc. 35.

Szybkość wędrowania cząstek zawieszonych (u) jest proporcjonalna do siły elektrobodźczej, działającej na nie (E), do różnicy potencjału między cząstką a wodą (e), i do współczynnika dielektryczności płynu (D); jest odwrotnie proporcjonalną do współczynnika lepkości płynu (η). Mamy zatem:

$$(1) \quad u = \frac{eED}{4\pi\eta} \text{ cm/sek.}$$

Ilość płynu przechodzącego przez przegrodę w jednostce czasu równa się

$$(2) \quad v = \frac{eED}{4\pi\eta l} \cdot q,$$

gdzie q oznacza przekrój słupa cieczy, a l odstęp elektrod.

Jeżeli zastąpić E przez natężenie prądu \times opór ($i \cdot w$), a opór przez $\frac{l}{q\lambda}$, gdzie λ oznacza przewodnictwo właściwe płynu, wtedy

$$(3) \quad E = \frac{il}{q\lambda} \quad \text{a} \quad v = \frac{e \cdot i \cdot D}{4\pi\eta\lambda}$$

to znaczy, że ilość gąynu, przechodząca przez przegrodę w jednostce czasu, nie zależy ani od grubości przegrody, ani od wielkości jej dziurek, jeżeli tylko natężenie prądu jest równe.

Szybkość kataforezy nie zależy od wielkości cząstek; różnica potencjału e między cząstkami stałymi a wodą wynosi zwykle (u cząstek od 35μ do $50 \mu \mu$ średnicy) kilka (2 do 6) setnych Voltu, a szybkość 2 do $4 \cdot 10^{-4}$ cm/sek, jeżeli na słup zawieszony o długości 1 cm działa 1 Volt. Ażeby w doświadczeniu otrzymać wyraźną, szybką kataforezę, łączymy elektrody z siłami co najmniej kilkudziesięciu Voltów.

Zjawiskiem symetrycznym do elektroendosmozy są prądy, które powstają wtedy, jeżeli woda sączy się przez naładowaną przegrodę, albo jeżeli proszek naładowany porusza się przez wodę, np. pod działaniem ciężkości. Jeżeli woda sączy się pod ciśnieniem P , wtedy powstaje siła elektroboźdzca

$$E = \frac{P \cdot e \cdot D}{4 \pi \eta \lambda}$$

Jest ona znowu niezależną od grubości przegrody i kalibru dziurek. Siła elektroboźdzca wynika stąd, że ruch cieczy rozrywa warstwę podwójną ładunków (jonów), unosząc w kierunku prądu ładunek ruchliwy, więc ten, który przyjęły żyłki wodne w porach przegrody, przez to powstaje po obydwu stronach przegrody warstwa podwójna elektrycznych nabojęw.

Zanim rozważymy istotę i pochodzenie owych nabojęw elektrycznych, które otaczają zanurzone we wodzie ciało stałe, musimy jeszcze poznać wpływy, od których wielkości i kierunku tych nabojęw zależy. Przyrząd, wyobrażony w ryc. 35 b, zawiera przegrodę złożoną z proszku karborundowego; przegroda ma nabój ujemny, woda wędruje jako dodatnia do katody.

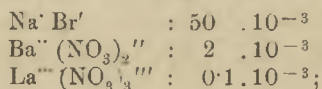
Dodajemy do wody nieco zasady: woda wędruje szybciej do katody. Dostajemy nieco kwasu: woda zwalnia ruchu ku anodzie, za dodaniem dalszem kwasu ustaje zupełnie, a po jeszcze silniejszym zakwaszeniu zmienia kierunek i wędruje ku anodzie. Co uległo zmianie skutkiem dodania kwasu lub zasady? Jedyną wielkością w równaniu (1) (str. 145), której kierunek mógł się zmienić, jest (oprócz E , które nie jest zależne od zmian wewnętrznych) różnica potencjału między przegrodą a wodą. Pod wpływem kwasu przegroda karborundowa zamieni ładunek ujemny na dodatni, pod wpływem zasady przegrody się ładunek ujemny. Wobec ogólnego i jednakowego w przybliżeniu działania kwasów pomyślimy odrazu o działaniu jonów wodorowych i przypuszczamy, że adsorpcja katjonów wodorowych narzuca powierzchniom ładunek dodatni tych jonów, adsorpcja anjonów wodorotlenowych nadaje im ładunek ujemny.

Naboje udzielone przegrodzie porowatej przez jony wodorowe albo wodorotlenowe można rozbroić przez dodanie soli: różne sole działają z różną sprawnością, która zależy od wartościowości, o ile stężenia cząsteczkowe soli są równe. Obowiązuje tu prawidłowość o pierwszorzędnej dla chemii fizjologicznej doniosłości: rozbrajanie nabojęw dodatnich na cząstkach stałych lub kropelkach zależy od wartościowości anjonu soli dodanej, rozbrojenie ładunków ujemnych od wartościowości katjonu. Ale działanie rozbrajające nie jest bynajmniej proporcjonalne do wartościowości: jony dwuwartościowe rozbrajają w stężeniach stokrój słabszych, a jony trójwartościowe w stężeniach tysiąckrój słabszych zawsze jeszcze o wiele silniej niż jony jednowartościowe.

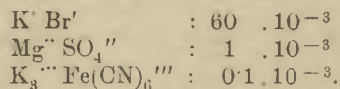
W doświadczeniu, którego wynik podajemy, mierzono ruch bardzo rozcieńczonego roztworu HCl ku anodzie przez przegrodę z nierozpuszczalnego chlorku chromowego, a ruch rozcieńczonego KOH w tym samym kierunku przez przegrodę karborundową; natężenie elektroendosmozy mierzy się przez ilość gąynu w mm^3 , przeniesionych w minucie.

Przegroda: chlorek chromowy		Przegroda: karborund	
Płyn	v	Płyn	v
0·002 mol HCl	+ 100	0·002 mol KOH	- 105
0·002 mol HCl + 0·1 mol KBr	+ 35	0·002 mol KOH + 0·1 mol NaBr	- 24
0·002 mol HCl + 0·0005 mol $K_3Fe(CN)_6$	+ 3	0·0002 mol KOH + 0·0002 mol $Ba(NO_3)_2$	- 26
0·001 n KOH	- 76	0·0002 mol KOH + 0·0002 mol $La(NO_3)_3$	- 18
0·001 n KOH + 0·001 $MgCl_2$	- 10		
0·001 n NaOH	- 72		
0·001 n NaOH + 0·001 $MgSO_4$	- 6		

Stężenia cząsteczkowe soli, obniżające v do połowy, wynoszą dla przegrody karborundowej, naładowanej ujemnie przez jony OH' , i dla



dla przegrody z chlorku chromowego, naładowanej dodatnio przez jony H' , i dla



Zupełnie to samo odnosi się do kataforezy: ciałka ładujące się w wodzie dodatnio i wędrujące ku katodzie rozbrajają się za dodaniem zasady, a pod wpływem większej ilości ługu nabierają ładunków ujemnych i zmieniają kierunek ruchu; działanie soli rozbraja podług tych samych reguł, co dla kataforezy. Odwrotnie zachowują się ciałka nabite ujemnie: rozbrajają się i ładują przeciwnie pod działaniem kwasów, a rozbrajają pod działaniem anionów wielowartościowych. To samo odnosi się mutatis mutandis do prądów elektrycznych, powstających przy sączeniu, a których kierunek zależy od ładunku ruchomego żyłek wodnych.

A zatem jony wodorowe i wodorotlenowe, kationy wielowartościowe i także anjony mają własność narzucania swego naboju cząstkom (ciałkom) zawieszonym. Poznany wypadek, gdzie to narzucenie ładunku jest wynikiem zupełnie jasnej reakcji chemicznej: białka (a zatem i wełna, jedwab, włosy) ładują się wobec wody ujemnie dlatego, że ich własności kwasowe są nieco silniejsze, aniżeli własności zasadowe. W obecności kwasów tworzą sole białkowe, w których jon wodorowy kwasu związał się i utworzył wielki, nieruchomy, dodatni jon białkowy, natomiast anjon kwasowy pozostał niezmienny: stąd cząsteczki białkowe stają się dodatniami

pod działaniem minimalnych ilości kwasu, ujemnymi pod działaniem zasad, gdyż wobec nich białka funkcjonują jako kwasy, tworząc anjony białkowe; o tych zjawiskach będzie mowa obszerniej w rozdziale poświęconym białkom.

W innych wypadkach wiemy niewiele o siłach, które powodują osadzanie się jonów wodorowych, wodorotlenowych oraz wielowartościowych katjonów i anjonów na powierzchniach: ograniczmy się więc do nazwania tego zjawiska adsorbacją. Potężne działanie jonów wielowartościowych na powierzchnie stoi zapewne w związku z gęstością naboju elektrycznych na powierzchni jonów: uprzytomnijmy sobie, że $\text{Na}^+(23)$, $\text{Mg}^{++}(24\cdot3)$, $\text{Al}^{+++}(27\cdot1)$ przedstawiają się jako sfery o jednakowej objętości, a ładunkach elektrycznych w stosunku 1:2:3. Z wielowartościowymi jonami mogą iść w paragon tylko jednowartościowe H^+ i OH^- , które dzięki małej objętości i małemu uwodnieniu mają wielką gęstość powierzchniową ładunku.

Przekonamy się, jak niezmiernie doniosłą okazał się reguła o działaniu rozbrajającym i ładującym jonów na powierzchnie przy tłumaczeniu zmian stanu skupienia tak zwanych układów koloidowych i przy interpretacji podstawowych zjawisk fizjologicznych i farmakologicznych, jak zależności czynności serca, mięśni, nerwów od składników nieorganicznych krwi i tkanek.

Możemy powrócić do zjawiska podstawowego i zagadnienia: skąd pochodzą pierwotne naboje na powierzchniach ciałek zawieszonych w wodzie lub na ściankach kanalików w nasiąkniętych przegradach porowatych?

Podamy cztery hipotezy, tłumaczące przyczyny tego zjawiska: przyjmujemy przytem, polega ono na elektryczności galwanicznej, więc na przesuwaniu się i rozdzielaniu naboju wraz z cząsteczkami.



Ryc. 36.

1. Jeżeli na pograniczu ciała stałego a wody istnieje silne napięcie powierzchniowe, wtedy warstewka wody musi być zagęszczona, tak jak pod silnym ciśnieniem. Wtedy jej współczynnik dielektryczności będzie większy, niż w wodzie wolnej, a za tem idzie, że dysocjacja elektrolityczna wody wzrośnie. Mamy tedy w warstewce przylegającej do powierzchni ciała stałego większe stężenie jonów wodorowych, aniżeli w warstwach wody dalszych: stąd warstwę ładunków podwójną skierowane ładunkiem jonu ruchliwszego — więc wodoru — w stronę stężenia mniejszego. Każde ciało zwilżone wodą powinno zatem być otoczone podwójną warstwą ładunków, leżących poza ciałem stałym; warstwa ujemna przylega do ciała stałego, dodatnia jest skierowana ku wodzie: stąd powinno się zachowywać tak, jak gdyby przybrało ładunek ujemny, a woda dodatni. Większość ciał nabija się w wodzie ujemnie, a czynią to także ciała o charakterze chemicznym ściśle obojętnym, np. najczystsza parafina. (Ryc. 36.)

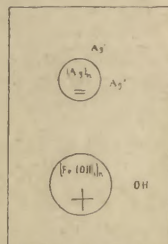
2. Na pograniczu ciał stałych lub płynnych i wody mogą istnieć różnice potencjału na skutek rozmaitej rozpuszczalności jonów elektrolitu (a także i H^+ i OH^-) w tych ciałach. Nierównomierne rozdzielanie się minimalnych ilości jonów między wodę a ciało stykające się z nią musi spowodować silne, przeciwdziałające temu rozdzielaniu siły elektrodobdźce: warstwa podwójna ładunków jest rozdzielona na ciało stałe (lub płynne) i wodę i skierowana ładunkiem jonu bardziej w substancji A rozpuszczalnego ku substancji A. (Ryc. 37.)



Ryc. 37.

3. Każda niemal substancja jest z natury swojej kwasem albo zasadą, względnie związkami, dającym w zetknięciu z wodą kwas lub zasadę;

czytelnik przypomni sobie tablicę współczynników dysocjacji kwasowej na str. 101, z której wynika charakter słabo kwaśny wielu ciał, które zwykle uważamy za obojętne. Każdą cząstkę o charakterze (nawet w najniższym stopniu) kwaśnym lub zasadowym można uważać podobnie, jak elektrody z metalu: jeżeli jest kwaśna, to oderwie się od niej pewna liczba jonów wodorowych w kierunku ku wodzie; cząsteczka pozostanie naboju ujemny. Jeżeli jest zasadowa, to oderwa się od niej jony wodorotlenowe ujemne; cząsteczka pozostanie naboju dodatni. Wyobrażamy



Ryc. 38.

sobie przytem, że w pierwszym przypadku anjon, w drugim katjon pozostał zespojony z cząstką; że ciało stałe ma jako elektrolit, choćby najsłabszy, trzy różne prężności roztwórcze, inną prężność dla anjonu, inną dla katjonu, inną dla cząsteczki niezdysojowanej, jeżeli o takiej w stałym elektrolicie może być mowa. Uważane ciało słabo kwaśne miałyby niezmiernie małą prężność roztwórczą dla cząsteczki niedysojowanej, bardzo małą dla anjonu, stosunkowo znacznieszą dla katjonu wodorowego. Stąd wyniknie ładunek ujemny cząstki. Składnik, który odszczepia się od cząstki jako jon, może być zresztą także tak zwanem „zanieczyszczeniem“: prawdopodobnie wodorotlenek żelazowy zawdzięcza swe dodatnie naboje odszczepieniu chloru, kaolin swe naboje ujemne odszczepieniu wapnia. Zarówno wapń w kaolinie, jak chlor w wodorotlenku żelazowym uważa się — w naszych niedokładnych pojęciach — za zanieczyszczenia. Wykazano niedawno, że adsorpcja na bibule polega tylko na zanieczyszczeniu jej przez krzemionkę.

Ta teoria tłumaczy, dlaczego ciała o charakterze wyraźnie, aczkolwiek słabo kwaśnym, jak krzemionka i krzemiany, mastyka, siarczki, karmin, siarka (która się na powierzchni słabo utleniła), wędrują ku anodzie, mają zatem ładunki ujemne; podobnie jak metale, które wydzieliły swoje katjony do wody. Natomiast nabierają we wodzie ładunków dodatnich tlenki i wodorotlenki metalowe, jak $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , wysyłające jony OH' .

4. Wreszcie należy wziąć pod uwagę, że ładunki pierwotne ciałek stałych mogą wogóle pochodzić z ładunków jonów zaadsorbowanych, że silniejsze powinowactwo wobec jednego jonu może nadać ciału stałemu tak samo ładunek tego jonu, jak bardziej rozpuszczalny lub szybszy z jonów elektrolitu może narzucić płynowi swój nabój. Rozważyliśmy już istotę tego procesu.

Uważamy wszystkie cztery uwzględnione tu czynniki za rzeczywiste czynniki, powodujące różnice potencjału między ciałami stałymi a wodą i roztworami wodnymi; wielkość działania poszczególnych trudno ocenić; przypisujemy jednak szczególnie doniosłe znaczenie ze względu na powstawanie ładunków pierwotnych czynnikowi uważanemu pod 3, więc związanemu z odszczepianiem jonów z ciała stałego. Z tego punktu widzenia rozważymy sprawy adsorpcji przy udziale sił elektrostatyczno-chemicznych; adsorpcja białka, barwienie czyli adsorpcja barwników podpada pod tę kategorię.

Adsorpcja pod wpływem sił elektrochemicznych, więc osadzanie się jonów na powierzchniach o naboju przeciwnym, jest zjawiskiem niezmiernie ważnem. Występuje we wszelkich procesach barwienia: łatwo przyjdzie zrozumieć na tej podstawie niektóre zjawiska barwienia. Wełna ma we wodzie ładunek ujemny; nie barwi się trwale z pomsem krystalicznym, który jest solą barwnika kwaśnego, zabarwienie daje się zupełnie spłókać. Jeżeli do płynu barwiącego dodać kwasu, wtedy wełna stanie się dodatnią i zabarwi się trwale anjonem pomosu. Ten sam skutek można osiągnąć zapomocą katjonów wielowartościowych. Odwrotnie zachowuje się wełna wobec błękitu metylenowego, który jest solą kwasu solnego z zasadą błękitu; barwi się jego katjonem, barwi się jeszcze lepiej, jeżeli jej przez ług nadać ładunek ujemny, natomiast gorzej, jeżeli kwas uczyni ją dodatnią.

Adsorpcja na powierzchni ciała stałego, nabijającego się we wodzie ujemnie, może służyć wprost jako próba na charakter kwasowy lub zasadowy danego ciała adsorbowanego; tą drogą stwierdzono, że np. kwasem jest inwertyna (ferment rozkładający cukier trzcinowy, a znajdujący się w drożdżach), i że kwasem jest pepsyna; obydwa zazwyczaj nie osadzają się na kaolinie.

Proste doświadczenie uzmysłowi różnice między adsorbacją barwników kwaśnych a zasadowych przez ciała naładowane; można je wykonać zapomocą zwykłej bibuły do sączenia oraz eozynianu błękitu metylenowego, kombinacji barwników, używanej np. do barwienia leukocytów (roztwór Giemsa). Jeżeli kroplę roztworu

barwnika upuścić na skrawek bibuły, to błękit osadzi się tam, gdzie kropla padła, a eozyna dyfunduje w rozchodzącej się włoskowato wodzie. Papier nabija się wobec wody ujemnie, czyli jest substancją anjonową; naboje ujemne, czyli anjony związane z papierem, przytrzymują kationy błękitowe i rozkładają sól błękitu z eozyną, która jako eozyna wolna może dyfundować w przód od niej rozchodzącej się wodzie*). Jest to przykład analizy włoskowatej, która znakomite oddaje usługi w chemii barwników i wielu analizach technicznych. Analiza włoskowata rozdziela substancje nie tylko na podstawie różnej adsorpcji elektrostatycznej; na podstawie każdego czynnika może nastąpić rozdzielenie, jeżeli tylko wartości k w równaniu adsorpcji danych substancyj mają różne wielkości, albo jeżeli stężenia są różne. Jednym z przykładów na rozdzielenie zapomocą analizy włoskowatej substancyj, których podówczas innymi sposobami rozdzielać nie umiano, jest rozdzielenie barwników chlorofilowych przez Cwieta: roztwór zawierający barwniki, chlorofilowe przesączono przez słup węgla wapniowego, w warstwach słupa znajdowano potem osadzone różne składniki, których różnorodność stwierdzono przez badanie widm absorpcyjnych. Analiza przez adsorpcję jest w chemii fizjologicznej często stosowana; do tej kategorii należy takie odbiażanie przez adsorpcję białka, np. na kaolinie, usuwanie barwników zapomocą węgla, klarowanie i t. p. Działanie ciała adsorbującego potęgujemy często przez to, że wytwarzamy jego osad w płynie, z którego chcemy usunąć wszystko, co łatwo ulega adsorpcji; coraz nowe powierzchnie osadu powstającego adsorbują i zamykają w sobie wielkie ilości tych ciał, które z jakichkolwiek przyczyn ulegają adsorpcji. Tak klaruje się wino przez dodanie roztworu kleju, który tworzy z garbnikami zawartymi w winie nierozpuszczalny osad; osad ten porywa nieczystości. Jeden z najlepszych sposobów odbiażania polega na strąceniu w roztworze osadu wodorotlenku żelazowego, na którym zupełnie adsorbują się białko, tłuszcze i ciała tłuszczowate.

Nierozpuszczalność adsorpcji, t. j. nierozpuszczalność ciała osadzonego na powierzchni adsorbującej, polega częstokroć na reakcjach wtórnych. Jeżeli np. białko osadzi się na węglu albo kaolinie, to rychło ulegnie zdenaturowaniu, zamieni się w odmianę nierozpuszczalną; stoi to w związku z zageszczeniu białka na powierzchni; białko strącone zapomocą alkoholu staje się również nierozpuszczalnem. Także w pianie ubitej z białka, albo w emulsji chloroformu z roztworem białkowym powstają błonki, utworzone z białka nierozpuszczalnego.

W procesach adsorpcji mamy najczęściej do czynienia z procesami złożonymi: może np. być tak, że obniżenie napięcia powierzchniowego z blizna ciała rozpuszczonego do powierzchni stałej, a ładunki elektryczne tej powierzchni je odpychają, tak np. między kaolinem a barwnikiem kongo nie następuje adsorpcja; obydwa czynniki mogą działać w jednym kierunku i wywołać adsorpcję, tak np. między barwnikiem kwaśnym kongo a wodorotlenkiem żelazowym. Reakcje wtórne mogą wreszcie współdziałać z adsorpcją i utrwalić zmiany stanu skupienia.

Znamy przykłady rozbicia soli mocnych kwasów z mocnymi zasadami przez procesa adsorpcji chemicznej, usuwające kation z równowagi płynnej; wymienimy zakwaszenie roztworu siarczanu potasowego przez wstrząsanie z wodorotlenkiem manganawym, który wiąże potas; przykładem biologicznym jest tworzenie nadmiaru kwasu w ziemi łąk kwaśnych skutkiem adsorpcji kationów z roztworu soli nasiąkającego gruntu na błonach komórkowych torfowców. Podobne procesa stanowią może istotę jednego z najdziwniejszych i najtrudniejszych do wytłumaczenia procesów fizjologicznych, mianowicie wydzielania kwasu solnego przez gruczoły żołądkowe.

*) Michaelis wykazał (1920), że zjawiska te są związane z zanieczyszczeniem bibuły przez krzemian wapniowy; kwas krzemowy, silnie związany z błonnikami, nadaje bibule charakter kwaśny i łączy się np. z zasadą błękitu metylenowego. Im dokładniej oczyścić bibulę, tem słabiej adsorbuje.

Rozważania nad działaniem powierzchniowem ciał rozpuszczonych, nad warstewkami powierzchniowemi, nad „powinowactwem cząsteczkowem“ i nad zjawiskami elektrostatycznymi, których siedzibą są warstwy powierzchniowe ciał stałych, nasuwa pytanie: jak grube są te warstwy powierzchniowe? z jakimi wymiarami, jakimi masami mamy tu do czynienia? W jakich masach ciała muszą być obecne, ażeby zaznaczyć własne swe powierzchnie? Są to pytania niezmiernie ważne także ze względu na wyobrażenia o strukturze protoplazmy; obchodzi nas żywo i nieraz jeszcze zajmie sprawa działania fizjologicznego jądów i narkotyków jako czynników działających powierzchniowo, sprawa istoty owej błonki powierzchniowej protoplazmy, które nadaje komórce właściwą przepuszczalność dla jednych związków, nieprzepuszczalność dla innych.

Szczególnie pouczające są doświadczenia, w których sporządzano rozlane na wodzie warstewki oleju rącznikowego; ze znanej ilości oleju i z wielkości powierzchni można obliczyć grubość warstwy. Warstewka grubości 1.28 $\mu\mu$ nie wpływa jeszcze na napięcie powierzchniowe wody, ale kiedy grubość wzrośnie ponad 1.5 $\mu\mu$, wtedy rozpoczyna się gwałtowny spadek wartości napięcia ku napięciu oleju samego.

Na powierzchni 1 cm^2 utworzy warstwę grubości 2 $\mu\mu$ ilość oleju wynosząca $2.10 \cdot 10^{-4}$ mg.

Czytelnik zrozumie, dlaczego tak obszernie traktujemy o zjawiskach powierzchniowych. Uprzytomni sobie, że wszystkie płyny ciała — krew, limfa, wydzieliny — są roztworami ciał mocno adsorbowanych i że niezmiernie rozwinięta struktura komórkowa przedstawia olbrzymią powierzchnię. Zaznajomimy się z dwoma rodzajami układów, z których jedne składają się ze substancji rozprószonych we wodzie na najmniejsze cząstki; u tych rozwinięte do olbrzymich rozmiarów powierzchnie powodują, że zmiany stanu skupienia, zbijanie się cząstek we większe, tworzenie osadów i t. p. może zależeć od zmian wywołanych na ich powierzchni przez adsorpcję; drugie układy, złożone z rozpuszczonych olbrzymich cząsteczek, zachowujące się pod wieloma względami tak, jak gdyby ich cząsteczki i skupienia działały powierzchniami swemi adsorbującymi. Układy, o których tu mówimy, to układy koloidowe; stan koloidowy, to stan skupienia najważniejszych składników protoplazmy, białka, ciał tłuszczowatych i wielu innych, stan skupienia najbliższy w swych własnościach stanowi skupienia substancji żywej.

D. Układy koloidowe*).

„Koloidy przedstawiają jakby domy miasta, kryształoidy jakby ludzi, którzy poruszają się w ulicach, znikają w domach, znowu się pojawiają, burzą i wznoszą budowle. Koloidy są nieruchomościami ustroju, kryształoidy zaś czynnikami ruchliwymi, docierającymi wszędzie, przynoszącym pożytek lub szkodę. Dlatego znajdujemy kryształoidy organiczne w ustroju tylko w znikomych ilościach, gdyż służą tylko do celów pośrednich. Z najważniejszym kryształoidem organicznym, z cukrem, spotykamy się w roślinie tylko w drodze z miejsca, gdzie powstał, do miejsca zużycia lub składu, gdzie zamienia się na nierozpuszczalne postaci węglowodanów koloidowych.“

Bechhold, Kolloide in Biologie und Medizin, str. 140 (1919).

Ogólna nazwa „koloidów“ obejmuje dwa rodzaje układów płynnych: zawiesiny o cząstkach bardzo drobnych, tak drobnych, że pod najsiłniej

*) Aczkolwiek przyjął się w naszym piśmiennictwie wyraz „koloidalny“, uważałem za słuszne odstąpić od używania tego wyrazu. Koloid (Κολλη-ειδής) znaczy podobny do kleju, klejowaty; koloidalis zawiera zakończenie pleonastyczne, i oznacza po polsku: „klejowatowaty“. Słowo koloidowy brzmi lepiej i ma więcej sensu. Prof. Adam Antoni Kryński był łaskaw potwierdzić z punktu widzenia językoznawcy moje wątpliwości z tej sprawie.

rozkładającymi mikroskopami obrazu ich dojrzyć nie można, i roztwory o cząsteczkach bardzo wielkich. Będziemy oznaczali pierwszy rodzaj układów koloidowych przez nazwę zawiesin, drugi rodzaj przez nazwę roztworów koloidowych.

Prototypem zawiesin koloidowych jest zawiesina wodna złota, którą otrzymuje się przez redukcję soli złotowej w roztworze ubogim w elektrolity. Faraday był pierwszym, który otrzymał takie zawiesiny, redukując rozcieńczony wodny roztwór AuCl_3 „w bardzo czystej fiaszce“ zapomocą odrobiny fosforu, rozpuszczonego w siarczku węgla: koloidowa zawiesina złota przedstawia się jako purpurowy przezroczysty płyn, jest zupełnie trwała, nie osadza się; preparat Faradaya z r. 1858 przechowuje się po dzień dzisiejszy. Inne zawiesiny złota można otrzymać przez działanie innych środków redukujących: np. niebieski płyn przez działanie hidrazyny ($\text{NH}_2 - \text{NH}_2$), fiolkowy zapomocą formaliny: trwałość ich jest rozmaita, a jeżeli nie sporządzono ich bardzo czysto i starannie, to z czasem osadza się z nich złoto w formie pyłku.

Podobnie można otrzymać zawiesiny koloidowe innych metali szlachetnych: niebieskie, zielone, brunatne lub czerwone zawiesiny srebra, czarno-brunatne platyny; wreszcie i z metaloidu siarki mleczno-białą zawiesinę koloidową. Zawiesiny koloidowe wszelkich metali w wodzie lub innych płynach (węglowodorach, eterze, alkoholach) można otrzymać przez rozprószenie elektrod z danego metalu z pomocą łuku elektrycznego, utworzonego w płynie: jeżeli zbliżyć do siebie pod wodą elektrody platynowe, to bijący między nimi łuk rozprasza materiał elektrody: platyna rozchodzi się w czarnych smugach i tworzy trwałą „roztwór“ koloidowy.

Zawiesiny koloidowe siarczków powstają wtedy, jeżeli strącać roztwory tlenków lub wodorotlenków metalowych zapomocą H_2S w nieobecności elektrolitów: tak np. otrzymujemy siarczek arsenowy As_2S_3 przez wprowadzanie siarkowodoru do chłodnego roztworu 15 g As_2O_3 w 200 cm^3 czystej wody; powstaje przezroczysty, pomarańczowy płyn.

Koloidowe zawiesiny wodorotlenków metalowych otrzymuje się, poddając djalizie zasadowe sole metali trójwartościowych: hidroliza rozkłada sól na kwas, który uchodzi przez ściany dializatora i na wodorotlenek koloidowy, który zostaje w djalizatorze: sporządzamy ważną zawiesinę koloidową wodorotlenku żelazowego ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)_n przez djalizę octanu żelazowego, albo też przez djalizę roztworu, otrzymanego przez rozpuszczenie ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)_n w jak najmniejszej ilości FeCl_3 : otrzymuje się wtedy ciemno-brunatny, wolny od jonów żelazowych „liquor ferri oxydati dialysati“; preparat ten zawiera jednak zawsze sporą ilość chloru.

Zawiesiny koloidowe nierozpuszczalnych we wodzie związków organicznych powstają wtedy, jeżeli ich roztwory w mieszającym się z wodą rozpuszczalniku strącić przez zmieszanie ich z wodą: jeżeli np. wlać nieco roztworu alkoholowego mastyki lub innej żywicy do wody; otrzymujemy mleczną, trwałą zawiesinę.

Cechą wspólną tych wszystkich układów, o których dotychczas była mowa, jest ich względna nietrwałość i nieodwracalność zmian stanu skupienia, którym raz uległy. Jeżeli z zawiesiny złota, czy platyny, czy wodorotlenku żelazowego, czy mastyki wytrącić ciało zawieszane, np. przez dodanie odrobiny siarczanu magnezowego, to osad już się nie rozpuści w wodzie czystej.

Drugą grupę układów koloidowych stanowią roztwory ciał o bardzo wielkich cząsteczkach: więc roztwory wodne białek, skrobi, glikogenu, ciał tłuszczowatych, niektórych barwników, gumy arabskiej, niektórych bardzo złożonych związków nieorganicznych, jak kwas fosforowolframowy, kwas metafosforowy, kwas

krzemowy. Roztwory mydła (na oleinianu sodowego) we wodzie są roztworami koloidowymi, natomiast w alkoholu mają ciężar cząsteczkowy niski, odpowiadający prostemu wzorowi np. $C_{18}H_{35}COONa$. Takie ciała, które tworzą roztwory koloidowe, rozpuszczają się samorzutnie, a jeśli stracone bez zmiany swej istoty chemicznej, wtedy rozpuszczają się ponownie w rozpuszczalniku czystym; zmiany stanu skupienia są u nich odwracalne. Układy tej grupy tworzą, mówiąc pokrótce, roztwory ciał rozpuszczalnych, w przeciwstawieniu do grupy pierwszej, którą określiliśmy jako zawiesiny, a której cechą charakterystyczną jest właśnie to, że zawierają ciała najzupełniej nierozpuszczalne w tym płynie, w którym są zawieszane.

Pojęcie układów koloidowych stworzył w r. 1861 Tomasz Graham. Graham badał zjawiska dyfuzji i osmozy u różnych ciał i przy tej sposobności spostrzegł ogromną różnicę między zachowaniem się roztworów białka, gumy arabskiej, kleju, wodorotlenku żelazowego, kwasu krzemowego, a zachowaniem się roztworu cukru, soli, kwasów i t. p. Ciała, należące do grupy „kryystaloidów“, dyfundują szybko, przenikają przez papier pergaminowy, pęcherz i t. p. błony, natomiast ciała grupy pierwszej, którą określił na podstawie podobieństwa z klejem ($\chiολλη$) przez nazwę koloidów, dyfundują nader powoli i zupełnie nie przenikają przez wymienione błony. Graham wiedział bardzo dobrze, że nie może być mowy o „ciałach koloidalnych“, lecz tylko o stanie skupienia koloidowym. Wyrażenie, że roztwory koloidowe i roztwory „kryystaloidów“ sprawiają wrażenie „dwóch światów materji“, nie oznacza wcale podziału ciał chemicznych na koloidowe i na krystalizujące się. W istocie, krystalizują się doskonale ciała takie, z których nie można otrzymać roztworów innych, niż koloidowe, np. hemoglobina; zaś z każdego ciała skryształizowanego można otrzymać zawiesinę koloidową we właściwym rozpuszczalniku. Niedawno dopiero wykazał Debye, że rozprószone w czerwonym „roztworze“ cząstki złota mają taką samą budowę krystaliczną, jak rodzime kryształy złota. Dlatego nie istnieje różnica między „koloidami“ a „kryystaloidami“, lecz istnieją tylko różnice pomiędzy:

1. Roztworami ciał drobnocząsteczkowych.
2. Roztworami koloidowymi ciał wielkocząsteczkowych.
3. Zawiesinami cząstek bardzo drobnych.
4. Zawiesinami cząstek grubszych.

Grupy 2 i 3 zaliczamy do układów koloidowych.

Między roztworami „prawdziwymi“ ciał drobnocząsteczkowych a „koloidowymi“ wielkocząsteczkowych istnieją wszelkie przejścia, istnieją również wszelkie stopnie pośrednie pomiędzy zawiesinami cząstek o wymiarach cząsteczkowych a zawiesinami najgrubszymi; niema natomiast stopni pośrednich między roztworami prawdziwymi oraz koloidowymi z jednej a zawiesinami koloidowymi z drugiej strony. Roztwór koloidowy może się zamienić na zawiesinę koloidową tylko wtedy, jeżeli ciało rozpuszczone ulegnie zmianie chemicznej, zmianie, która obniży jego powinowactwo wobec wody: powinowactwo ciała rozpuszczonego wobec wody jest istotą różnicy między roztworami a zawiesinami koloidowymi.

Słownictwo fizyki i chemji układów koloidowych nie jest ustalone. Często zalicza się je do układów rozprószonych, rozróżniając w nich ciało rozprószone (albo fazę rozprószoną) i ciało (lub fazę) rozpraszającą (disperges system, disperse Phase — Dispergens): np. uważa się złoto jako ciało rozprószone, wodę jako rozpraszającą. Rozpraszającym może być gaz, ciecz lub ciało stałe; rozprószonymi również wszystkie trzy stany skupienia. Mamy więc następujący system:

Ciała rozprószone.

Ciała rozpraszające	Gaz	Ciecz	Stałe
Gaz	Mieszanki gazów lub par	Mgły	Dymy
Ciecz	Piany, roztwory gazu w cieczy	Emulsje, mieszanki cieczy	Roztwory i roztwory koloidowe Zawiesiny i zawiesiny koloidowe
Stałe	Roztwory gazu w stałych Okluzje gazów	Roztwory stałe	Mieszanki, stopy, roztwory stałe, kryształy mieszane i t. p.

Układy koloidowe podpadają pod kategorie układów rozpraszanych, ciekło-stałych, albo ciekło-ciekłych, w których rozprószenie jest tak drobne, że cząstek pod mikroskopem dostrzec nie można: jeżeli rozprószenie doszło do rozprószania na cząsteczki (roztwory), wtedy do układów koloidowych należą tylko takie, w których cząsteczki rozprószone są w porównaniu z rozpraszającymi bardzo wielkie.

System słownictwa, podany w tej książce, odpowiada terminologii wprowadzonej przez Noyesa*). Czytelnik spotka się najczęściej ze słownictwem innym. To, co określamy jako

(Noyes) zawiesiny koloidowe i roztwory koloidowe, określa się także jako:

„koloidy zawiesinowe“ i „koloidy emulsyjne“.

(Ostwald) „suspensoidy“ i „emulsoidy“;

(Freundlich) koloidy liofoby i „koloidy liofile“;

(Perrin) „hidrofoby“ i „hidrofile“;

(Hardy, Zigmundy) „nieodwracalne“ i „odwracalne“.

Wspólne własności zawiesin i roztworów koloidowych polegają tylko na różnicy rozmiarów między cząstkami czy cząsteczkami rozprószonymi, a cząsteczkami ciała rozpraszającego. Stąd niezdolność przenikania przez błony i przegrody dziurkowate, na podstawie której już Graham oparł pojęcie koloidu. Błony, jakich zwykle do dializy używamy (więc papier pergaminowy, kolodjum, otoczki rdzenia trzciny, pęcherz moczowy, jelita**), (otrzewna), są nieprzepuszczalne dla koloidów: dany roztwór lub zawiesinę koloidową łatwo oczyścić z wszelkich domieszek niekoloidowych przez dość długo trwającą dializę: sole, cukier, drobnocząsteczkowe składniki organiczne przechodzą do wody, otaczającej wór dializatora, a wewnątrz pozostaje roztwór koloidowy. Poddając dializie surowicę krwi, oswabdamy ją zupełnie od soli, cukru, mocznika, aminokwasów, pozostają niedjalizujące białka i ciała tłuszczowate. Wielkie cząsteczki czy cząstki nie mieszczą się w porach przegrody.

Różnica między wielkością cząstek rozprószonych a cząsteczek ciała rozpraszającego pozwala także na odsączenie od płynu ciała zawieszzonego lub rozpuszczonego jako koloid; podobnie, jak oddzielamy zapomocą sączka papierowego

*) Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (str. 89).

**) Tak zwane kondony rybne, używane jako wory do dializy, są ślepiemi kiszkami cieląt i baranów.

ziarna grubszej zawiesiny. Do „ultrasączenia“ używa się sączków bardzo gęstych i przepuszcza się przez nie płyn pod ciśnieniem kilku do kilkudziesięciu atmosfer. Już na zwykłej „świecy Chamberlanda“*) lub „Berkefelda“**) można pod ciśnieniem kilku atmosfer odsączyć z mleka tłuszcz i białko, przezroczysty przesącz zawiera tylko sole i cukier mleczny; w tym wypadku białko adsorbowane na porowatym materiale sączka zatyka i uszczelnia pory, zamieniając go na ultrasączek. Prawdziwe ultrasączki składają się albo z uszczelnionej kolodjonem porcelany lub gliny palonej (Martin), albo z papieru impregnowanego żelatyną, utrwaloną zapomocą formaliny lub kolodjonem (Bechhold). Zależnie od stężenia żelatyny, użytej do impregnowania można otrzymać sączki o porach rozmaitych wymiarów, przepuszczających cząstki lub cząsteczki różnej wielkości. Można ułożyć różne ciała w szereg uporządkowany podług wielkości cząstek, o ile z przepuszczalności ultrafiltrów można o wielkości wnioskować; jeżeli np. albumin surowiczy stoi w tym szeregu za hemoglobina, to znaczy, że istnieją ultrasączki o takiej szczelności, która przepuszcza albumin, a nie przepuszcza hemoglobiny. Dla przykładu podajemy szereg ułożony przez Bechholda, w którym następują po sobie ciała coraz łatwiej przenikające:

Błękit pruski, wodorotlenek żelazowy, kazeina, kolargol, żelatyna (1⁰/₀), hemoglobina (1⁰/₀), albumin surowiczy, kwas krzemowy, dekstryna.

Oddzielenie ciał koloidowych od drobnocząsteczkowych przez ultrafiltrowanie odbywa się w nerce, a mianowicie w kłębuszkach Malpighiego: białko oddziela się tam pod ciśnieniem krwi od przesączu, zawierającego moczniak i sole.

Z wielkości cząstek i cząsteczek, zawartych w roztworach koloidowych, wynika, że obniżenie prężności pary rozpuszczalnika, oraz związane z tem obniżeniem podniesienie punktu wrzenia i depresja punktu tania nie występuje tak wyraźnie, ażeby możliwym było stwierdzenie ich zapomocą sposobów pospolicie używanych. Jeżeli np. hemoglobina ma ciężar cząsteczkowy, równy 16000, to jej roztwór 30⁰/₀, jaki mamy w krwinkach czerwonych, obniżyłby punkt tania wody tylko o $\Delta = 0.0029^{\circ}$; nie zaznacza się to wobec obniżenia $\Delta = 0.56^{\circ}$, które odpowiada rozcieńczeniu, bo 0.303 cząsteczkowemu roztworowi soli i cukru we krwi. Stąd odbiałczenie nie wywołuje dostrzegalnej zmiany punktu tania w surowicy, ani w zawartości krwinek, pomimo, że masa rozpuszczonych białek przewyższa kilkanaście razy ilość soli i cukru w surowicy, kilkadziesiąt razy w krwinkach.

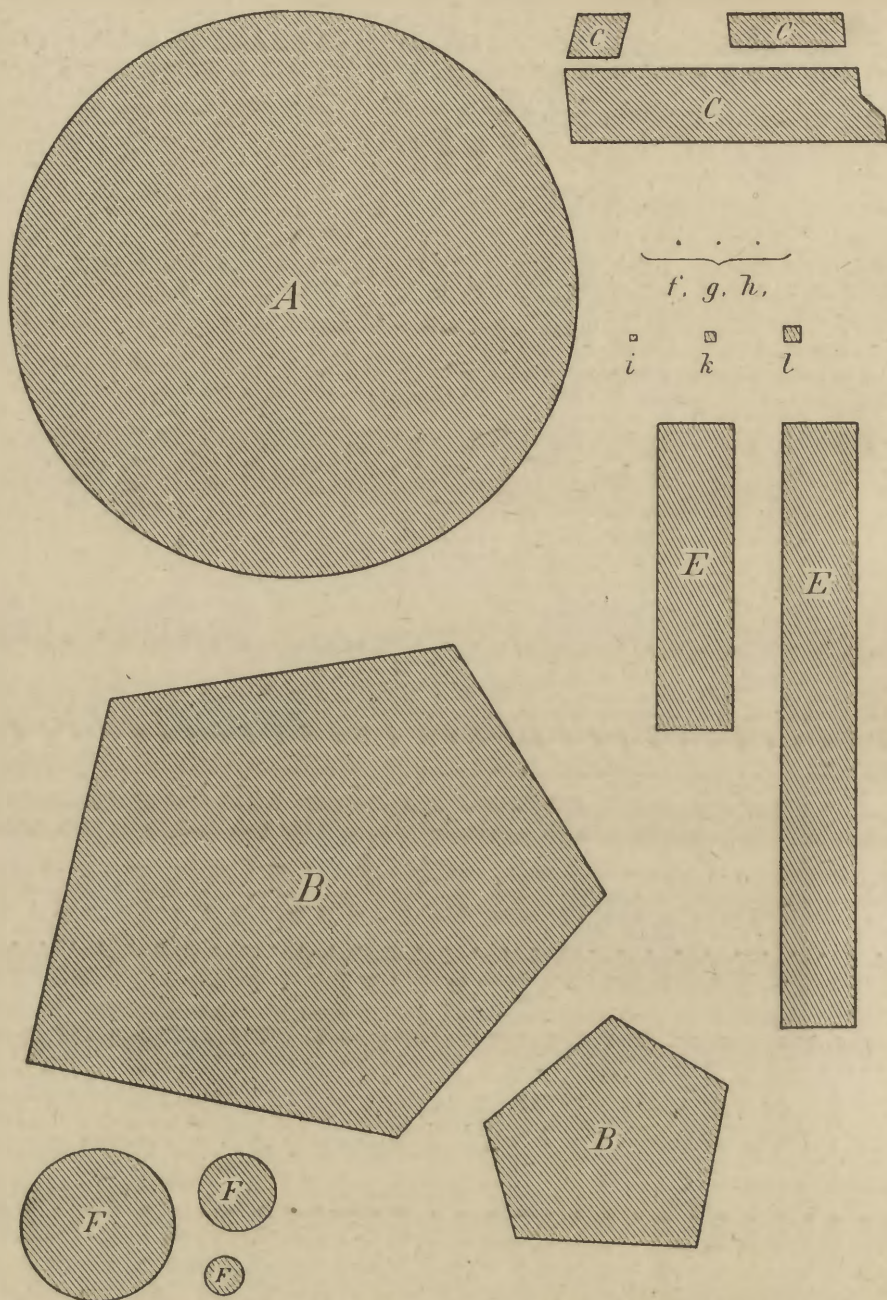
Nieścisłość powyższego rachunku polega na nieuwzględnieniu wpływu, który ma gęstość roztworu na ciśnienie osmotyczne i związane z nią własności; do tej sprawy, raz już wspomnianej, wrócimy jeszcze, dotyczy ona wyłącznie roztworów koloidowych w ścisłszym tego słowa znaczeniu.

Roztwory i zawiesiny koloidowe nie mają własności osobliwszych wspólnych, oprócz tych, które właśnie omówiono. Przejdziemy przeto do oddzielnego opisu każdej z tych grup.

Zawiesiny koloidowe, to zawiesiny o bardzo drobnych cząstkach; z drobnych rozmiarów cząstek wynika, że powierzchnia ogółu cząstek jest potężnie zwiększona. Łatwo sobie to uzmysłowić: weźmy kostkę o krawędzi 1 cm, powierzchnia jej wynosi 6 cm²; jeżeli ją podzielić na 4 kostki o krawędziach 0.5 cm, to suma ich powierzchni wyniesie 8 cm. Jeżeli kulę o średnicy 10 cm rozprószyć na kulki o średnicach $2.5 \cdot 10^{-7}$ cm (2.5 μ), wtedy powierzchnia wszystkich kulek wyniesie 20000000 cm², czyli 0.2 hektara. Stąd wynika, że siły powierzchniowe muszą w takich układach być potężnie rozwinięte i wielką odgrywać rolę.

*) Z palonej, niepolewanej porcelany.

**) Z ziemi krzemionkowej.

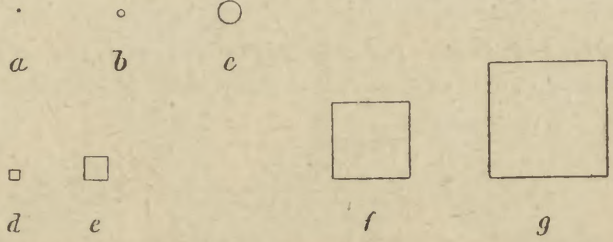


Ryc. 39. Rycina ta przedstawia stosunek wielkości różnych cząstek i cząsteczek, powiększonych w stosunku 1:10000 (linearnie).

A: Krwinka czerwona ludzka (średnica 7.5μ , grubość 1.6μ); B: cząstki skrobi ryżowej ($3-8 \mu$); C: zawiesina kaolinowa; E: laseczki karbunkułowe; F: różne ziarnkowca.

f, g, h: Cząstki złota koloidowego (Au_{73} , Au_{92} , Au_{97}); i, k, l: cząstki osadzającej się zawiesiny złota.
(Podług Zsigmondyego.)

Przypominamy własności ogólne zawiesin, zawierających drobne, lecz widzialne pod mikroskopem cząstki: np. zawiesinę gliny, lub proszku węglowego we wodzie. Gęstość zawiesiny jest w porównaniu z gęstością wody nieznacznie zmieniona; lepkość, napięcie powierzchniowe, przewodnictwo, ciśnienie osmotyczne, punkt tania, wrzenia, wszystko to jest niezmienione. W polu elektrycznym występuje kateforeza, o której już była mowa:



Jeżeli cząstki są zawieszane w roztworze, a nie we wodzie czystej, wtedy występują zjawiska adsorpcji. Oglądając zawiesinę za pomocą mikroskopu, widzimy cząstki w żywym, nieustającym nigdy ruchu drgającym i zakreślającym łamane, nieregularne tory; jest to t. zw. ruch cząsteczkowy Brownowski.

To samo odnosi się do zawiesin koloidowych. I tu gęstość zmienia się tylko o tyle, że część rozpuszczalnika jest zastąpiona przez cząstki zawieszane. Napięcie powierzchniowe jest zupełnie niezmienione: nawet najbardziej stężone zawiesiny (20 g As_2S_3 w litrze) mają to samo napięcie statyczne, co woda. Stąd nie ulegają adsorpcji, o ile takiej nie wywołują siły elektrostatyczne. Także i lepkość jest niemal niezmienną; a lepkość roztworu η' zależy od lepkości rozpuszczalnika η , oraz od objętości ciała zawieszonego v i objętości całej zawiesiny (V) podług równania

$$\eta' = \eta \left(1 + k \frac{v}{V} \right),$$

gdzie k oznacza stałą, zależną od rodzaju ciała zawieszonego i płynu, i wynosi od 2.5 do 4.5. Stąd

$$\frac{v}{V} = \frac{\eta' - \eta}{k \eta};$$

z tego wzoru można obliczyć, że objętość ciała zawieszonego w zawieszynie koloidowej jest bardzo mała, taka właśnie, jaka odpowiada rzeczywistej



Ryc. 39 a. Podobnie jak w ryc. 39, ale powiększenie w stosunku 1: 1000000.

- a: Cząsteczka wodorowa (2) (średnica 6.1 $\mu\mu$);
 b: cząsteczka chloroformu (średnica 0.8 $\mu\mu$);
 c: cząsteczka hemoglobiny (16000) \approx 2.5 $\mu\mu$;
 d, e, f, g: cząstki złota koloidowego,
 d, e: amikrony (1-3 $\mu\mu$),
 f, g: submikrony (10-15 $\mu\mu$);
 h: cząstka złota w zawieszynie osiadającej.

objętości ciała zawieszonogo. Niema tu zupełnie połączenia z wodą; przekonamy się, że w roztworach koloidowych rzecz ma się odmiennie.

Zawiesiny koloidowe przedstawiają pod względem optycznym szczególniejsze własności, o których wypada pomówić obszerniej, a to ze względu na wielką rolę, jaką te zjawiska odegrały w dziejach nauki o stanie koloidowym i o budowie materji wogóle.

Jeżeli snop silnych promieni świetlnych przechodzi przez czystą wodę lub czyste powietrze, to droga promieni przez to środowisko jest niewidzialną dla patrzącego z boku, t. j. w kierunku prostopadłym do niej. Tak samo jest niewidzialną, jeżeli światło przechodzi przez mieszaniny gazu, przez roztwory soli, cukru i t. p. ciał drobnocząsteczkowych. Ale jeżeli w gazie lub w płynie wnoszą się cząstki ciała o innym współczynniku załamania, niż środowisku, wtedy każda cząstka działa jako mała zasłonka, która ugina i rozprasza światło we wszystkich kierunkach: wtedy droga światła przez środowisko zamącone (np. mgłę, dym tytoniowy, zawiesinę mastyki we wodzie, zawiesina koloidowa złota, siarczku arsenowego lub siarki, szkło mleczne) świeci dla patrzącego z boku jasnym światłem. Jest to t. zw. zjawisko Tyndalla: zna je każdy, który obserwował światło lamp ulicznych lub reflektorów w mglistym powietrzu, kiedy stożek świetlny latarni jest widzialny nawet wtedy, jeżeli skierowany ku niebu, a źródło światła nie jest widzialne.

Światło rozprószone jest spolaryzowane: płaszczyzna drgań jest położona głównie w kierunku prostopadłym do kierunku pęku pierwotnego. Można to stwierdzić, oglądając z boku przez turmalin lub nikol światło przechodzące przez środowisko mętne.

Zawiesiny koloidowe bezbarwne rozpraszają światło o barwie błękitnej: drobne cząstki rozpraszające są zasłonkami dla krótkich fal niebieskich, nie przeszkadzają natomiast długim falom żółtym, pomarańczowym i czerwonym „podobnie jak długie fale na wodzie przechodzą bez przeszkody przez sitowię, podczas gdy krótkie rozbiłyby się o nie“. Stąd światło rozprószone przez bezbarwną zawiesinę (mastykę, dym) jest błękitnawe, natomiast jest światło czerwone, które przeszło. Stąd niebieska barwa nieba i wody, polegająca na rozpraszaniu się światła na cząsteczkach „wielohidrolu“. Im grubsze są cząstki zawieszzone, tem ogólniej rozpraszają się fale świetlne, tem bardziej barwa światła rozprószonego zbliża się do białej.

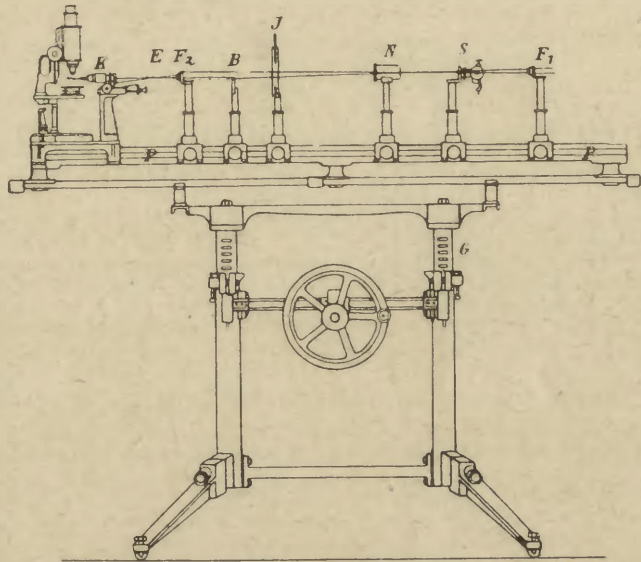
Poszczególne cząstki, niewidzialne dla oka nieuzbrojonego, stają się widoczne dla patrzącego z boku, jeżeli znajdują się w drodze pęku promieni świetlnych i staną się skutkiem tego wierzchołkiem stożków światła ugiętego. Podobnie stają się przecież widocznymi planety, oświetlone na ciemnym (optycznie próżnym) tle nieba, podobnie widzimy w ciemnym pokoju „pyłki słoneczne“ w drodze promieni słonecznych, wpadających przez szparę w okiennicy, lub mirjady owadów przelatujących w oddali takiej, że byłyby niedostrzegalne za dnia, a świecące w świetle reflektora.

Ten sam efekt, mianowicie uwidocznienie ciałek niewidzialnych nawet dla najsilniejszego powiększenia mikroskopowego, osiągamy przy pomocy ultramikroskopu: w ultramikroskopie ogląda się zjawisko Tyndalla w powiększeniu mikroskopowym.

Wiadomo, że mikroskop nie pozwala rozróżnić punktów przedmiotu, odległych o mniej, niż połowę długości fali świetlnej. Ponieważ przeciętna długość fali widzialnego światła wynosi 500 μ (1 μ = $1 \cdot 10^{-7}$ cm), przeto można rozróżnić kształty ciałek o średnicy $> 250 \mu$, dostrzec bez rozróżnienia kształtu ciała około 100 μ , poniżej tych wymiarów widzialność ustaje. Przez zastosowanie krótkich fal promieni pozafioletkowych, oraz przepuszczalnych dla nich soczewek i szkieł kwar-

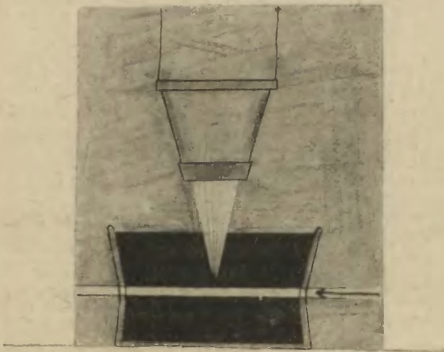
owych, a płyty fotograficznej zamiast oka możemy stwierdzić kształty ciałek mniejszych niż najmniejsze widzialne dla oka: ale na tem kończy się możliwość otrzymywania obrazu mikroskopowego.

W ultramikroskopie Siedentopffa i Zsigmondyego (ryc. 39b) prowadzi się pęk promieni światła w ten sposób, że przechodzi przez płyn badany w kierunku prostopadłym do osi mikroskopu: jeżeli płyn nie zawiera ciałek zawieszonych, jeżeli jest „optycznie próżny“, to żaden promień nie dostaje się do szkieł przedmiotowych: pole widzenia jest czarne. Ale jeżeli w płynie są zawieszane cząstki bardzo małe w porównaniu z długością fali świetlnej, wtedy ugięte na nich światło pada do szkła przedmiotowego prostopadłe do kierunku promieni, podobnie jak w zjawisku Tyndalla, i dostaje się do oka (ryc. 40). Wi-

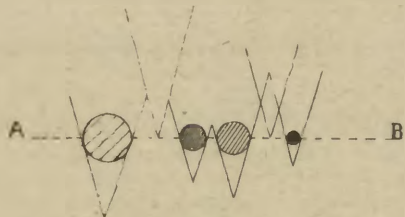


Ryc. 39b. Ultramikroskop Zsigmondyego i Siedentopffa, ustawiony na podstawie (ławie) optycznej. Przez szereg diafragma i soczewek ześrodkowuje się w płaszczyźnie, na którą nastawiony jest obiektyw mikroskopu, stożek światła, w którego promieniu nie wpada do mikroskopu, jeśli pole widzenia jest „optycznie próżne“.

dzimy wtedy cząstkę w płaszczyźnie (A — B) (ryc. 41), na którą obiektyw jest nastawiony, jako punkt świecący: jest to wierzchołek stożka świetlnego, złożonego z całego układu widm dyfrakcyjnych. Cząstki, które nie leżą w tej płaszczyźnie, przedstawiają się zależnie od położenia w postaci mniejszych i większych



Ryc. 40.



Ryc. 41.

i słabiej świecących krążków*); te krążki, to przekroje wspomnianych stożków świetlnych w różnych wysokościach. Pod silniejszym powiększeniem widać, że

* W schemacie ryciny 41 większa jasność krążków jest zaznaczona przeciwnie: przez ciemniejsze kreskowanie.

krążki te składają się ze współśrodkowych pierścieni barwnych: są to widnia dyfrakcyjne pierwszego, drugiego i t. d. rzędu. Ultramikroskop nie daje obrazu ciałek, pozwala tylko wykryć obecność ciałek, które mają inny współczynnik załamania, aniżeli środowisko.

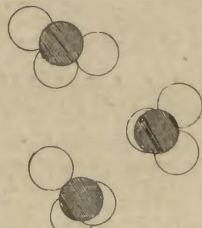
W pierwotnym ultramikroskopie Siedentopffa i Zsigmondyego mamy zestawienie soczewek i diafragm, przez które warstwa intensywnego światła słonecznego lub lampy łukowej wpada z boku do kwarty, w której znajduje się płyn badany. Jest to urządzenie najodpowiedniejsze do pomiarów, wyliczania cząstek i t. p., gdyż warstwa oświetlona ma ściśle określoną grubość (zwykle kilka tysięcznych milimetra), ale przyrząd wymaga dokładnego ześrodkowania i t. d. szkła. Bardzo wygodne kondensory (np. zwierciadłany Leitz'a, ultrakondensator Reicherta, paraboloidowy Zeissa) są tak urządzone, że całe światło (małej lampy łukowej), odbite od zwierciadła mikroskopu, ześrodkowuje się przez odbicie na odpowiednich powierzchniach (zwierciadłanych i odbijających całkowicie) w jednym punkcie komory, zawierającej badany gaz lub płyn; ale żaden z tych promieni nie dostaje się do osi mikroskopu, jeżeli płyn jest „optycznie próżny“. Jeżeli w komorze znajdują się cząstki rozpraszające w tym miejscu, gdzie rzeczywisty obraz świecącego krateru lampy łukowej, wtedy stożki światła dyfrakcyjne dostają się do obiektywu i do oka.

Pole „optycznie próżne“ jest mimo intensywnego oświetlenia czarne, jak przestwór nieba w nocy; jeżeli zawiera zawiesinę koloidową, złoto lub siareczek arsenu, albo mgłę lub dym tytoniowy, wtedy całe pole jest jasne i roi się od ciałek, zaledwie dających się rozróżnić. Ale jeżeli zawiesinę odpowiednio rozcieńczyć, wtedy każda cząstka jest widoczna jako punkt albo krążek; pole widzenia przedstawia cudowny obraz trwających we wiecznym ruchu, migoczących gwiazdek.

W ultramikroskopie można rozróżnić cząstki bardzo drobne, począwszy od średnicy 4μ w górę! O wielkości tych cząstek — których obrazu przecież nie widzimy — wnioskujemy na podstawie oznaczonej metodą chemiczną zawartości ciała w płynie i wyliczonej w ultramikroskopie ilości cząstek, zawartych w jednostce objętości. Jeżeli w cm^3 zawiesziny

mamy a mg ciała o gęstości g , a znajdziemy n cząstek, to każda cząstka ma objętość: $v = \frac{a}{n \cdot g}$.

Cząstki widoczne w mikroskopie zwykłym, większe niż 250μ , nazywamy mikronami; mniejsze niż 250 , schodzące aż do $4-6\mu$, a widzialne w ultramikroskopie, submikronami; jeszcze mniejsze, niewidzialne zupełnie, amikronami. Widzialność ultramikroskopowa nie zależy wyłącznie od wielkości cząstek. Cząstki złota lub siarczku arsenowego o średnicy 6μ są widzialne, natomiast cząsteczki białka w roztworach koloidowych są niewidzialne, nawet jeśli są o wiele większe, albo też zaznaczają swoją obecność przez niewyraźne, mgliste rozjaśnienie pola. Miarodajną jest tu różnica między współczynnikami załamania światła i istnienie ostrej granicy między cząstkami a płynem.



Ryc. 42.

Cząstki złota koloidowego o średnicy 6μ składają się już tylko z nielicznych atomów metalu i mają wymiary bliskie wymiarom cząsteczkowych; wodór ma 0.1μ średnicy, alkohol 0.5μ , chloroform 0.8μ , skrobja 5μ ; dla porównania podajemy wielkość krwinki czerwonej człowieka: 7500μ . (Ryc. 39 i 39a.)

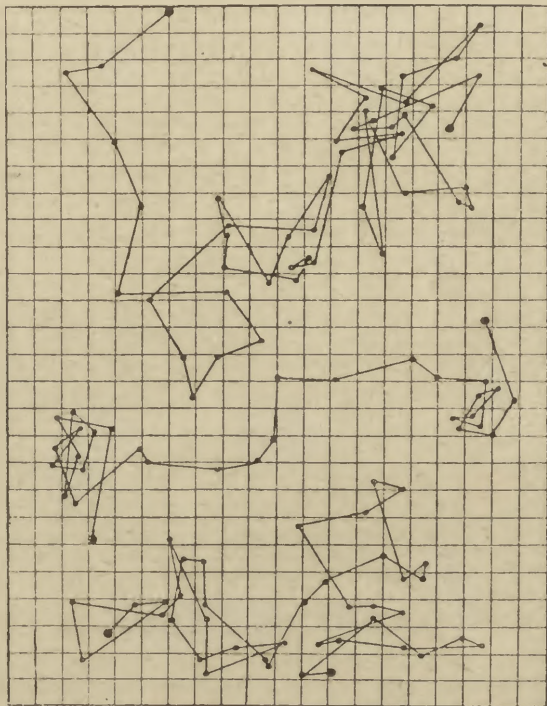
Cząstki złota submikronowe, nie osadzające się, mają średnicę około $6-15\mu$, amikronowe od 0.8μ . Jeżeli się redukuje minimalne ilości chlorku złotowego w płynie, który już zawiera submikrony, to złoto zredukowane osadza się na już istniejących submikronach, nie tworząc nowych. To samo odnosi się do amikronów, które Zsigmondy w ten sposób „utuczył“, aż stały się widzialne i mogły być policzone. Uważane tu złoto pozostaje zawieszoną z wszystkimi własnościami zawiesziny, pomimo, że cząstki są wymiarami swymi zbliżone do masy cząsteczek.

Mówiliśmy już o wiecznym ruchu cząstek zawieszinowych, który można oglądać u drobnych, lekkich mikronów i u wszelkich submikronów. Ruch ten nie jest zależny ani od oświetlenia, ani od różnic temperatury, ani od wstrząśnień; większe cząstki wahają się dookoła pewnego położenia średniego w promieniu, nie przekraczającym ich średnicy (np. kuleczki mleczne ryc. 42); mniejsze cząsteczki zataczają najdziwniejsze zygzakowate linje; obraz załaczony (ryc. 43) przedstawia (podług Perrina) tor kropelek mastykowych o średnicy 520μ , o którym Perrin mówi, że „gdybyśmy zdołali uchwycić sytuację cząstki co sekundę, to każdy tor prostolinijny trzeba by podzielić jeszcze na około 30 załamań“.

Ruch cząsteczkowy Browna, to nie innego, jak rzeczywisty ruch cząsteczek, który w kinetycznej teorii gazów i roztworów był hipotezą, a w ruchu małych cząstek stał się rzeczywistością przed oczami. Każda cząsteczka jakiegokolwiek ciała, w stanie gazowym czy płynnym, ma taką samą, tylko od temperatury zależną energję kinetyczną $\frac{m v^2}{2}$, więc i taką samą wielkość ruchu $m v$. Im większa masa cząsteczki m ($m v = k$ dla danej t), tem mniejsza

szybkość v ; uderzenia muszą się udzielać także i cząstkom zawieszonym; a w tych rozmiarach, które odpowiadają submikronom i małym mikronom, szybkość ruchu jest już tak zmniejszoną, że jest uchwytną dla oka. „Ruchy cząstek zawieszinowych są ruchami cząsteczkowymi podobnie, jak promienie podczerwone są promieniami świetlnymi.“

To jest zasada teorii ruchu Brownowskiego, którą stworzyli A. Einstein i M. Smoluchowski. Cząstki zawiesziny koloidowej muszą podług tej teorii dyfundować, ale niezmiernie powoli; stwierdzono istotnie dla siarczku arsenawego stałą dyfuzji około $0.1 \cdot 10^{-5}$ cm/sek. Ale teoria prowadzi także do wniosku, że stężenie cząstek układa się pod działaniem siły ciężkości i pod wpływem ruchu cząsteczkowego podług tego samego prawa, które odnosi się do rozrzedzenia powietrza w warstwach wyższych. Perrin stwierdził to doświadczalnie na zawiesinach gumiguty i mastyki; na podstawie tego prawa rozrzedzenia zdołał obliczyć liczbę cząstek indywidualnych, zawartych w gram-cząsteczce każdego ciała; liczba ta, zwana liczbą Loschmida albo liczbą Avogadry i oznaczana przez literę N albo L wynosi: $L = 6.8 \cdot 10^{23}$.



Ryc. 43.

Cisnienie osmotyczne jest u zawiesin koloidowych tak słabe, że trudno je stwierdzić doświadczalnie. Pojęcie stężenia cząsteczkowego w zawieszynie koloidowej nie ma oczywiście nic wspólnego z ciężarem cząsteczkowym ciała zawieszzonego w znaczeniu chemicznym. Można tylko twierdzić, że taka zawieszina wywiera ciśnienie osmotyczne 22.4 atmosfer, która w litrze zawiera $6.8 \cdot 10^{23}$ cząstek zawieszonych, przyczem jest rzeczą obojętną, jakiej wielkości są te cząstki. Ale jeżeli litr złota koloidowego zawiera 1 g cząstek (t. j. 0.05 cm^3) o średnicy 5μ , czyli $0.8 \cdot 10^{10}$ cząstek, wtedy ciśnienie osmotyczne może wynosić tylko $22.4 \frac{0.8 \cdot 10^{10}}{0.68 \cdot 10^{24}}$ atmosfer, więc $26 \cdot 10^{-14}$ atmosfer; ciśnienie zupełnie nieuchwytnie dla eksperymentu.

Własności elektryczne zawiesin koloidowych pozostają w najściślejszym związku z istotą zawiesziny koloidowej i ze zmianami stanu skupienia tych zawiesin.

Cząstki zawiesziny koloidowej są nabite ładunkami elektrycznymi, podobnie, jak cząstki zawieszin grubszych. W polu siły elektrobodźczej wędrują ku anodzie lub katodzie, zależnie od rodzaju swego naboju; a wędrują z szybkością niez-

leżną od wielkości cząstek, jak to teoria (str. 145) przewiduje. Szybkość kataforezy cząstek wynosi 10 do 40 $\cdot 10^{-5}$ cm/sek w polu 1 Volt/cm i jest bardzo zbliżona do szybkości „bezwzględnej“ wędrowania jonów, która wynosi np. dla Na: $46 \cdot 10^{-6}$, dla Cl: $68 \cdot 10^{-5}$ cm/sek.

Te same reguły, które odnoszą się do cząstek zawiesin grubszych, określają również rodzaj ładunków zawiesin koloidowych; ciała, które oddają do roztworu kationy, jak metale i ciała o charakterze kwaśnym, nabierają ładunków ujemnych. Ciała oddające anjony, więc ciała o charakterze zasadowym, nabijają się dodatnio. Stąd zawiesiny koloidowe wodorotlenku żelazowego, srebrowego, torowego, cyrkonowego, cerowego są nabite dodatnio i wędrują ku katodzie, natomiast metale, kwas koloidowy krzemowy, cynowy, mastyka, siarczek arsenowy, barwniki kwasne (np. czerwień kongo) są nabite ujemnie.

Stąd wynika, że zawieszony cząstki koloidowe należy uważać za pewnego rodzaju jony, a kataforeza za sprawę zupełnie analogiczną do elektrolizy. Różnica między masą jonu koloidowego, którego jon-cząstka może być zbita z setek cząsteczek, a drobną masą jonu-cząsteczki metalu, H' albo OH', sprawia, że analitycznie, mikroskopowo, albo w ultramikroskopie stwierdzamy tylko wędrowanie jednostronne cząstek: nie dostrzegamy wędrowania cząsteczek, równoważnego co do przeniesionych nabojów, ale o wiele mniejszego pod względem przeniesionych mas. Zresztą stwierdzono, że kataforeza zawiesiny złota starannie zjalizowanej pociąga za sobą obniżenie przewodnictwa wody np. z $13 \cdot 2 \cdot 10^{-6}$ odwrotnych Ohmów (mho) na $1 \cdot 8 \cdot 10^{-6}$ mho.

U zawiesin koloidowych spotykamy również zjawisko rozbrajania cząstek przez drobne ilości elektrolitów: jon wodorowy i kationy wielowartościowe rozbrajają cząstki ujemne, jon wodorotlenowy i anjony wielowartościowe rozbrajają cząstki dodatnie. Ale spotykamy się tu ponadto ze zjawiskiem nowem: rozbrojeniu cząstek towarzyszy osadzenie, zawiesina koloidowa jest nie-trwała, jeżeli jej cząstki są pozbawione nabojów.

Tak np. trwała zawiesina srebrowa wędruje z szybkością $22 \cdot 4 \cdot 10^{-6}$ cm/sek do anody; za dodaniem $0 \cdot 0052 \cdot 10^{-3}$ gram-cząsteczki $Al_2(SO_4)_3$ do litra szybkość zawiesiny obniża się do $7 \cdot 2 \cdot 10^{-5}$ cm/sek i powstaje osad; za dodaniem 0.014 wędruje z szybkością $5 \cdot 9 \cdot 10^{-6}$ cm/sek do katody i osadza się również, ale za dodaniem 0.0284 mol. $Al_2(SO_4)_3$ wędruje z szybkością $138 \cdot 10^{-6}$ cm/sek do katody i jest trwała.

Ultramikroskopowe spostrzeżenie nad rozbrojeniem zawiesiny koloidowej dają obraz procesu osadzania: kiedy stężenie elektrolitu dodanego zaczyna działać na zawiesinę pierwotnie optycznie próżną, wtedy zjawiają się coraz liczniejsze submikrony w żywym ruchu Brownowskim; zbijają się w coraz większe skupienia, ruch staje się coraz powolniejszy i cząstki rozbrojone tworzą osad. Rozmiary ich są wtedy mikroskopowo lub nawet gołym okiem widzialne.

Cząstki zawiesin koloidowych zbijają się pod działaniem elektrolitów rozbrajających dopiero wtedy, kiedy stężenie elektrolitu przekroczy pewną wartość kresową; w pobliżu tej wartości zawiesina ścina się bardzo powoli. Ale po przekroczeniu tej wartości kresowej dochodzi się do stężeń, w których ścinanie odbywa się bardzo szybko, niemal natychmiastowo.

Teorię matematyczną zjawisk ścinania się zawiesin koloidowych, t. j. zbijania się cząstek we większe skupienia, stworzył Marjan Smoluchowski*). Wymieniamy z wyników tej doniosłej teorii, sprawdzonej przez dane doświadczalne Zsigmondyego, następujące: w zawiesinie ultramikronowej złota cząstki o promieniu około $24 \cdot 10^{-7}$ cm

*) Marjan Smoluchowski, *Physik. Zeitschrift*, 17 (1916), str. 587. Obacz także: Westgren i Reitstötter, *Naturwissenschaften*, t. 8, str. 277, 1920, i Zsigmondy, *Kolloidchemie*, 3 wyd., 1921 (str. 69).

spajają się wtedy, kiedy zbliżą się do siebie tak dalece, że odstęp ich środków wynosi przeciętnie 2-3-krotną długość promieni, więc niemal przy zupełnem zetknięciu. Dopiero w takim zbliżeniu działa przyciąganie cząsteczkowe.

Związek między rozbrojeniem elektrycznym a nietrwałością zawiesiny tłumaczy istotę zawiesin koloidowych, warunki ich trwałości i proces strącania. Skoro cząstki rozbrojone zbijają się i osadzają, to trwałość zawiesiny koloidowej pozostaje w ścisłym związku z nabojami cząstek. Cząstki zderzyłyby się i zespołyły, gdyby nie jednakowe naboje, które nie pozwalają im się zbliżyć do siebie; dopiero cząstki rozbrojone mogą się zbliżyć, nabite ładunkami przeciwnymi przyciągają się nawet, a skoro się raz zetkną, wtedy powinowactwo cząsteczkowe nadaje im już spoistość; jeżeli cząstki są płynne, wtedy napięcie powierzchniowe ściąga je we większe kropelki.

Taki pogląd na istotę zawiesin koloidowych będzie podstawą do dalszych rozważań nad zmianami stanu skupienia zawiesin koloidowych.

Przedewszystkiem jest rzeczą jasną, że nieelektrolity same nie mają wpływu na trwałość zawiesin koloidowych. Różnorodne ciała organiczne, więc alkohol, gliceryna i cukry nie działają na zawiesiny, o ile nie dodac ich do płynu w ilościach tak wielkich, iż zmieniają zupełnie jego własności, i o ile nie działają przez to, że w wielkich ilościach adsorbują się na powierzchni cząstek.

Takie ciała, które skutkiem zdolności obniżania napięcia powierzchniowego gromadzą się w powierzchniach otaczających cząstki zawiesin, nie strącają tych cząstek same przez się, ale ułatwiają ich strącenie przez elektrolity*). Tak np. zawiesina, zawierająca 4.5 cm³ dziesięcioprocentowego Fe(OH)₃ w 50 cm³ wody, pozostaje przezroczystą, jeśli dodać tyle NaCl, że stężenie soli wynosi $\frac{5}{100}$ mol w litrze; jeśli ta sama zawiesina jest ponadto nasycona alkoholem amylowym, wtedy Fe(OH)₃ osadza się jako kłaczkowaty osad. Podobnie działa aceton, uretany, tymol; działanie jest tem mocniejsze, im mocniej dane ciało działa na napięcie powierzchniowe. Zjawisko to jest bardzo ważne ze względu na tłumaczenie działania tych substancyj — są one naogół narkotykami — na ustroje.

Uważając z kolei rodzaj elektrolitów, osadzających zawiesiny koloidowe, wysnujemy ze znanej już reguły rozbrajania regułę osadzania: jony wielowartościowe osadzają cząstki zawiesin koloidowych o wiele silniej, niż jony jednowartościowe; na osadzenie cząstek nabitych ujemnie wpływa jedynie wartościowość katjonu, na osadzenie cząstek dodatnich wpływa wartościowość anjonu.

Działanie osadzające roztworów 0.01 normalnych chlorku i siarczanu magnezowego oraz sodowego na zawiesinę dodatnią wodorotlenku żelazowego i ujemną siarczku arsenowego przedstawia następująca tabliczka: zawiesina osadza się w roztworze tej kombinacji jonów, w której pole jest wpisana:

	$\frac{Mg^{++}}{2}$	Na ⁺
Cl ⁻	—	—
—	As ₂ S ₃	—
$\left(\frac{SO_4}{2}\right)^{--}$	Fe(OH) ₃ _n As ₂ S ₃	Fe(OH) ₃ _n —

*) Freundlich i Rona, Biochemische Zeitschrift, tom 81, str. 87 (1917).

Tabliczka następująca daje obraz bardziej szczegółowy; zawiera stężenia elektrolitów (w tysięcznych gram-cząsteczki w litrze), które strącają ujemną zawieszinę As_2S_3 :

Elektrolit	Jony	Stężenie osadzające: Mol 1000 w litrze	Elektrolit	Jony	Stężenie osadzające: Mol 1000 w litrze
LiCl	$Li^+ + Cl^-$	58·4	$MgCl_2$	$Mg^{2+} + 2 Cl^-$	0·717
NaCl	$Na^+ + Cl^-$	51·0	$MgSO_4$	$Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	0·810
KCl	$K^+ + Cl^-$	49·5	$CaCl_2$	$Ca^{2+} + 2 Cl^-$	0·649
$\frac{K_2SO_4}{2}$	$2 K^+ + SO_4^{2-}$	65·6	$Ba(NO_3)_2$	$Ba^{2+} + 2 NO_3^-$	0·687
$\frac{H_2SO_4}{2}$	$2 H^+ + SO_4^{2-}$	30·1	$ZnCl_2$	$Zn^{2+} + 2 Cl^-$	0·685
HCl	$H^+ + Cl^-$	30·8	$UO_2(NO_3)_2$	$UO_2^{2+} + 2 NO_3^-$	0·642
KNO_3	$K^+ + NO_3^-$	50·0	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	$Co(NH_3)_5Cl^{2+} + 2 Cl^-$	0·55

Elektrolit	Jony	Stężenie osadzające: $\times 10^{-3}$ w litrze.
$AlCl_3$	$Al^{3+} + 3 Cl^-$	0·093
$Al(NO_3)_3$	$Al^{3+} + 3 NO_3^-$	0·095
YCl_3	$Y^{3+} + 3 Cl^-$	0·073
$GdCl_3$	$Gd^{3+} + 3 Cl^-$	0·080
$In(NO_3)_3$	$In^{3+} + 3 NO_3^-$	0·082
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	$Co(NH_3)_6^{3+} + 3 Cl^-$	0·082

Widzimy, że kationy dwuwartościowe osadzają zawieszinę ujemną w stężeniach 50 do 100 razy słabszych, niż jednowartościowe, a trójwartościowe w dziesięciokrotnie słabszych, aniżeli dwuwartościowe. Z pośród kationów jednowartościowych działa najsilniej jon wodorowy.

Taki stan zawieszny, w którym cząstki są pozbawione naboju, nazywamy stanem izoelektrycznym. Zawieszina zawiera wtedy tyle cząstek nabitých dodatnio, ile nabitých ujemnie; dodanie jonów rozbrajających do zawiesziny nabitęj dodatnio rozbraja kolejno coraz większą liczbę cząstek, lub coraz większej liczbie nadaje ładunek ujemny; w każdym razie dojdziemy do stanu, w którym cząstki są albo rozbrojone, albo też (co na jedno wychodzi) istnieją w zawieszinie równo ilości cząstek nabitých przeciwnie.

Zawieszina koloidowa jest w stanie izoelektrycznym najmniej trwała; jest to prawidłowość niezmiernie ważna dla chemji fizjologicznej. Szczególnie pięknie można ją wykazać na zawieszinie koloidowej białka denaturowanego (zagotowanego) oraz na materiale, w którym działania chemiczne są niemal zupełnie wykluczone: mianowicie na emulsji czystych kropelek parafinowych w wodzie. Ponieważ czynnikiem potężnie rozbrajającym są jony wodorowe i wodorotlenowe, a stężenie jonów wodorotlenowych (OH') można wyrazić przez stężenie wodorowych (H'), przeto można stan izoelektryczny danej zawiesziny, rozbrojonej przez działanie jonów wody, określić przez stężenie jonów wodorowych (H') w płynie rozpraszającym: takie stężenie (H'), które odpowiada stanowi izoelektrycznemu, nazywamy „punktem izoelektrycznym“ dla danej zawiesziny.

Ścisłe określone stężenia jonów wodorowych otrzymywano przez zmieszanie kwasu octowego z octanem sodowym; mierzono (H') zapomocą elektrody wodorowej, jednocześnie stwierdzano kierunek wędrowania zawiesziny białkowej; w drugiej, podobnej serii pomiarów stwierdzano osadzanie się białka. Wobec stężenia (H')

$$(\text{H}') = 9.4 \cdot 10^{-5} \quad 1.2 \cdot 10^{-5} \quad \underline{5.8 \cdot 10^{-6} \quad 3.9 \cdot 10^{-6} \quad 2.9 \cdot 10^{-6}} \quad 2.4 \cdot 10^{-6} \quad 2 \cdot 10^{-6}$$

białko	wędruje do		nie wędruje		wędruje do	
	katody	katody			anody	anody

Wobec danych stężeń (H') białko tworzy osad, którego obfitość wyrażamy przez ilość krzyżyków, albo też nie tworzy osadu, co wyrażamy przez 0:

$\text{H} = 1.28 \cdot 10^{-3}$	$10.3 \cdot 10^{-6}$	$8.4 \cdot 10^{-5}$	$6.4 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$
0	0	0	+	+++	++	+	0	0

W szeregu podobnych doświadczeń stwierdzono, że punkt izoelektryczny, określony przez doświadczenie kataforetyczne, leży między ($\text{H}' = 5.8 \cdot 10^{-6}$ a $2.9 \cdot 10^{-6}$, więc około $4 \cdot 10^{-6}$; a maksimum osadzania się przy $3.8 \cdot 10^{-6}$. Szczególnie pouczające są doświadczenia nad kropelkami czystej oliwy parafinowej, o średnicy około $4 \cdot 10^{-4}$ cm, w emulsji wodnej; kropelki te poruszają się żywym ruchem Brownowskim, mają wobec wody naboje ujemne: za dodaniem kwasu lub ługu naboje zmieniają się, podobnie i wielkość kropelek a z nią „względna mętność“ zawiesziny: rozbrojone kropelki spływają w kropelki większe. Nabój elektryczny i mętność zawiesziny mają w tym wypadku maksimum przy stężeniu jonów wodorowych, które odpowiada ługowi 0.001 normalnemu; wielkość kropelek ma podówczas minimum; z rozbrojeniem kropelek wzrasta ich promień. Zupełnie symetrycznie zachowują się zawiesziny dodatnie: ażeby stracić $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koloidowe trzeba użyć NaCl w stężeniu $300 \cdot 10^{-3}$ mol w litrze, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2 \text{Na}' + \text{SO}_4''$ w stężeniu $0.8 \cdot 10^{-3}$ mol w litrze.

* (H').(OH'): 10^{-14} w temperaturze $t = 22^\circ$.

Wyjątkowo silne działanie osadzające jonów wodorowych sprawia, że cząstki ujemne osadzają się pod działaniem kwasów; działanie kwasów jest tem silniejsze, im większa ich dysocjacja. Na zawiesiny cząstek dodatnich kwasy działają tylko przez swoje anjony, zatem wielowartościowe o wiele silniej niż jednowartościowe. Tablica zawiera stężenia i przewodnictwa roztworów kwasów, strącających a) ujemną zawiesinę mastyki, b) dodatnią wodorotlenku żelazowego:

	Strąca mastykę		Strąca $(Fe(OH)_3)_a$	
	w stężeniu normalnem. 10^{-3}	o przewodnictwie właściwem. 10^{-13}	w stężeniu normalnem. 10^{-3}	o przewodnictwie właściwem. 10^{-13}
CH_3COOH	735·3	12·6	—	—
$(COOH)_2$	9·09	14·4	2	3·4
H_2SO_4	4·35	13·2	2	6·8
HCl	3·85	14·5	555	1650
HNO_3	3·85	14·3	500	1589

Działanie rozbrajające i osadzające wielu elektrolitów polega na adsorpcji elektrolitu. W osadzie znajduje się ten jon, który spowodował osadzenie; jony strącają daną substancję koloidową tem silniej, im silniej się na niej adsorbują. Metale ciężkie adsorbują się na zawiesinach ujemnych i rozbrajają je silniej, niż metale lekkie: i to tem silniej, im są szlachetniejsze, im mniejszą jest ich prężność elektrolityczna. Mamy tu prawdopodobnie do czynienia z adsorpcją elektrostatyczną, którą poznaliśmy już u zawiesin. Cząstki ujemne, otoczone warstwą jonów wodorowych dodatnich, przyciągają z roztworu $AgNO_3$ jon Ag^+ , tworząc z nim rozbrojony, izoelektryczny kompleks.

Katjony organiczne działają na As_2S_3 bez porównania silniej osadzająco niż mineralne:

	Strąca As_2S_3 w stężeniu gram- czasteczek na litr
KCl	49·5 $\cdot 10^{-3}$
HCl	30·8 $\cdot 10^{-3}$
Azotan gwanidynowy	16·4 $\cdot 10^{-3}$
Azotan strychninowy	8 $\cdot 10^{-3}$
Chlorek aniliny	2·5 $\cdot 10^{-3}$
Chlorek morfinowy	0·42 $\cdot 10^{-3}$
Nowo-fuksyna. HCl	0·11 $\cdot 10^{-3}$
$MgCl_2$	0·717 $\cdot 10^{-3}$
$AlCl_3$	0·09 $\cdot 10^{-3}$

Silna adsorpcja niektórych katjonów organicznych jednowartościowych sprawia, że działają nawet silniej, niż mineralne dwuwartościowe.

Jeżeli do zawiesiny koloidowej dodać mieszaninę kilku elektrolitów, wtedy działanie obydwu może się albo sumować, albo też jedno drugiemu przeciwdziałać. Działanie jednowartościowych katjonów sumuje się wobec As_2S_3 ; natomiast KCl osłabia działanie katjonów dwuwartościowych. Zjawisko jest zupełnie niewyjaśnione; niemniej przeto jest ono dla fizjologii bardzo ważne, gdyż spotykamy się w niem po raz pierwszy z „antagonizmem“ w działaniu katjonów jednowartościowych i dwuwartościowych; antagonizm ten poznamy bliżej w działaniu katjonów na tkanki.

Jeżeli rozbrojenie i osadzenie cząstek koloidowych polega na adsorpcji jonu strącającego, to należy właściwie uważać osad za związek ciała strącającego i ciała strąconego, więc za coś innego, aniżeli to, co było w zawiesinie. Wspomnieliśmy już, że osad zawiera jon strącający; możemy nawet stwierdzić, że równe ilości osadu danego koloidu zawierają równoważne ilości tych elektrolitów, które go strąciły.

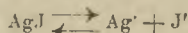
Tak 1000 g osadu koloidowej siarki zawiera po strąceniu zapomocą

	NaCl	KCl	RbCl	CsCl	BaCl ₂	FeCl ₃
równoważniki tych elektrolitów w liczbach:	1·9	1·9	1·7	2·1	1·8	1·4;

więc w przybliżeniu równoważne ilości. Odnosi się to jednak tylko do osadu, wytworzonego w tej samej zawiesinie koloidowej, więc powstałego z cząstek podobnej wielkości i naboju.

Przyjmijmy, że osad jest związkiem między dwoma składnikami o charakterze jonowym, związkiem izoelektrycznym i dlatego nierozpuszczalnym; czyż nie nasuwa się analogja między tym procesem, a np. powstawaniem nierozpuszczalnego $AgCl$ z jonów Ag^+ i Cl^- ? O analogji tej często myślano; nam wydaje się ona raczej pozbawioną treści istotnej. $AgCl$, jak inne sole srebra z chlorowcami są związkami, których własnością jest nierozpuszczalność w wodzie; cząstki naszych koloidowych zawiesin są również nierozpuszczalne, ale osadzenie ich wymaga rozbrojenia. Można różnicę między osadzeniem zawiesiny As_2S_3 , a strąceniem soli $AgCl$ wyrazić tak: As_2S_3 osadza się dlatego, ponieważ utworzył z katjonem Mg^{++} kompleks izoelektryczny, natomiast Ag^+ utworzyło z Cl^- kompleks izoelektryczny, ponieważ związek Ag^+Cl^- jest nierozpuszczalny.

Jeżeli strącać rozcieńczony roztwór $AgNO_3$ zapomocą KJ w ilościach ściśle obliczonych, wtedy powstaje osad; jeżeli jeden ze składników jest w nadmiarze, wtedy otrzymujemy zawiesinę koloidową AgJ . Tłumaczono to zjawisko naładowaniem cząstek zawiesiny przez zadsorbowany jon Ag^+ albo J^- , który znajduje się w nadmiarze. Być może, że te cząstki zawdzięczają ładunek swój adsorpcji jonu Ag^+ albo J^- ; trwałość zawiesiny koloidowej pozostaje w związku z innym jeszcze czynnikiem. Uzasadniliśmy już, że drobne cząstki ciała rozpuszczalnego muszą skutkiem działania sił powierzchniowych zbić się i utworzyć cząstki większe podobnie, jak małe kropelki tworzą krople większe przez izotermiczną destylację ku miejscu niższej prężności pary lub mniejszej prężności roztwórczej. Zmiana cząstek zawiesiny koloidowej ciała, które nie jest najzupełniej nierozpuszczalne, na osad grubszych cząstek, odbywa się tem szybciej, im szybsza dyfuzja tego ciała od cząstki do cząstki, im większa rozpuszczalność (Jabieżyński). Jeżeli AgJ strącono tak, że niema nadmiaru ani Ag^+ ani J^- , wtedy w roztworze pozostaje pewna ilość rozpuszczonego i dysocjowanego



jodku srebrowego, dla którego prawo działania mas obowiązuje tak, że

$$\frac{(Ag^+) \cdot (J^-)}{(Ag^+J^-)} = K$$

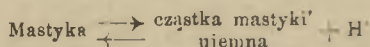
a ponieważ stężenie trudno rozpuszczalnej soli AgJ jest słabe, przeto

$$(Ag^+) (J^-) = K$$

Iloczyn stężeń jonów soli trudno rozpuszczalnej nazywamy „iloczynem rozpuszczalności“; czytelnik dostrzeże podobieństwo prawa stałości tego iloczynu z prawem dla dysocjacji wody.

Otóż jeżeli roztwór zawiera nadmiar Ag' albo J' , wtedy zmniejszyć się musi stężenie J' względnie Ag' , zmniejszyć się musi także ilość jonów, tworzących $Ag.J$. Dlatego skutkiem zmniejszenia rozpuszczalności $Ag.J$ we wodzie szybkość dyfuzji między cząstkami koloidowej zawiesiny jest bardzo obniżona, zawiesina koloidowa jest skutkiem tego trwalsza, niż w nieobecności nadmiaru jednego z jonów.

Podobne rozumowanie pozwala objaśnić rozbrajające i tracące działanie kwasów na zawiesiny ujemne i zasad na dodatnie. Cóż znaczyłoby, gdybyśmy strącenie np. ujemnej mastyki, której cząstka nabrała naboju ujemnych przez oddysocjowanie jonów wodorowych, tłumaczyli przez adsorpcję jonów wodorowych z kwasu dodanego? Byłaby to przecież tylko wymiana wodoru na wodór! A adsorpcji kwasu, więc i anjonu, nie można stwierdzić, zresztą nie wywołałoby to rozbrojenia. Kwas rozbraja i strąca cząstki ujemne podobnie, jak kwas silniejszy przeciwdziała dysocjacji kwasu słabszego, więc na podstawie prawa działania mas. Jeżeli dysocjacja elektrolityczna, wyrażona przez wzór



podlega prawu

$$\frac{(\text{cząstki}') (\text{H}')}{(\text{Mastyka})} = k_1,$$

to zwiększenie stężenia (H') na skutek dodania kwasu musi pociągnąć za sobą zmniejszenie ilości cząstek ujemnych, a zwiększenie obojętnych, zbijających się cząstek mastyki.

To samo rozumowanie możemy przeprowadzić dla działania zasad, więc jonów OH' , na zawiesiny dodatnie, np. $Fe(OH)_3$.

Zmiana naboju zawiesiny koloidowej skutkiem adsorpcji elektrolitu jest zjawiskiem raczej rzadkiem, wspominaliśmy już o zmianie kierunku kateforezy zawiesiny srebra pod wpływem siarczynu glinowego, dodanego w ilości większej, niż rozbrajająca. Zwykle działanie elektrolitu nie sięga dalej, niż do punktu izoelektrycznego, i nie zmienia cząstek już raz osadzonych.

Rozpuszczenie raz osadzonych cząstek zawiesiny, rozszczepienie kłaczków lub ziarna osadu na cząstki nabite, ruszające się ruchem Browna, jest to zjawisko nie-rzadkie, ale zupełnie niejasne. Osady siarczków rozpuszczają się, jeżeli je wymywać czystą wodą; wodorotlenki, jak żelazowy, glinowy, chromawy, rozpuszczają się w chlorkach tychże pierwiastków. Nazwano takie „rozpraszanie“ peptyzacja czyli trawieniem osadu. Zjawiska tego nie zdołano wytłumaczyć zadowalniająco; ale nie ulega, zdaje się, wątpliwości, że energii, potrzebnej na rozpróśnienie, na zwiększenie energii powierzchniowej, dostarczają reakcje chemiczne, jak np. utlenienie siarczków, lub reakcja między wodorotlenkami a chlorkami.

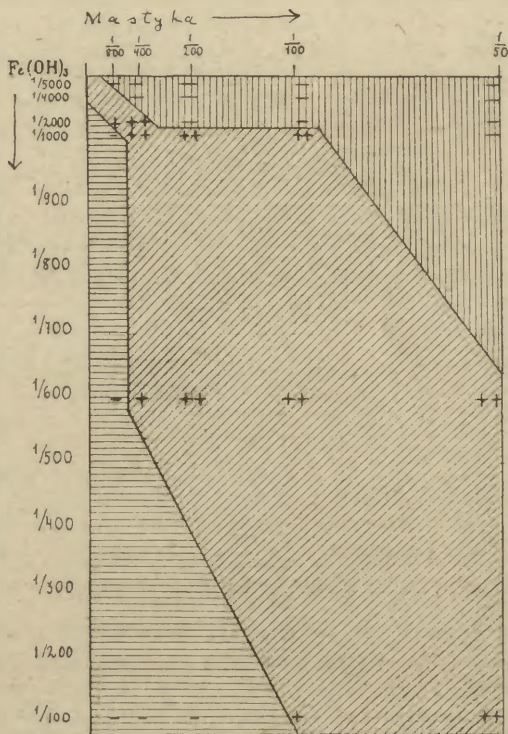
Jeżeli zawiesiny zawdzięczają swoją trwałość siłom elektrostatycznym, które nie pozwalają zbliżyć się i zbić jednakowo nabitym cząstkom, tedy należy się spodziewać, że zawiesiny cząstek dodatnich będą się osadzały, jeżeli dodać do nich zawiesiny cząstek ujemnych. Cząstki nabite dodatnio powinny przyciągać nabite ujemnie i tworzyć z nimi kompleksa izoelektryczne, lub o naboju przeważającym jednej cząstki.

Tak rzecz się ma w istocie. Zawiesiny koloidowe dodatnie, jak wodorotlenki żelazowy, glinowy, torowy, cyrkonowy, rozbrajają się i osadzają z zawiesinami koloidowymi ujemnymi, więc metalami szlachetnymi, mastyką, kwasem fosforowolframowym, kwasem cynowym, czerwienią kongo, benzopurpuryną, ale tylko wtedy, jeżeli je mieszać w ściśle określonych stosunkach ilościowych. Nadmiar zawiesiny dodatniej lub ujemnej powoduje rozpuszczenie ponowne osadu, względnie nie strąca go wcale. Zawiesiny o nabojach jednakowych nie tracą się nigdy.

Ażeby np. strącić zupełnie 1·4 mg złota, trzeba dodać:

CeO_2 aq	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	ThO_2 aq	ZrO_2 aq	Cr_2O_3 aq	Al_2O_3 aq
4	3	2·5	1·6	0·3	0·1 mg.

Jeżeli do dziesięciu próbek, zawierających po 10 cm^3 0·1% $\text{Fe}(\text{OH})_3$, będziemy dodawać 1, 2, 3, 4 i t. d. cm^3 zawiesiny siarku arsenowego, to znajdziemy pewien stosunek ilościowy zawiesiny dodatniej i ujemnej, w którym nastąpi zupełnie wytrącenie obydwu: nad osadem stoi czysta woda. Jeżeli stosunek (As_2S_3) do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jest mniejszy, niż ten, który straca zupełnie, wtedy powstaje osad skąpy, albo nie powstaje zupełnie; zawiesina, zawierająca cząstki złożone w As_2S_3 i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jest dodatnia. Jeżeli przekroczyć stężenie As_2S_3 , potrzebne do zupełnego strącenia, wtedy osad staje się coraz słabszy, wreszcie nie powstaje wcale: zawiesina jest wtedy ujemna. Łączenie się cząstek można oglądać pod ultramikroskopem: widziano np., jak dodatnie cząstki czerwono indofenolu otaczały się białymi cząstkami ujemnymi mastyki, tak, że wreszcie widoczne były tylko cząstki białe, które w polu elektrycznym wędrowały do anody. Tabliczka podaje przebieg strącania zawiesiny $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i As_2S_3 , jeżeli zmieszać po 10 cm^3 zawiesin, zawierających



Ryc. 44. „Nieprawidłowe szeregi“ stężeń strącających się wzajemnie, nabitych przeciwnie zawiesin koloidowych wodorotlenku żelazowego i mastyki; + oznacza osad, ++ osad obfity, -- oznacza brak osadu.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ mg	As_2S_3 mg	
0·61	20·3	Płyn mętny, zawiesina ujemna.
0·68	16·6	Osad, pozostała zawiesina ujemna.
9·12	14·5	Zupełne osadzenie się.
15·2	10·4	Osad, pozostała zawiesina dodatnia.
24·3	4·14	Nikły osad, zawiesina dodatnia.
27·4	3·07	Niema zmiany, zawiesina dodatnia.

Zawiesiny grubsze niż koloidowe, o widzialnych pod mikroskopem cząstkach, ulegają również osadzeniu pod działaniem elektrolitów: obowiązują tu te same prawa, co dla zawiesin koloidowych. Limany rzeczne powstają podobno skutkiem osadzania się pod wpływem soli morskiej iłów, zawieszonych w wodzie słodkiej rzek. Dla naszej nauki ważnym jest zjawisko aglutynowania (zlepiania) bakteryj. Zawiesina bakteryj tyfusowych, więc żywych, ruchliwych komórek, zmienia się pod

działaniem surowicy człowieka, który przebył tyfus: bakterje stają się nieruchome, zbijają się w skupienia większe; z równomiernej zawiesiny powstaje kłaczkowaty osad. Przypuszczamy, że surowica jednostki uodpornionej zawiera swoiste ciała, które adsorbują się na powierzchni komórek bakteryj; proces ten odbywa się także w roztworze surowicy uodpornionej, pozbawionej soli droga dializy. Ale w pozbawionej soli roztworze nie następuje ani aglutynacja, ani osadzenie bakteryj: bakterje zbijają się w kupy i osadzają dopiero po dodaniu soli. Zawiesina bakteryj, pokrytych zaadsorbowanymi substancjami aglutynującymi zachowuje się tak, jak zawiesina koloidowa ujemna; strącają ją katjony, jak wodór i srebro, a jeszcze silniej katjony trójwartościowe

Zjawiskiem ciekawem, a zupełnie niewytłumaczonym jest zależność osadzania zawiesin koloidowych od szybkości dodawania elektrolitu osadzającego. Jeżeli dana ilość elektrolitu wystarcza, ażeby strącić naraz pewną ilość zawiesiny, to ta sama ilość okazuje się niewystarczającą, jeżeli ją dodawać w drobnych ilościach. Tak, jak gdyby zawiesina przyzwyczaiła się do elektrolitu!

Osadzanie zawiesin koloidowych nie odbywa się nagle: jest to proces, który wymaga dłuższego czasu. Jeżeli dodać do zawiesiny taką ilość elektrolitu, która jest właśnie wystarczającą do zupełnego osadzenia, to z początku nie widać działania: dopiero z czasem zaczyna się zaznaczać działanie, i to coraz szybsze, aż cała zawiesina się osadzi

Roztwory koloidowe.

Drugą grupę układów koloidowych określiliśmy jako roztwory cząsteczek bardzo wielkich. Cząsteczki takie mogą być większe, aniżeli cząstki zawiesin koloidowych: o przynależności do roztworów koloidowych nie rozstrzyga wielkość ciałek rozprószonych. Różnica między zawiesinami małych cząstek a roztworami wielkich cząsteczek polega na tem, że cząsteczki rozpuszczone mają pewne powinowactwo do rozpuszczalnika, tworząc z rozpuszczalnikiem luźne związki (wodziany); natomiast cząstki zawiesiny utrzymują się w zawieszeniu tylko przez siły elektrostatyczne, a nie mają żadnego powinowactwa do rozpuszczalnika.

Zawiesiny koloidowe są najczęściej produktami sztucznymi; roztwory koloidowe naturalnymi. Takie ciała, które tworzą z danym rozpuszczalnikiem roztwory koloidowe, tworzą je zawsze, ilekroć się z tym rozpuszczalnikiem stykają: jest to ich właściwość, podobnie, jak rozpuszczalność we wodzie jest właściwością soli. Niema zasadniczej różnicy między roztworami soli, drobnocząsteczkowych ciał organicznych i t. p., a roztworami koloidowymi glikogenu, gumy, żelatyny; między obydwiema grupami pośredniczą np. wielocukry, barwniki, wielopeptydy, znamy całą skalę od „krystaloidów“ przez „wpółkoloidy“ do właściwych „koloidów“.

Dlatego nazywamy takie ciała, które zawsze tworzą roztwory koloidowe, ciałami koloidowymi, albo koloidami: są to bez wyjątku ciała o bardzo wielkich masach cząsteczkowych. Półkoloidami nazywamy takie ciała, których roztwory w niektórych rozpuszczalnikach są koloidowe, w innych nie wykazują odchylenia od praw dla roztworów zwykłych. Półkoloidy są to ciała o ciężarach cząsteczkowych raczej znacznych (200—400), których cząsteczki asocjują się zwłaszcza w roztworach wodnych, tworząc w ten sposób większe cząsteczki. Tak np. roztwór alkoholowy mydła nie ma własności roztworu koloidowego, oleinian sodowy ma w roztworze alkoholowym ciężar cząsteczkowy, odpowiadający teoretycznemu: $C_{18}H_{33}O_2Na = 304$, natomiast w roztworze wodnym 25-5 $\frac{0}{10}$ owym tak wielki ciężar cząsteczkowy, że niepodobna go zmierzyć. Już sole niższych kwasów tłuszczowych zachowują się w roztworach wodnych nienormalnie, i to tem nienormalniej, im bardziej sjężony jest roztwór: laurynian sodowy $C_{12}H_{25}O_2Na$ (3-3 $\frac{0}{10}$ wy)

ma ciężar cząsteczkowy pozorny przeszło dwa razy większy niż teoretyczny, palmitynian sodowy $C_{16}H_{31}O_2Na$ w roztworze 16% wym czterokrotnie większy niż teoretyczny, w roztworze 25% wym już niezmiernie wielki.

Podobnie ma się rzecz z wieloma barwnikami. Niektóre barwniki mają w roztworze alkoholowym inny ciężar cząsteczkowy niż w wodnym: tak zachowuje się fuksyna i fiolet metylowy. Niektóre barwniki kwaśne są rozpuszczalne zupełnie jako sole sodowe, tworzą natomiast roztwory koloidowe jako kwasy wolne: tak np. barwniki grupy kongo. Odwrotnie, niektóre barwniki zasadowe są jako sole chlorowodorowe rozpuszczone zupełnie, natomiast w stanie wolnym rozpuszczają się koloidowo i przedstawiają się w ultramikroskopie jako submikrony. nierozpuszczalne barwniki znowu mogą tworzyć we wodzie zawiesiny, nieinaczej jak mastyka: tak np. szkarłat R, lub indofenol. Barwniki zasadowe mogą z kwaśnymi tworzyć sole rozpuszczalne (błękit metylenowy-eozyna), albo też nierozpuszczalne (błękit metylenowy-benzopurpuryna). nierozpuszczalne związki mogą służyć do mianowania roztworów barwników: jeżeli do błękitu metylenowego dodawać czterowej benzopurpuryny i próbki mieszaniny umieszczać na bibule, to powstanie ciemna plama osadzonej zawiesiny związku, otoczona smugą dyfundującego barwnika, który jest w nadmiarze: jeżeli barwniki zmieszano w ilościach równoważnych, wtedy ciemna plama otoczona jest czystą wodą.

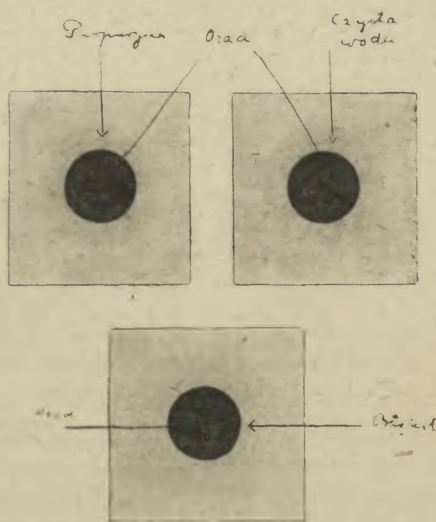
Za typowe roztwory koloidowe uważamy roztwory wszelkich ciał białkowych, glikogenu i skrobi, wodne roztwory mydła, lecytyny i kefaliny, roztwory ciał tłuszczowatych i żywie w rozpuszczalnikach organicznych:

roztwory wodne gumy arabskiej, dekstryny; roztwory kwasu krzemowego, cyuowego; barwników: kongo, benzopurpuryny, błękitu azowego, zieleni dwuaminowej, błękitu anilinowego, indyliny, błękitu nocnego (Nachtblau).

Szczególnie obchodzą nas roztwory koloidowe wodne: głównymi ich przedstawicielami są roztwory białkowe. Autorowie, piszący o tym przedmiocie, przedstawiają często jako właściwość roztworów koloidowych to, co jest właściwością białka i ściśle związane z jego istotą chemiczną: często nawet emawiają jako własności „koloidów” zupełnie swoiste własności określonych ciał białkowych. Inni znowu dopatrują się w osobliwych własnościach białka ogólnych własności „koloidów”: będziemy się starali odróżnić dokładnie to, co jest własnością białka, od własności roztworów koloidowych.

W zawiesinach koloidowych lepkość i napięcie powierzchniowe rozpuszczalnika są niemal niezmienione. Inaczej w roztworach koloidowych: napięcie powierzchniowe jest bardzo obniżone, lepkość bardzo zwiększona.

Roztwory mydła, białka, lecytyny mają napięcie powierzchniowe bardzo niskie, jeżeli je mierzyć metodą dynamiczną, jeszcze silniej obniżone, jeżeli je mierzyć metodą statyczną. Adsorpcja powierzchniowa jest bardzo silna, stąd na roztworach powstają „kozuski”, a piana może być bardzo „szywna”. Ciała rozpuszczone koloidowe dają się łatwo osadzić na powierzchniach ciał stałych zawieszonych, także na zawiesinach koloidowych: dlatego łatwo usunąć białko, lecytynę, barwniki,



Ryc. 44 a.

myśla przez osadzenie na węglu, lub na nowo powstającym osadzie. Jedną z najlepszych metod odbiałezania roztworów polega na zadaniu roztworu koloidalną zawiesiną $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i osadzeniu tej zawiesiny z pomocą odrobiny MgSO_4 ; całe białko znajdzie się w osadzie; podobna metoda posługuje się zawiesiną kaolinu (glinki porcelanowej), lub mastyki: trzeba jednak białko zakwaszyć, ażeby nadać mu naboje dodatnie (uczynić je zasadą) i umożliwić osadzenie się na ujemnej mastyce lub kaolinie (połączenie z kwasem mastykowym lub kaolinowym).

Lepkość wody jest w roztworach koloidowych potężnie zwiększona: 1% kleju zwiększa lepkość wody o 29%, gdy ta sama ilość soli kuchennej zwiększa lepkość zaledwie o 1.6%. Zwiększenie lepkości stoi w związku z uwodnieniem cząsteczek ciała rozpuszczonego: skutkiem uwodnienia, związania i tak już bardzo wielkich cząsteczek z wielką liczbą cząsteczek wody powstają ogromne kompleksa. Podane już równanie

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\eta_0' - \eta}{k \eta} \quad (\text{str. 157})$$

pozwała obliczyć z przyrostu lepkości przestrzeń, którą zajmuje w roztworze ciało rozpuszczone: obliczenia takie wykazały, że np. kazeina zajmuje w roztworze 60% wolum 60% objętości roztworu, w roztworze 9.4% wolum nawet 88%! Widocznie cząsteczka kazeiny rozpuszczonej jest skutkiem uwodnienia dziesięciokrotnie większa, niż cząsteczka kazeiny suchej.

Roztwory koloidowe wykazują zjawisko Tyndalla o wiele mniej wyraźnie, niż zawiesiny; niektóre „opalizują“ już w zwykłym świetle rozprószonym, np. glikogen w roztworach nawet najbardziej rozcieńczonych. Ta opalescencja stoi w związku z różnicą między załamywaniem światła we wodzie a w sferach uwodnionego glikogenu. Dla roztworów glikogenu istnieje pewne stężenie, w którym lepkość płynu nagle wzrasta, przyczem płyn traci opalescencję i staje się zupełnie przezroczysty; jest to widocznie stan, w którym „płyn“ składa się z przylegających do siebie ziarn glikogenowo-wodnych.

Trudno powiedzieć coś ogólnego o obrazie ultramikroskopowym roztworów koloidowych. Sądzę, że główny nacisk należy kłaść na fakt, że typowe roztwory koloidowe są optycznie próżne, jak roztwory białkowe w bardzo drobnych ilościach kwasu lub zasady, jak roztwory skrobi rozpuszczalnej lub kazeiny w zasadzie. W niektórych roztworach białkowych cząsteczki zaznaczają swą obecność tylko jak mgliste plamki, nie jako świecące gwiazdki; we wielu roztworach białkowych obserwowane cząstki świecące należały do zawiesiny koloidalnej, która była domieszana do roztworu koloidowego. Białko zmienia się nader łatwo; roztwory koloidowe białka mogą się przeto zamienić na zawiesiny, ale jest to zmiana chemiczna ciała rozpuszczonego! Jeżeli roztwór optycznie próżny białka kurzego rozcieńczyć wodą, to nierozpuszczalne w rozcieńczonych roztworach soli globuliny ukażą się w obrazie ultramikroskopowym: jeżeli białko zagotować, to całe białko zamieni się na widzialną zawiesinę.

Niewidzialność ultramikroskopowa cząsteczek białkowych polega na braku ostrej granicy optycznej między ziarnkami białkowo-wodnymi a otaczającą je wodą; tam gdzie taka granica istnieje, jak u glikogenu, tam widać także cząstki świecące. Podobnie ma się rzecz w roztworach barwników, jak kongo, które dają się ultramikroskopowo rozłożyć.

Dyfuzja roztworów koloidowych jest powolną; białko, fermenta i t. p. dyfundują z szybkością dziesięć razy mniejszą niż np. glukoza, dwadzieścia razy mniejszą niż mocznik, współczynnik dyfuzji wynosi np. dla białka $0.05 \cdot 10^{-5}$ cm/sek, dla mocznika $1.01 \cdot 10^{-5}$ cm/sek. Zmiany punktu wrzenia i tania wody w roztworach koloidowych niepodobna stwierdzić zapomocą zwykłych metod, które są zbyt mało czułe; natomiast można zmierzyć ciśnienie osmotyczne roztworów

koloidowych, gdyż dla ciał nieprzenikających przez błony łatwo zbudować osmometr. Zmierzone bardzo dokładnie ciśnienie osmotyczne hemoglobiny i oznaczono jej ciężar cząsteczkowy; pomiary nie są zupełnie zakłócone przez obecność ciał drobnocząsteczkowych, zanieczyszczających, gdyż te opuszczają osmometr, djalizując na zewnątrz.

Własności elektryczne roztworów koloidowych zależą od rodzaju ciała roztworzonego. Białka bardzo czyste, djalizowane starannie przez długi czas, nie mają nabożów i nie wędrują ani ku katodzie, ani ku anodzie; nabijanie się białka w obecności zasad nabożem ujemnym, nabożem dodatnim w obecności kwasów pozostaje w związku z ich naturą chemiczną; będzie o tem mowa w innym rozdziale.

Różnice istotne roztworów i zawiesin koloidowych występują najjaskrawiej w zachowaniu się wobec elektrolitów. Drobne ilości elektrolitów nie działają wcale; ciała roztworzone koloidowe można stracić przez dodanie soli, ale tylko przez dodanie jej we większych ilościach. Osady tak powstałe rozpuszczają się we wodzie czystej: osadzenie jest odwracalne; niektóre sole nie strącają wcale, a raczej rozpuszczają. Działanie osadzające nie zależy wyraźnie od wartościowości; rodzaj katjonu nie ma wielkiego znaczenia, natomiast sole o różnych anjonach strącają koloidy w rozmaitych stężeniach.

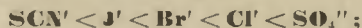
Należy pamiętać o tem, że roztwory koloidowe nie zawierają, jak zawiesiny, ciał nierozpuszczalnych i mało skłonnych do reakcyj chemicznych; trzeba ściśle rozróżniać między reakcjami chemicznymi ciała roztworzonego koloidowo a zmianami stanu skupienia odwracalnemi. Jeżeli do roztworu mydła dodać chlorku wapniowego, to wypadną nierozpuszczalne mydła wapniowe



które się w czystej wodzie nie rozpuszczają; także w roztworach białka powstają osady soli ziem alkalicznych lub metalów ciężkich, jeśli dodać soli tych pierwiastków*). Natomiast mydło sodowe $C_{18}H_{35}O_2Na$ strąci się z roztworu wodnego za dodaniem stężonego roztworu $NaCl$, a osad, złożony tylko z mydła sodowego, rozpuści się, jeśli go oblać wodą.

Hofmeister badał działanie szeregów różnych soli na roztwór obojętny białka kurzego; oznaczył to stężenie soli (wyrażone w gram-cząsteczkach, zawartych w litrze wody), które wywołało natychmiastowe zmetnienie białka; tabliczka (str. 174) zawiera dane, uporządkowane podług anjonów i katjonów.

Działanie soli obojętnych, stopniujące się prawidłowo w pewnym porządku katjonów i anjonów, nie jest prawdopodobnie działaniem na cząsteczki rozpuszczone, lecz działaniem zmieniającem własności rozpuszczalnika. Sole tego samego katjonu obniżają rozpuszczalność we wodzie gazów i związków organicznych w zupełnie tym samym porządku anjonów:



w tym samym porządku zwiększają lepkość wody, zmniejszają ściślność, zwiększają napięcie powierzchniowe.

Prawdopodobnie wszystkie te zmiany wody, a w szczególności zmiana zdolności rozpuszczania białka — pozostają w związku ze związaniem pewnej ilości cząsteczek wody z anjonami i katjonami soli: większe widocznie różnice istnieją pod tym względem między anjonami niż między katjonami.

*) Także osady, które powstają w roztworach białkowych za dodaniem soli ziem rzadkich (ceru, lantanu, iru, didymu), uważam za osady soli białkowych; strącenie białka kurzego niegotowanego (roztworu) a gotowanego (zawiesiny) przez drobne ilości tych soli polega na procesach zupełnie odmiennych, dlatego też jest rzeczą obojętną, jakiego katjonu trójwartościowego użyć do strącenia białka gotowanego; natomiast na białko świeże (roztwór) katjony kobaltjakowe trójwartościowe nie działają zupełnie.

	Litowy	Potasowy	Sodowy	Amonowy	Magnezowy
Cytrynian		0·56	0·56		
Winian		0·75	0·78		
Siarezan	0·78		0·80	1·00	1·32
Octan		1·67	1·69		
Chlorek		3·52	3·62		
Azotan			5·42		
Chloran			5·52		
Jodek			∞		
Siarkocyjanek . .			∞		

Szereg anjonów Hofmeistra wyraża prawidłowość, z którą bardzo często spotkamy się w działaniu fizyczno-chemicznym soli. Działanie elektrolitów na sprawy fizyczno-chemiczne i związane z nimi fizjologiczne układu się, jeżeli ułożone podług intensywności, prawie zawsze w porządku tego szeregu, albo w porządku odwrotnym. Przykładem na działanie w porządku odwrotnym jest strącenie białka z roztworu kwaśnego, więc osadzenie białka katjonowego; najsilniej działa wtedy rodanek sodowy, najsłabiej octan; mamy tedy szereg:

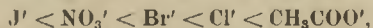


i odpowiedni szereg katjonów



gdy dla białka w roztworze zasadowym jest w mocy szereg anjonów i katjonów odwrotny.

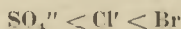
Odwrotny porządek działania anjonów w roztworze kwaśnym a zasadowym nie polega w działaniu na cząsteczki koloidowe: i ten proces ma proste analogia. Zmydlenie estrów przez ługi i inwersja cukru trzcinowego (hidroliza na cukier gronowy i lewulozę) przez kwasy ulega przyspieszeniu przez sole obecne w roztworze, i to rozmaicie, zależnie od rodzaju anjonu i katjonu. Dla zmydlenia w płynie zasadowym porządek działania przyspieszającego jest dla anjonów:



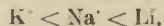
a dla katjonów:



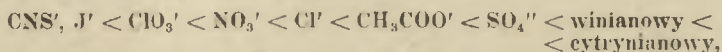
natomiast dla inwersji cukru w roztworze kwaśnym



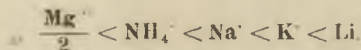
i



Porównując szereg soli sodowych widzimy, że działanie wzrasta w szeregu anjonów:



a w szeregu katjonów, jeżeli porównać siarczany:



Ale różnice między działaniem katjonów są nieznaczne, jeżeli je porównać z różnicami w działaniu anjonów; jon cytrynianowy strąca w stężeniu cząsteczkowym dziesięciokrotnie mniejszym, niż chloranowy, a jon jodowy lub rodanowy nie strąca wcale, nawet, jak się przekonamy, rozpuszcza!

Brak dotąd wyczerpującej i ścisłej teorii tych zjawisk: zdaje się, że różne powinowactwo soli do wody, i skutkiem tego odwodnienie i strącenie cząsteczek uwodnionych nie wystarcza na wytłumaczenie zupełne. Spotkamy się z takim skrajnym przypadkiem: sole rodanowe i jodowe zwiększają rozpuszczalność koloidów białkowych. Myślano o tem, że anjony rozpuszczone zmieniają stan wody, wpływając na dysocjację „wielohidrolów” $(\text{H}_2\text{O})_n$ na mniejsze kompleksa.

Nieelektrolity tracąją ciała rozpuszczone koloidowo podobnie, jak strącają inne ciała, odbierając im wodę: białko, glikogen możemy strącić z roztworu wodnego zapomocą alkoholu. Istnieje jednak inny rodzaj powstawania osadów, a mianowicie pod działaniem drobnych ilości nieelektrolitów: tak np. powstają w roztworach białkowych męty, jeśli je przetrząsnąć z toluolem lub alkoholem amilowym. W szeregach homologonów działanie jest tem silniejsze, im wyższy człon, im mocniejsze jego działanie, obniżające napięcie powierzchniowe: nasuwa się odrazu myśl o adsorpcji jako o czynniku, powodującym wydzielenie się osadu.

O adsorpcji ciał rozpuszczonych na cząsteczkach koloidowych można mówić tylko w tem znaczeniu, że łączenie się tych ciał podlega „prawu adsorpcji”: t. zn. że ilość ciała związanego przez daną ilość koloidu jest proporcjonalną nie do stężenia ciała adsorbowanego, lecz do jakiegoś pierwiastka z tego stężenia. Ale o mechanizmie takiej adsorpcji nie umiemy wiele powiedzieć, gdyż nie wiemy, jak sobie wyobrazić dokładniej powierzchnię cząsteczki w roztworze koloidowym. Możemy sobie pomyśleć, że dookoła bardzo wielkiej cząsteczki w roztworze istnieje powierzchnia, raczej warstewka powierzchniowa rozpuszczalnika, podobnie, jak dookoła cząstek; że w tej warstewce zachodzi adsorpcja na podstawie zasady Gibbsa. Powinowactwo cząsteczkowe ciał rozpuszczonych do cząsteczek koloidów może być tak wielkie, że wyprze cząsteczki wodne, ugrupowane dookoła koloidu i spowoduje strącenie. Atrakcja elektrostatyczna między cząsteczką koloidową a jonami może spowodować adsorpcję elektrostatyczną, utworzenie soli koloidu kwaśnego lub zasadowego, ale w tym wypadku powstanie ugrupowań izoelektrycznych nie musi pociągnąć za sobą osadzenia.

Ważnym i ciekawym przykładem takich adsorpcyj są adsorpcje barwników i narkotyków na ciałach tłuszczowatych. Przez nazwę ciał tłuszczowatych określamy związki wchodzące w skład wszystkich komórek, w szczególności wielkiej ilości w skład tkanki nerwowej: więc lecytynę, kefalinę, cerebrozydy. Te ciała tworzą roztwory koloidowe wodne, a także i w rozpuszczalnikach organicznych, chloro-

formie, benzolu, eterze. Otóż błękit metylenowy nie rozpuszcza się w chloroformie: zabarwi jednak chloroform mocno na kolor niebieski, jeżeli zawierający kofalinę roztwór chloroformowy styka się z roztworem wodnym błękitu. Cząsteczki kofaliny, zawarte w roztworze chloroformowym zaadsorbują zatem błękit.

Trudno rozróżnić we wzajemnych oddziaływaniach ciał rozpuszczonych koloidowo i drobnych ilości elektrolitów, albo ciał rozpuszczonych koloidowo między sobą, co jest reakcją chemiczną w ścisłym tego słowa znaczeniu, a co adsorpcją. Jeżeli dwa ciała koloidowe wytrąca się z roztworu, wtedy zachodzi wszelkie prawdopodobieństwo, że zaszła między nimi reakcja chemiczna; ale pamiętajmy o tem, że nie może w takich roztworach powstać osad bez wydatnego zaadsorbowania składników koloidowych.

O reakcjach między roztworami a zawiesinami koloidowymi nie mamy już wiele do powiedzenia, bo o takich procesach była już mowa. Cząsteczki ujemne roztworu koloidowego adsorbują się na cząstkach zawiesiny dodatniej, wyładowują je i osadzają, albo utrzymują w roztworze, jeżeli są w nadmiarze: mamy tu podobne stosunki, jak w reakcjach między dwiema zawiesinami. Na ujemnych zawiesinach nie adsorbują się cząsteczki koloidowe ujemne: dlatego trzeba białku, które w roztworze wodnym jest ujemnym, nadać przez kwas ładunek dodatni, ażeby je osadzić na ujemnym kaolinie, natomiast na dodatnim $\text{Fe}(\text{OH})_3$ białko obojętne lub zasadowe osadza się zupełnie.

Reakcje pomiędzy dwoma ciałami rozpuszczonymi koloidowo są bardzo ważne, gdyż do tej kategorii należą reakcje między ciałami odpornościowymi a antygenami, między toksynami a antytoksynami: tak np. reakcja między jadem, wytworzonym przez bakterje błonicy, a ciałem zobojętniającem ten jad, wytworzonym przez ustrój zwierzęcia uodpornionego. Jad i antytoksyna są ciałami bardzo złożonymi i tworzą roztwory koloidowe; jeżeli je zmieszać w odpowiednich stosunkach ilościowych, wtedy powstaje płyn obojętny, niejadowity i niezdolny do zobojętnienia dalszych ilości jadu; osad nie powstaje wtedy. Czy to proces zobojętnienia uważać za podobny do zobojętnienia się słabego kwasu i słabej zasady (Arrhenius), czy też upatrywać podobieństwo ze złożonym obrazem chemicznym teorii Ehrlicha, który wyłożyłmy później: zawsze trzeba uwzględnić koloidową istotę roztworu, w którym jad i antytoksyna reagują ze sobą, i mieć na uwadze zjawiska adsorpcji nawet i wtedy, kiedy osad nie powstaje. Upatrywanie w swoich reakcjach odpornościowych zjawiska, wynikających wyłącznie z charakteru koloidowego, jest bezmyślnem zaślepieniem, ale nie wolno nie uwzględniać lub niedoceniać udziału adsorpcji w tych sprawach.

Wspomnieliśmy, że ciało adsorbowane przy krystalizowaniu się na coraz świeżo narastających powierzchniach może doprowadzić do zupełnego zahamowania wzrostu kryształu: powierzchnia może się tak zalepić, że nie jest już powierzchnią krystalizującej się substancji. Odnosi się to oczywiście do ciał tworzących roztwory koloidowe, gdyż one to szczególnie silnie się adsorbują. Wspominaliśmy także o tem, że cząsteczki roztworu koloidowego, zaadsorbowane na cząstkach zawiesiny w ilości przekraczającej potrzebną do osiągnięcia stanu izoelektrycznego, nadają tej cząstce rozpuszczalność i znak osi naboju. Z obydwu działań składa się t. zw. działanie ochronne roztworów koloidowych.

Jeżeli do zawiesiny koloidowej dodać roztworu koloidowego, np. nieco żelatyny, białka rozpuszczalnego, wtedy powstaje płyn, który łączy własności obydwu układów; płyn zupełnie trwały, z którego cząstek zawiesinowych nie można osadzić. W ten sposób można utrwalić zawiesiny koloidowe, nawet takie, które są bardzo nietrwałe. Zawiesiny złota, platyny i srebra, zadane odrobina kleju lub białka (zwłaszcza t. zw. kwasu lizalbinowego lub protalbinowego białka), które pozbawiono własności ścinania się w wyższej ciepłocie przez

działanie zasady), są zupełnie trwałe, można je osuszyć, pozostałość rozpuści się ponownie we wodzie; elektrolity nie osadzają takich zawiesin. Białko jest w tym wypadku koloidem ochronnym metalu. Działanie ochronne koloidu można mierzyć przez „wskaźnik złotowy” Zsigmondyego, wyrażający w mg ilość danego ciała, która w 10 cm³ czerwonej zawiesiny złota (zawierającej 0·05—0·06 g złota w litrze) zapobiega zmianie barwy na niebieską, któraby nastąpiła w czystym solu złotowym za dodaniem 1 cm³ roztworu chlorku sodowego w stężeniu dwunormalnym.

Podajemy wskaźniki złotowe dla kilku koloidów:

Rodzaj koloidu:	Żelatyna	Sernik	Albumin jaja kurzego	Guma arabska	Mydło oleinowe	Szkrobia
Wskaźnik:	0·005	0·01	0·1	0·15	0·5	25

Ażeby wywołać zmianę czystego solu złotego z czerwonej na niebieską wystarczy już dodanie 1 cm roztworu NaCl $\frac{1}{1000}$ normalnego.

Wyobrażamy sobie, że cząsteczki koloidowe zaadsorbowane otaczają cząstkę zawiesiny, tworząc dokoła niej sferę, maskują ją niejako, narzucając jej swoją własną rozpuszczalność. Niesłusznie identyfikowano działanie chroniące roztworów koloidowych z działaniem zawiesiny koloidowej, która w nadmiarze, przekraczającym ilość potrzebną do wywołania stanu izoelektrycznego, utrzymuje w zawieszeniu cząstki koloidowe, poprzednio przeciwnie nabite.

Cząstka koloidowa zawieszona może się pokryć skutkiem adsorpcji Gibbsowskiej warstewką takiego tylko ciała, które obniża napięcie powierzchniowe. Teoria wypracowana przez Doummana twierdzi, że powstanie takiej warstewki wystarcza, ażeby ochronić cząstki otoczone przed zbieciem się. Wyobraźmy sobie zbliżenie się do siebie takich kul: w okolicy, w której się stykają, stężenie ciała adsorbowanego będzie większe, obniżenie napięcia większe, skutkiem tego siły napięcia powierzchniowego wyższego w innych miejscach rozerwą obydwie kule. Spotykamy się tu z podobnym działaniem obniżających napięcie powierzchniowe czynników, o jakim była już mowa w rozdziale o emulsjach i emulgowaniu tłuszczów przez rozeienczone zasady.

Działanie ochronne koloidów jest sprawą bardzo ważną. Tkanki i soki ustrojów zwierzęcych są przesycone przez wiele ze swych składników: pomimo to ciała te nie osadzają się, gdyż rozpuszczone białka nie pozwalają na wydzielenie się cząstek, lecz chronią je i utrzymują w roztworze. Osocze krwi, zawierające 9% białka, zawiera fosforany i węglany białkowe w ilości przekraczającej znacznie nasycenie; mleko zawiera ochronione przez kazeinę fosforany wapniowe; w tkankach nierozpuszczalny we wodzie cholesterol jest „ochroniony” czyli utrzymywany w roztworze przez kefalinę i lecytynę; mydła, żółciany, mureyna utrzymują w żółci cholesterol i bilirubinian wapniowy; w moczu koloidowe substancje utrudniają osadzenie się moczanów. Jeżeli w warunkach patologicznych zajdzie zmiana w zawartości koloidów, wtedy występują złogi cholesterolu albo bilirubinianu: powstają kamienie żółciowe. W drogach moczowych powstają kamienie moczowe a w zanikłych częściach mórgu torbiele z kryształami cholesterolowymi.

Także w przemyśle aptekarskim mają koloidy ochronne liczne i ważne zastosowania: stosowane w lecznictwie zawiesiny koloidowe metalów, w szczególności srebra są utrzymywane w zawieszeniu przez koloidy białkowe, szczególnie białeczany, t. zw. kwas lizalbinowy i protalbinowy. Podobnie i w fabrykacji płyt i papierów fotograficznych posługujemy się zawiesinami substancji światłoczułych w roztworach koloidowych. Zawiesina koloidowa ochroniona była zawiesina złota, otrzymywana przez redukcję chlorku złota zapomocą olejku rozmarynowego.

złoto pijalne dawnej farmakognozji; zawiesiną złotą, ochronioną przez koloidowy kwas cynowy jest purpura Kassjusza. Ochronianie zawiesin i emulsyj zapomocą kleików jest sposobem często w farmakopei stosowanym.

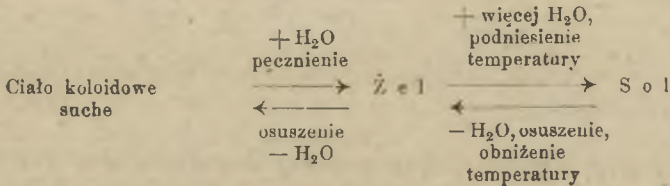
Wiele roztworów koloidowych ma własność żelatynowania się czyli krzepnięcia. Jeżeli stężenie roztworu koloidowego jest dość wielkie — a każde ciało ma dla danej temperatury określone stężenie, przy którym może się ścieć — wtedy zachodzi w roztworze zmiana osobliwa: płyn nabiera własności elastycznego ciała stałego, ale bez zmiany kształtu i bez zmiany składu.

Znane powszechnie jest krzepnięcie roztworów kleju (żelatyny) lub agaru (złożonego wielocukru); technika bakterjologiczna i kucharska posługuje się galaretami o dowolnym kształcie, otrzymanymi przez ostudzenie roztworów koloidowych tych ciał.

Podobne galarety powstają, jeżeli ciała, które tworzą roztwory koloidowe, stykają się z wodą: sztywna i krucha płyta klejowa, zwilżona wodą pęcznieje, nasiąka wodą i zamienia się na giętką, elastyczną płytę.

Skrzępłe roztwory koloidowe nazywamy żelami; w przeciwstawieniu do nich roztwory płynne solami*). Nazwy te pochodzą od Tomasza (Grahama).

Zmiany układów koloidowych, jak pęcznienie suchego koloidu we wodzie, rozpuszczenie, skrzepnięcie roztworu na żel, wysuszenie żelu są zmianami odwracalnymi. Wyraża to następujący schemat:



Co to są żele? Jaka jest ich budowa? Weźmy roztwór koloidowy, np. 10% żelatynę, którą rozpuściliśmy w temperaturze wyższej i ochłodziliśmy do temperatury, w której skrzepnie. Krzepnięcie nie odbywa się nagle: lepkość płynu zwiększa się powoli, wreszcie płyn ścina się, skrzepnie.

Obraz ultramikroskopowy żelów nie różni się od obrazu podobnie stężonych solów: widać nieco submikronów, prawdopodobnie zanieczyszczeń, poza tem pole optycznie próżne. Sfery uwodnionego koloidu nie mają już w solu wobec rozpuszczalnika ostrej granicy optycznej, która jest warunkiem widzialności ultramikroskopowej: nie mają jej i w żelu.

Ilość wody, związanej w cząsteczkach koloidowych musi zależeć od rozcieńczenia solu, w myśl prawa działania mas: przytem powinowactwo wobec pierwszych związanych cząsteczek wody jest większe, wobec dalszych coraz maleje. A ponieważ uwodnienie jest reakcją egzotermiczną, przeto w temperaturze niższej powinowactwo cząsteczki rozpuszczonej wobec wody musi być większe, cząsteczka koloidowa zawiera w płynie ochłodzonym więcej wody, niż w cieplejszym.

Jeżeli zatem ostudzić dość gęsty sol, np. żelatynowy, wtedy cząsteczki koloidowe wciągną w sferę swego działania jeszcze pewną część wody, która je jako rozpuszczalnik rozdziela, i wjdą w bezpośrednie ze sobą zetknięcie.

Wtedy zachodzi prawdopodobnie proces, który często dostrzegano przy ścinaniu się nieodwracalnym roztworów koloidowych, więc takim ścinaniu się, które jest połączone ze zmianą chemiczną ciała rozpuszczonego pierwotnie. Widać wtedy, że wydzielone kropelki łączą się w różańce, różańce spływają w nitki. nitki

*) Liczba pojedyncza: sol (rodzaj męski).

tworzą gęsty splot, wreszcie cały płyn jest ujęty we włoskowate szczeliny gąbczastego układu. Jeżeli ściał się sol rzadki, wtedy powstaje splot nitki: podobnie wygląda pod mikroskopem skrzep osocza krwi; jeżeli ściał się sol gęsty, wtedy powstaje obraz raczej podobny do układu pęcherzykowego; tak wydziela się gęsta żelatyna z roztworu, zawierającego sublimat (Hardy).

Przypuszczamy podobny proces w krzepnących solach: uwodnione cząsteczki stykają się ze sobą, zlepiają skutkiem powinowactwa cząsteczkowego, tworzą różnice i zlewają się w nitki, które układowi nadają wytrzymałość mechaniczną na rozdarcie, własność ciał stałych, a nie ciekłych. W splotach tych tkwi może mniejsza lub większa ilość rozpuszczalnika wolnego, przytrzymanego przez siły włoskowatości*).

Struktury tej nie widać w żelu klejowym dla tych samych powodów, dla których nie widać uwodnionych cząsteczek w solu. Jeżeli jednak w żelu zastąpić wodę przez alkohol, a alkohol przez ksyol, wtedy uwydatni się, jak stwierdził Bütschli, budowa siateczkowa żelu.

Powinowactwo chemiczne między cząsteczkami ciał koloidowych a wodą uwydatnia się najjaskrawiej w pęcznieniu: to powinowactwo może przewyższać powinowactwo między ciałami drobnocząsteczkowymi a wodą. Ludwиг zanotował, że wysuszona błona pęcherza moczowego pęcznieje w nasyconym roztworze soli kuchennej, odbiera temu roztworowi wodę i powoduje wykryształowanie się soli: powinowactwo błony do wody wykonuje zatem pokazną pracę osmotyczną.

Pęcznienie ciał koloidowych we wodzie ma wiele podobieństwa z rozpuszczaniem się. Ażebym analogię tę przedstawić, opuścimy na chwilę zasady teorii roztworów van t Hoffa, która odnosi się tylko do roztworów rozcieńczonych. W roztworach rozcieńczonych powinowactwo między ciałem rozpuszczonym a rozpuszczalnikiem jest nasycone: rozcieńczenie nie wyzwala ani nie zużywa energii, podobnie jak rozprężenie gazu rozrzedzonego w próżni. W roztworach stężonych rzecz ma się inaczej; szczególnie wtedy, jeżeli istnieje wybitne powinowactwo w kierunku uwodnienia między ciałem rozpuszczonym a rozpuszczalnikiem: rozcieńczenie stężonego kwasu siarczanego, gliceryny, kwasu fosforowego wyzwala zawsze ciepło. Ilość ciepła, wyzwolona przez dodanie każdej cząsteczki wody, zmniejsza się w miarę, im więcej cząsteczek wody dodano, i dochodzi wreszcie do zera. Zupełnie podobnie ma się rzecz przy pęcznieniu ciał koloidowych: pęcznienie jest sprawą egzotermiczną, a ciepło wyzwolone przez wsiąknięcie cząsteczki wody jest tem mniejsze, im dalej już napełnienie postąpiło. Dla skrobji np. zawierającej wody

	0.23%	3.23%	8.16%	12.97%	17.52%
ciepło wyzwolone skutkiem maksymalnego napełnienia wynosi. . .	28.11	20.97	12.43	7.37	2.91 gram-stopni na kg.

Rozcieńczenie roztworów stężonych jest związane z kurczeniem się: objętość roztworu rozcieńczonego jest mniejsza niż suma roztworu stężonego i wody dodanej. Podobnie i u ciał pęczniących objętość ciała napełnionego jest mniejsza, niż suma objętości suchego i wody. Skurczenie zmniejsza się w miarę napełnienia, wreszcie zupełnie ustaje.

Powinowactwo między ciałem pęczniącym a wodą może oczywiście wykonać pracę mechaniczną: wiadomo, że w najdawniejszych czasach używano pęczniących kawałków drzewa do rozsadzania skał. I dziś stosuje się pręciki z pęczniącej żywej substancji węglowodanowej glonu (laminaria) do rozpierania szyi macicznej. Podobnie jak mierzy się ciśnienie osmotyczne, określając ciśnienie

*) Zuamy różne niby-żele złożone z długich i bardzo cienkich kryształów, które tworzą sploty, a w tych splotach ujęty jest płyn. Ob. np. o żelu kwasu krzemowego i o żelach nylanych w książce Zsigmondyego (Kolloidchemie, 1918, str. 209, 307) oraz ogólnie str. 103.

mechaniczne, które zatrzyma dalszą endosmozę wody do osmometru: tak można mierzyć ciśnienie, które wstrzyma dalsze nasiąkanie substancji pęczniejącej: określamy je jako ciśnienie pęcznienia. Ciśnienie pęcznienia jest tem mniejsze, im mniejsze jest stężenie żelu: tak np. trzeba, ażeby zapobiec dalszemu pęcznieniu żelu, zawierającego

	30·6%	31·7%	36·1%	46·0%	50·4%	55·5%	61·3%	żelatyny,
poddać go ciśnieniu	520	720	1120	2120	3120	4120	5120	gramów na cm ² .

Powinowactwo ciał koloidowych do wody jest różnie wielkie: cząsteczki różnych ciał wiążą różne liczby cząsteczek wody i wiążą je z różną mocą. Niektóre ciała pęcznieją dopóty, dopóki uwodnienie nie pokona ich spoistości, pęcznienie jest tylko przejściem w roztwór: można je porównać z ciałami, które mieszają się we wszystkich stosunkach ilościowych z wodą i nazwać ciałami pęczniejącymi nieograniczenie. — Inne ciała w zetknięciu z wodą nasiąkają pewną ilością wody, poczem pozostają z nią w równowadze: powinowactwo wobec wody nie przewyżcza u nich spoistości cząsteczek uwodnionych. Są to ciała pęczniejące w stopniu ograniczonym: z takich składają się substancje podporowe tkanek.

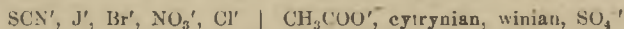
Wiele ciał pęcznieje nieograniczenie lub w stopniu ograniczonym zależnie od temperatury: tak zachowują się agar, żelatyna, ciała pektynowe, wogóle roztwory koloidowe, żelatynujące się.

Cząsteczki tych ciał uwadniają się maksymalnie w temperaturach niskich, ale nie tracą spoistości, powstają z nich tylko żele; podwyższenie temperatury dopiero rozluźnia spoistość, żel topnieje.

Topnienie i krzepnienie koloidu nie odbywa się z szybkością jednakową: zwykle krzepnienie wymaga dłuższego czasu niż stopienie żelu.

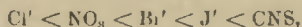
Temperatura tajania żelu, czas, którego wymaga proces krzepnienia, ilość wody wsiąkniętej w maksymalnym napeczeniu: wszystko to zależy od soli obecnych w żelu, wzgl. roztworze*).

Działanie różnych soli na pęcznienie żelów zależy od rodzaju anjonów i stopniuje się w porządku wyrażonym przez szereg Hofmeistra; różnice w działaniu występują bardzo wyraźnie, gdyż w szeregu anjonów

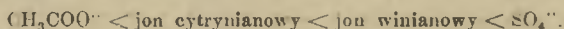


pierwsza połowa zwiększa pęcznienie żelów, obniża temperaturę ich tajania, zwiększa czas krzepnienia; druga połowa ($\text{CH}_3\text{COO}'$, jon cytrynianowy, winianowy, siarczany) przeciwdziała pęcznieniu, więc powoduje kurczenie się żelu, podnosi temperaturę tajania, skraca czas krzepnienia. Można nawet w roztworze rodanku potasowego rozpuścić na zimno żelatynę, która we wodzie zimnej tylko pęcznieje.

Możemy zatem szereg Hofmeistra w działaniu na pęcznienie koloidów podzielić na szereg wzmagający pęcznienie:



i szereg przeciwdziałający pęcznieniu:



Działanie kwasu lub zasady na pęcznienie ma miejsce tylko wobec żelów białkowych, będzie o niem mowa w rozdziale o białku.

*) Badania nad zależnością pęcznienia od obecnych w roztworze lub żelu soli wykonujemy w sposób następujący: sporządzamy płytki lub kulki z żelów żelatynowych, które zawierają równe ilości żelatyny w jednakowych ilościach izotonicznych roztworów różnych soli; umieszczamy je pod klozsem nad miseczką i wodą. Próby żelatyny pęcznieją wtedy w parze wodnej.

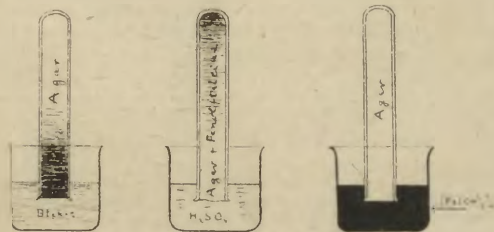
Nieelektrolity nie pozostają bez wpływu na pęcznienie koloidów, względnie na krzepnięcie solów koloidowych. Gliceryna, cukier gronowy lub trzcinowy sprzyjają krzepnięciu, mocznik przeciwdziała mu.

Żele wszelkiego rodzaju — białkowe, węglowodanowe, wreszcie żele powstałe z roztworów niewodnych, jak kauczuk — są przepuszczalne dla ciał rozpuszczonych w ich rozpuszczalniku.

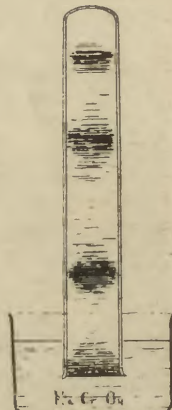
Jeżeli zanurzymy probówkę, napełnioną sztywnym żelom żelatynowym, otworem do rozcieńczonego roztworu fioletu metylowego, wtedy barwnik zabarwi powoli cały żel; jest to piękny pokaz dyfuzji: w żelu rozprzestrzenianie się barwnika odbywa się wyłącznie drogą dyfuzji, mieszanie się przez prądy konwekcyjne nie może mieć miejsca. Skutkiem adsorpcji barwnika, względnie utworzenia soli białkowo-barwnikowej żel będzie nawet silniej zabarwiony, niż płyn.

W rzadkich żelach klejowych lub agarowych (1% agar tworzy sztywną galaretkę) odbywa się bez przeszkody dyfuzja ciał drobno-cząsteczkowych, jak sól kuchenna, mocznik, cukier, barwniki, zupełnie podobnie jak w wodzie czystej; zatrzymują się w nich naturalnie aż do nasylenia takie ciała, które z materiałem żelu wchodzi w reakcje

lub adsorbują się na powierzchni ich struktury, np. kwas w żelu białkowym. Przepuszczalność dla zawiesin lub roztworów koloidowych, więc dla cząstek lub cząsteczek wielkich, zależy od gęstości żelu. Białko kurze lub hemoglobina wnikają w głąb



Ryc. 45.



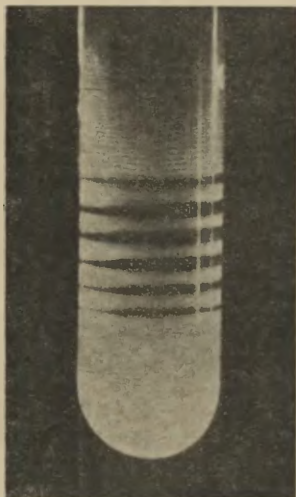
Ryc. 45a.

żelatyny, pepsyna w głąb białka ściętego, fermenta, ciała odpornościowe, toksyny dyfundują poprzez błony białkowe. Łatwo wykazać na słupie z gęstej, zabarwionej zasadowym fenolftaleinem galarety agarowej, że kwas siarczany szybko wznosi się w żelu, odbarwiając go; natomiast wodorotlenek żelazowy zupełnie w takim agarze nie dyfunduje. (Ryc. 45b.)

W związku z dyfuzją pozostają dziwne zjawiska powstawania osadów w żelach. Weźmy słup agaru lub żelatyny z dodatkiem azotanu srebrowego; azotan srebrowy jest w słupie żelu rozmieszczony zupełnie jednostajnie, gdyż rozcinając słup na szereg skrawków stwierdzimy w każdym z nich jednakową zawartość srebra. Jeżeli zanurzyć słup jednym końcem w chromianie potasowym albo soli kuchennej, wtedy dyfundująca sól utworzy z solą zawartą w żelu osady, np. chromianu srebrowego lub chlorku srebrowego, ale osad ten nie jest bynajmniej równomierny, lecz tworzy periodyczne warstwy, przedzielone przez przestrzenie próżne; żel wygląda jak agat (w którym pasma powstały zapewne tą samą drogą, przez dyfuzję soli żelazowych w żelu krzemionkowym. Przy tworzeniu się osadów powstała zatem struktura, której przedtem nie było*). (Ryc. 45a, 45b.)

*) Mechanizm tego zjawiska jest przypuszczalnie taki: skoro utworzy się pierwsza warstwa cząstek osadu, wtedy te cząstki stanowią ośrodki osadzania się nowych cząsteczek i opanowują jako takie ośrodki pewną przestrzeń; z tej przestrzeni całość osadu skupi się na pierwszych warstwach. Dopiero w pewnym oddaleniu może powstać nowa warstwa, która skupi osad z dalszej przestrzeni. Na podobnem działaniu ośrodków krystalizacji polega wywoływanie obrazu utajonego we fotografii. Działanie światła rozkłada bromek srebra w żelu białkowym, stanowiący warstwę światłoczułą płyty lub filmu. Obraz

Takie procesa są ze względu na biologię ważne, gdyż rzucają światło na istotę niektórych struktur histologicznych, obserwowanych w materiale utrwalonym. Tkanki są złożone z żelów koloidowych i przesiąknięte roztworami koloidowymi; utrwalając je zamienia się żele i sole koloidowe na osady nieodwracalne, wywołując zatem ten sam proces, co w uważanym powyżej przykładzie powstawania osadu Ag_2CrO_4 ; musimy się zatem liczyć z możliwością, że strukturę, której nie było w tkance nieutrwalonej, nie mówiąc już o żywej, wywołano sztucznie. Poruszone tu wątpliwości odnoszą się także do badań nad strukturą żelów; trudno orzec, w których przypadkach mamy do czynienia z produktem sztucznym utrwalania i barwienia, a w których ten produkt jest obrazem, wzgl. odlewem struktury rzeczywistej. Tak więc można tylko z zastrzeżeniami przyjmować teorie o budowie siateczkowej lub komorowej żelów, oparte na obserwacji osadów, które i w tej książce wyłożono.



Ryc. 45 b. Osad chromianu ołowiwowego w żelatynie.
(Podług Hutscheka.)

Na zakończenie tego rozdziału podamy objaśnienie niezwykłych zjawisk dyfuzji, o których była mowa na str. 124; musieliśmy odłożyć ten przedmiot aż do obznajomienia się ze zjawiskami elektrowłokowatości. Wspominaliśmy o doświadczeniach Dutrocheta, który obserwował osmometr przewiązany błoną białkową (np. pęcherzem), napełniony rozcieńczonym roztworem kwasu winowego lub azotowego, a zanurzony w wodzie: z osmometru takiego woda występowała, osmometr wypróżniał się, zamiast się napełnić. Powyżej pewnych stężeń kwasów nieregularności te znikają i odbywa się prawidłowa endosmoza. Doświadczenie Dutrocheta polegało na prądzie uwodnionych cząsteczek kwasowych żywym, niż pęd endosmotyczny wody i wskazywało na istnienie czynników innych, niż samo stężenie cząsteczkowe i ciśnienie osmotyczne, a wpływających na szybkość dyfuzji poprzez błony. Po próbach, podejmowanych przez Girarda, Flusina, Bernsteina, objaśnił te zjawiska ostatnio Jacques Loeb*). ukazując w nich znaczenie i udział spraw elektrowłokowatości. Wymiana poprzez błonę składa się z wymiany „wolnej“ i elektroosmotycznej; egzosmoza ciała rozpuszczonego idzie za spadkiem stężenia, natomiast szybkość endosmozy wody podlega różnym prawom, zależnie od rodzaju błony, oraz rodzaju i stężenia elektrolitu rozpuszczonego; tylko szybkość endosmozy do roztworów nieelektrolitów jest proporcjonalna do stężenia. Endosmoza do roztworów elektrolitowych odbywa się przeważnie pod wpływem sił elektrycznych, jeśli roztwory są bardzo rozcieńczone (np. mniej niż $1/10$ normalne); powyżej takich stężeń zaznaczają się przeważnie siły ciśnienia osmotycznego.

„utajony“, utworzony przez gęstsze lub rzadsze skupienia cząstek srebra (submikrony i amikrony) wzmacnia się, redukując nadmiar soli srebrowej, zawartej w płycie, przez działanie środka redukującego, „wywoływacza“. Osad powstaje na cząstkach już istniejących i zwiększa je: w ten sposób otrzymuje się obraz wznioczony, „wywołany“. Mamy tu do czynienia z procesem podobnym, jak „wywoływanie“ istniejących w płynie „amikronów“ przez „tarczenie“ ich.

*) Wielki fizjolog, czynny w Instytucie fundacji Rockefellera w Nowym Jorku. J. Loeb wstąpił się głównie przez prace nad rozwojem dzieworódczym jaja oraz nad stosunkami jonów w płynach fizjologicznych i znaczeniem biologicznym tych stosunków. Prace nad dyfuzją. Journal of general physiology, tom 2, str. 255, 387 (1920).

Szybkość endosmozy wodnej zależy

1. od rozdziadu nabojów dodatnich i ujemnych pomiędzy ścianki kanalików przegrody (błony), a ruchomą warstewkę wody, zwilżającą te ścianki, i

2. od działania przyciągającego, względnie odpychającego jonów, zawartych w roztworze, na tę ruchomą, nabitą warstewkę wody, względnie płynu wodnego.

ad 1. Błona może przyjąć naboje dodatnie, udzielając warstwie ruchomej ujemnych, albo też przeciwnie; zależy to od rodzaju błony i od rodzaju roztworu. Loeb eksperymentował na błonach kolodjonowych czystych i na błonach kolodjonowych, impregnowanych czystą, obojętną (izoelektryczną) żelatyną; błony żelatynowane miały charakter błon białkowych, a podobnie jak żelatyna działały kazeina, albumin białkowy, surowicy i edestyn. Przy pomocy eksperymentów, w których wywoływano elektroosmozę przez siłę elektrobodźcza, sprawdzano, jaki nabój ma w danych warunkach błona, a jaki woda. Loeb sprawdza, że w błonie kolodjonowej woda czysta ma nabój ujemny, że jon wodorowy udziela jej naboju dodatniego, podobnie i katjony trój- i czterowartościowe; katjony jedno- i dwuwartościowe oraz wodorotlen nadają jej również ładunku dodatniego. Błona białkowa natomiast udziela wodzie naboju dodatniego także wobec katjonów jedno- i dwuwartościowych: jon H^+ i katjony trój- i czterowartościowe nadają wodzie wobec błony naboju ujemnego. Streszczamy te reguły w schemacie:

Tablica 29.

W błonie	Nabój, który przybiera warstewka wodna, ruchoma, pod działaniem		
	wody czystej	katjonów jedno- i dwuwartościowych	jonów wodorowych i katjonów trój- i czterowartościowych
Kolodjonowej	+	+	+
Białkowej	+	+	-

Nabój błony i warstewek wodnych można wykazać przez elektroosmozę, jeśli po obydwu stronach przegrody znajdują się jednakowe płyny.

ad 2. Elektrolit zawarty w roztworze działa na wodę (nabitą elektrycznym ładunkiem) w ten sposób, że

aniony przyciągają wodę o naboju dodatnim,
 „ odpychają „ „ „ ujemnym,
 katjony „ „ „ dodatnim,
 „ przyciągają „ „ „ ujemnym.

Siła działania przyciągającego i odpychającego jest o wiele znaczniejszą u anjonów i katjonów wielowartościowych, niż u jedno- i dwuwartościowych; stąd u przeważającej liczby elektrolitów odpychanie i przyciąganie nie jest wyrównane, lecz działanie elektrolitu stoi pod znakiem tego z jonów, który ma wyższą wartośćowości; jon wodorowy stoi pod tym względem na równi z jonami jednowartościowymi.

Prawidłą, objęte przez punkta 1 i 2, objaśniają różne zjawiska, napozór nieprawidłowe:

1. Do bardzo rozcieńczonego, obojętnego roztworu $La^{+++}Cl_3$, znajdującego się w woreczku kolodjonowym, woda nie przenika: woda dodatnia ulega odpychaniu przez trójwartościowe katjony lantanowe. $Al^{+++}Cl_3$ przyciąga

wodę potężnie przez błony żelatynowane, nie przyciąga jej zupełnie przez kolodjonowe niebiałkowane.

2. Z bardzo rozcieńczonego roztworu kwasu winnego, znajdującego się w woreczku kolodjonowym żelatynowanym (białkowym), odbywa się egzozmoza, zaś endozmoza wody jest wstrzymana. (Doświadczenie Dutrocheta.) Woda ma w tym wypadku (skutkiem działania jonu wodorowego na błonę) nabój ujemny i ulega odpychaniu przez dwuwartościowy anjon kwasu winnego. Przez błonę kolodjonową zwykłą kwasy przyciągają silnie wodę, a szczególnie silnie wielowartościowe.

3. Jeśli zakwasic roztwory, zawierające po $\frac{1}{128}$ cząsteczki gramowej Na_2SO_4 , NaCl , CaCl_2 , zapomocą HNO_3 tak dalece, żeby (II) wynosiło 10^{-2} , wtedy błona kolodjonowa nabija wodę skutkiem silnego działania H^+ dodatnio; woda przenika wtedy najszybciej do roztworu Na_2SO_4 , powolniej do NaCl , najpowolniej do CaCl_2 ; SO_4^{--} przyciąga wodę dodatnią, Ca^{++} odpycha ją.

Prawidła, wykryte przez Loeba, wyjaśniają niewytłumaczone dotąd zjawiska „osmozy ujemnej“ i być może, że kiedyś będą służyły do wyjaśnienia i analizy ważnych faktów biologicznych. Zaznaczyć należy, że odnoszą się do błon przepuszczalnych, nie do współprzepuszczalnych, i że określają przebieg dynamiczny dyfuzji, nie stany równowagi; niemniej przeto mogą czynniki, których znaczenie tu wykryto, mieć doniosłe znaczenie biologiczne; ukazuje się bowiem w świetle tych faktów, jak decydujący wpływ może mieć na przebieg i kierunek dyfuzji nabój przegrody, zależny od minimalnych (pod względem ilościowym) czynników, jak stężenie (II), lub działanie jonów wielowartościowych.

Piśmiennictwo.

- a) Woda: O roli wody na ziemi a w szczególności jej znaczeniu dla świata organicznego: Lawrence Henderson: The fitness of environment. Nowy Jork 1913. To samo po niemiecku (Wiesbaden 1914) p. t.: „Die Umwelt der Organismen“.
- b) Teorja roztworów: Zarys chemji fizycznej Walkera p. t.: Wstęp do chemji fizycznej, wydany po polsku przez Babińskiego, Bekiera i Zawadzkiego. Warszawa 1919. Jest to treściwy i jasny podręcznik, nie zawiera jednak wielu rzeczy, ważnych ze względu na nauki biologiczne.
- c) E. Cohen: Vorlesungen über physikalische Chemie für Ärzte.
 1. Hoeber: Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 3 wyd. 1914. Książka ta zawiera znakomicie przedstawiony zarys chemji fizycznej i jej zastosowania do fizjologii.
 2. Philip: Physical Chemistry, its Bearing on Biology and Medicine. London 1914.
 3. L. Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentrationen. Berlin 1914.
 4. Koranyi i Richter: Physikalische Chemie und Medizin.
- d) Zjawiska powierzchniowe:
 1. Hoeber: Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. 1914.
 2. Freundlich: Kapillarchemie. 1909.
 3. L. Michaelis: Dynamik der Oberflächen. 1909.
- e) Chemja koloidów: Wymienione książki Hoopera i Freundlicha, oraz szczególnie jasna, piękna i głęboka książka p. t.: Zsigmondy: Chemie der Kolloide. 3 wyd. 1920.
 1. Bechhold: Die Kolloide in Biologie und Medizin. 2 wyd. 1919.
 2. Bayliss: Principles of the general Physiology. 2 wyd. 1918.

ROZDZIAŁ III.

A. Białko.

Stwierdziliśmy, że węgiel, azot i siarka wchodzą w skład ciała zwierzęcego przeważnie jako składniki białka; tlen i wodór również znajdujemy tam jako białko i to w ilości po wodzie największej. Każda analiza substancji żywej wykazuje białko jako główny pod względem masy składnik stały; w roślinie struktury szkieletowe są zbudowane z węglowodanów, a białko jest ograniczone do substancji żywej i skąpych zapasów; natomiast u zwierząt białko jest właściwym budulcem tych elementów tkankowych, którym przypadają sprawy mechaniczne.

Nie twierdzimy, że białko jest najważniejszym składnikiem substancji żywej; uważamy bowiem wiele innych składników mineralnych i organicznych za równie niezbędne w podłożu objawów życiowych. Ale można śmiało twierdzić, że główne własności fizyczne i chemiczne substancji żywej — nie mówimy jeszcze o procesach chemicznych życiowych — są związane z własnościami białka i że białko pospółtu z wodą narzuca substancji żywej główne swoje cechy. Wyczućie doniosłości białka i brak znajomości jego budowy i własności chemicznych sprawiły, że dawniej utożsamiano pospolicie białko i protoplazmę i mówiono o „białku żywym” jako istocie substancji żywej. Dzisiaj budowa białka jest zasadniczo znana i wiadomo, jak drobną i prostą cząstkę substancji żywej stanowi cząsteczka białkowa: istotę substancji żywej stanowi struktura niezmiernie złożona, ułożona w ściśle określony sposób z cząsteczek białka, wody, cholesterolu, ciał tłuszczowatych, soli mineralnych, zaczynów i wielu innych; dlatego nie mówimy o „białku żywym”, podobnie, jak nie mówimy o żywym lub martwym cholesterolu, lub soli kuchennej. Może być mowa tylko o stanie cząsteczek białkowych w substancji żywej, szczególnie pod względem rozmieszczenia, uwodnienia, związania chemicznego i adsorpcji.

Następujące własności białek są podstawą ich udziału i funkcji w substancji żywej:

Olbryzmie cząsteczki białkowe, zbudowane z dwudziestu rodzajów aminokwasów, zawierają w obrębie każdej cząsteczki grupy kwasowe i zasadowe, posiadając zarazem powinowactwo wobec soli i najróżnorodniejszych innych substancji; są przytem obdarzone szczególniejszem powinowactwem wobec wody, zależnem od wielu czynników chemicznych. Różnorodność własności fizycznych, zależna od składu ilościowego wymienionych dwudziestu aminokwasów, sprawia, że w tem samym uwodnieniu jedno białko tworzy ruchliwy płyn, inne znowu elastyczne a mocne włókna. Szczególne znaczenie mają elektrochemiczne własności koloidów białkowych. W budowie cząsteczki białkowej samej jest daną możliwość niezmierniej ilości zestawień i przestawień części składowych. Możliwość ta wyraża się w nieprzejrzanej liczbie białek rodzimych: liczba białek rodzimych jest większa, niż liczba rodzajów zwierząt i roślin, pomnożona przez liczbę rodzajów komórek.

2) Białko stanowi główne pod względem masy tworzywo substancji żywej; podkreślamy, że co do masy, gdyż co do liczby cząsteczek przewyższają je składniki drobnocząsteczkowe, jak sole, cukier, mocznik. Trudno będzie zapewne kiedykolwiek określić w strukturze żywej kresy i granice między cząsteczkami: uważamy jednak za podstawową własność substancji żywej to, że w stanie płynnym lub półpłynnym nie składa się z bardzo wielu cząsteczek w elementarnym nieporządku, lecz ze stosunkowo niewielu cząsteczek w porządku ściśle określonym.

Wspomniano już, że w świecie zwierzęcym białko jest tworzywem wielu struktur podporowych: począwszy od najdelikatniejszych włókienek lub błonek, nadających postać i odporność mechaniczną nagim komórkom, a skończywszy na potężnych, elastycznych i mocnych wiązadłach, ścięgnach i powięziach i kościach, usztywnionych przez złoże mineralne.

W płynach ustroju przypadają białku szczególne funkcje: nadaje ono płynom krążącym (krwi i limfie) oddziaływanie niemal niezmiennie, nieczułe na drobne ilości kwasów lub zasad; utrzymuje w roztworze ciała nierozpuszczalne w wodzie: nadaje płynom ustroju określoną lepkość i napięcie powierzchniowe — osobliwe własności krążącego „środowiska wewnętrznego“ polegają w znacznej mierze na własnościach białka. Krążące barwniki oddechowe (hemoglobina i hemocyjanina) są związkami białkowymi.

3) Składniki białkowe substancji żywej zużywają się w swych czynnościach, stanowiących życie: stąd konieczność ciągłej odnowy. Rośliny zielone odbudowują białko kosztem ciał mineralnych: dla zbudowania białka nie potrzeba innego źródła azotu niż azotan potasowy, innego źródła węgla niż dwutlenek węgla, siarki — niż siarczan wapniowy. U zwierząt białko tkankowe powstaje tylko z białka pokarmowego, a białko tkankowe jest niemal zawsze innym, aniżeli białko odżywcze, z którego powstało. Ażeby z białka obcego utworzyć białko własne, ażeby nie dopuścić białka obcego w obręb tkanek własnych: do tego celu służą różne urządzenia. Zasada tych urządzeń jest, że białko obce, osobliwa struktura, z dwudziestu rodzajów cegieł złożona, rozkłada się na te cegły, a z tych już nieswoistych składników ustrój buduje na nowo własną, swoistą strukturę: białko własne. Te części tworzywa obcego, które nie nadają się do odbudowy białka własnego, zarówno jak rozłożone składniki białka własnego użytego ulegają rozkładowi, spaleni, wydaleni.

4) Nie tylko do odbudowy użytej struktury tkankowej służy białko pokarmu, nie tylko na zużyciu mechanizmu czynnego polega rozkład białka w ustroju głodnym. Białko służy także jako surowiec pędny, lecz poprzednio ulega przerobieniu na węglowodany. Czy to weźmiemy pod uwagę cały świat zwierzęcy — zwierzęta roślinożerne i mięsożerne — czy też tylko człowieka w cudownym przystosowaniu do warunków bytu na ziemi: widzimy nader szeroka zdolność użytkowania białka. Począwszy od osobnika, na którym eksperymentował lekarz duński Hinheide i który żył, pracował i miał się podobno dobrze, spożywając na dobę nie więcej niż 25 g białka, aż do Eskimosów, opisanych przez duńskiego fizjologa Krogha, a spożywających dziennie 800 g białka (więc 2500 g mięsa) — jak rozmaity udział białka w przemianie materji! Białko może zastąpić węglowodany i tłuszcze w przemianie materji; natomiast pewnego minimum składników białkowych w pokarmie nie mogą zastąpić inne substancje, gdyż to minimum służy do celów odnowy substancji żywej i struktur białkowych zależnych od niej.

Właściwe substancje pędne ustroju, tłuszcze i węglowodany, gromadzą się, nieraz w znacznych ilościach, jako substancje zapasowe: tłuszcze w komórkach tkanek tłuszczowych, węglowodany w komórkach wątrobowych i w mięśniach.

Znany także ciała zapasowe białkowe, ale nie występują one nigdy w ilościach tak znacznych jak tłuszcze i węglowodany. W roślinach występują grudki i kryształki białkowe, głównie w nasionach, ale także w tkankach; podobnie kryształki białkowe w żółtku rybiem; w wątrobie ssaków i płazów obficie białkiem nakarmionych zjawiają się charakterystyczne krople, uważane za białko zapasowe, a może tylko zatrzymane w celu przetworzenia. Jeżeli ustrój cierpi na niedostatek białka, wtedy użytkowuje białko swoich tkanek, z początku może pewien nadmiar nieczynny, później użyteczne, czynne białko substancji żywej; nieraz przerabia się białko jednych narządów na zupełnie odmienne białko narządów innych. Jeden z najokazalszych przykładów takiego przerzucenia tworzywa z jednej tkanki do drugiej mamy w przemianie materji łososia: łosoś żeruje w morzu, poczem w najlepszym stanie odżywienia, z świetnie rozwiniętymi mięśniami i obfitością tłuszczu wędruje w górę rzek; nie żeruje przytem, przebywa progi i siklawy, a wytwarza z białka zanikających mięśni masy przetworów płciowych, ikry i plemników, które składa w rzekach górskich. Wielka część białka mięśniowego przetwarza się na ikrę i plemniki; ale ani jedna komórka mięśniowa przytem nie ginie.

Niech ten krótki zarys służy jako wstęp do zrozumienia doniosłości białka, jego roli w podłożu życia i w procesach chemicznych życiowych. Przechodzimy do szczegółowego przedstawienia chemji białek, gdyż jest ona podstawą działu chemji fizjologicznej, zajmującego się przemianami białka w ustroju. Możemy dać tylko krótki zarys — dlatego będzie mowa tylko o tych sprawach, które pozostają w związku z chemją fizjologiczną i z fizjologją chemiczną białka.

Ze strony bardzo poważnej zwrócono niedawno uwagę na pewną trudność w przedstawieniu chemji białkowej. Trudność ta polega na tem, że niektóre odczyny białka, niektóre zmiany stanu skupienia, dają się przedstawić zarówno z punktu widzenia czysto chemicznego, jak i z punktu widzenia fizyki układów koloidowych; autor stara się pogodzić obydwaj punkty widzenia, jako dwie perspektywy tych samych zjawisk.

Mojem zdaniem wiele zamętu w fizykochemji układów koloidowych wywołało — i wywołuje wciąż jeszcze — identyfikowanie osobliwych własności białka z własnościami koloidów-lifilów, czyli roztworów koloidowych. Prace nad roztworami koloidowymi były najeczęściej wykonywane na białku; białka dają najdoskonalsze roztwory koloidowe, dlatego traktowano jako własności roztworów koloidowych to, co jest właściwością chemiczną białka; zarazem zatracano się zrozumienie dla zależności między własnościami fizycznymi a budową chemiczną białka. Uważam, że łatwo odróżnić, co w reakcjach i przemianach białkowych jest zmianą chemiczną, a co np. zmianą stanu skupienia, wywołaną przez sprawy elektrostatyczne; będzie mojem staraniem, ażeby w tym rozdziale przedstawić wiadomości chemiczne i fizyczno-chemiczne o białku na jednolitej chemicznej podstawie.

Białka stanowią grupę związków organicznych niezmiernie liczną i rozpowszechnioną; na podstawie wielu wspólnych własności i wspólności składników, z których cząsteczki białka są zbudowane, można zawsze rozstrzygnąć, czy dany związek jest białkiem. Podajemy w tem miejscu tylko główne zarysy cech charakterystycznych ciał białkowych; dokładniej zapoznamy się z niemi dopiero wtedy, kiedy obznajomimy się ze składnikami i z budową cząsteczek białkowych.

Białka składają się z węgla, tlenu, azotu, wodoru i siarki; pierwiastki te są zawarte we wszystkich związkach białkowych. Niektóre białka zawierają pozatem fosfor, żelazo, jod i inne chlorowce.

Cząsteczki białka są bardzo wielkie. Masa cząsteczkowa białka wynosi co najmniej kilka tysięcy.

Olbrzymie cząsteczki białkowe tworzą roztwory koloidowe, jeżeli są rozpuszczalne w wodzie; roztwory te podlegają zmianom, przechodząc na skutek drobnych zmian chemicznych w formy nierozpuszczalne, albo osadzają się skutkiem drobnych zmian we własności rozpuszczalnika. Wybitne powinowactwo chemiczne wobec wody zaznacza się w pęcznieniu tych białek, które są w wodzie nierozpuszczalne.

Cząsteczki białkowe są zbudowane ze składników prostszych, mianowicie z 20 rodzajów aminokwasów. Różnaito czynniki nawadniające rozkładają cząsteczkę białka, rozbijając je na cząsteczki aminokwasów, ale nie zmieniając przytem rodzaju aminokwasów samych. Rozkład białka na aminokwasy następuje pod działaniem mocnych kwasów lub zasad w wyższej temperaturze, albo też w temperaturze niższej pod działaniem swoistych czynników, wytwarzanych przez ustroje zwierzęce i roślinne: pod działaniem zacyznów trawiennych.

Wiele innych sposobów rozkładania białka na związki proste, nawet prostsze niż aminokwasy, oddało cenne usługi w badaniach nad istotą chemiczną białka: działanie drobnoustrojów gnilnych, nawadnianie i rozkład pod działaniem steżonych ługów, utlenianie doprowadzało do prostych i dobrze znanych przetworów: na tej drodze można było stwierdzić obecność pewnych grup w cząsteczce białkowej*). Dziś wiemy, że przetwory te powstały przez rozkład aminokwasów, sprzężonych w cząsteczce białkowej: dlatego zajmiemy się nimi dopiero przy omówieniu poszczególnych aminokwasów. Teraz zwrócimy uwagę na własności tych ważnych jednostek chemicznych, z których są zbudowane gmachy cząsteczek białkowych. Omówimy aminokwasy szczegółowo, gdyż znajomość ich jest nieodzowną zarówno dla zrozumienia własności białka jak i przemiany białka w ustroju. Wspólne własności niezliczonych rodzajów białka polegają na wspólności składników, a różnice zależą od udziału ilościowego i od ugrupowania poszczególnych aminokwasów; przemiana białka w ustroju odbywa się w ten sposób, że rozszczepia się na aminokwasy, a te dopiero ulegają przemianie: sprzężeniu ponownemu w białko, przekształceniu na związki inne lub spaleniu. Każdy z aminokwasów przechodzi wtedy swoje odrębne koleje, każdy jest ważnem tworzywem, z którego ustroj zwierzęcy i roślinny tworzy nowe związki: z jednych ważne alkaloidy, z innych węglowodany.

Koleje poszczególnych aminokwasów w ustroju zwierzęcym i roślinnym omówimy już w związku z budową i własnościami chemicznymi.

B. Aminokwasy.

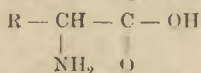
Przez gotowanie białka ze steżonym kwasem solnym albo fluorowodorowym otrzymuje się mieszaninę, złożoną z dwudziestu rodzajów aminokwasów: poszczególne aminokwasy znajdują się w niej w rozmaitych stosunkach ilościowych, zależnych od rodzaju białka. Niektóre z aminokwasów, występujących jako składniki białka, odkryto w przetworach hydrolizy związków białkowych; inne odkryto w stanie wolnym, a mianowicie w żywo rozwijających się kiełkach i pędach roślin. W nasionach roślin motylkowatych (łubin, sojowica, fasola) odbywa się podczas kiełkowania szybka przebudowa białek zapasowych na białka tkankowe: przebudowa taka idzie w parze z rozkładem białka na aminokwasy i na proste ich pochodne, szczególnie nadające się do szybkiego użytkowania, nagromadzone wtedy w wielkich ilościach w kiełkujących nasionach. E. Schultze wykrył w kiełkujących nasionach liczne aminokwasy, które później poznano jako składniki białka. Inne aminokwasy znaleziono w produktach trawienia i w wydalinach ustrojów zwierzęcych; wszystkie jednak stwierdzono później w produktach hydrolizy białka.

*) Marcell Nencki wykrył w ten sposób obecność grupy indolowej w białku, długo, zanim Hopkins otrzymał tryptofan rodzimy składnik indolowy białka.

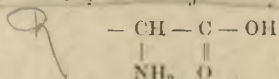
Wszystkie aminokwasy, które stanowią składniki białka, są pod względem swej budowy chemicznej zupełnie dokładnie zbadane i otrzymane drogą syntezy.

C. Odczyn aminokwasów.

Aminokwasy wywodzą się od kwasów tłuszczowych i ich pochodnych: oksykwasów, tiokwasów, kwasów dwukarbonowych, tłuszczowo-aromatycznych — przez wymianę atomu wodorowego na rodnik aminowy NH_2 . Wszystkie aminokwasy, z których składa się białko, są α -aminokwasami; rodnik aminowy jest w nich związany z tym atomem węgla, który sąsiaduje z rodnikiem karboksylowym:



Własności wspólne wszystkich aminokwasów zależą od obecności grupy karboksylowej, nadającej charakter kwasowy, i grupy aminowej, nadającej charakter zasadowy. Odrębne własności poszczególnych aminokwasów zależą od rodzaju reszty organicznej, związanej z układem:

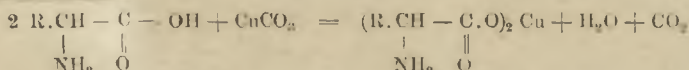


którą oznaczamy we wzorze powyższym ogólnie przez symbol R.

Aminokwasy proste, w których R jest grupą alkilową, są bardzo słabymi kwasami i bardzo słabymi zasadami. Są zatem związkami amfoterycznymi, roztwory ich oddziałują obojętnie, mogą jednak zobojętniać zarówno kwasy jak i zasady; tworzą w ten sposób sole, ulegające w roztworze wodnym hidrolizie. Charakter kwasowy przeważa w aminokwasach prostych nad zasadowym.

Następujące własności aminokwasów wynikają z obecności grupy karboksylowej:

Aminokwasy tworzą z zasadami sole; roztwory soli z silnymi zasadami reagują skutkiem hidrolizy alkalicznie. Szczególnie charakterystyczne własności mają sole miedziowe, otrzymane przez gotowanie obojętnych roztworów aminokwasów z węglanem miedziowym; sole te krystalizują się pięknie, niektóre z nich są trudno rozpuszczalne w wodzie; używamy ich do izolowania i charakteryzowania poszczególnych aminokwasów.



Ilość miedzi rozpuszczonej podczas gotowania węglanu miedziowego z roztworem aminokwasów ściśle obojętnymi, może służyć do określenia ilościowego aminokwasów.

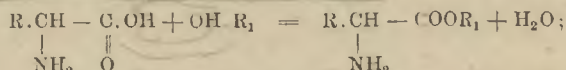
Szczególne własności soli miedziowych aminokwasów polegają na tem, że miedź jest związaną zarazem przez wartościowości główne i przez wartościowości uboczne z aminokwasem. Wartościowości główne (elektrostatyczne) łączą jon miedziowy z jodem kwasowym aminokwasu, wartościowości uboczne łączą miedź trwalej z rodnikami aminowymi^{*)}. Wzór soli miedziowej przedstawia się zatem następująco:



Linie kreskowane oznaczają wartościowości uboczne.

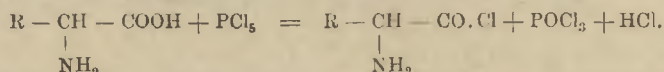
*) Ob. str. 83.

Z aminokwasów można otrzymać wszelkie pochodne kwasów tłuszczowych. Grupa karboksylowa estryfikuje się z alkoholami:

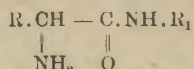


estrom aminokwasów brak charakteru kwaśnego, dlatego silnie występuje charakter zasadowy grupy aminowej; estry aminokwasów są zasadami podobnie mocnymi, jak aminy alifatyczne.

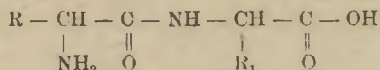
Działanie pięciocchloru fosforowego zastępuje wodorotlen rodnika karboksylowego przez chlor (albo analogicznie przez brom):



Wodorotlen grupy karboksylowej można zastąpić przez grupę aminową, lub przez aminy, działając na takie chlorki amoniakiem albo aminami; otrzymuje się amidy aminokwasów:

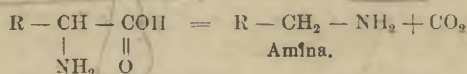


Proste amidy niektórych aminokwasów występują w świecie roślinnym; białka same i niezliczone ich pochodne są złożonymi amidami, w których rolę zarazem i kwasu i reszty zasadowej pełnią aminokwasy. Wzór



nkazuje, że związki takie, sprzężone z kilku aminokwasów (nazywane je dwu-, trój-, wielopeptydami), są również aminokwasami, zawierają bowiem wolne rodniki aminowe i karboksylowe; mogą więc łączyć się ponownie z aminokwasami i tworzyć przez powtórzenie tego procesu bardzo wielkie cząsteczki o podobnym charakterze chemicznym; takimi właśnie są cząsteczki białkowe.

Rodnik karboksylowy może się odszczepić pod wpływem ogrzewania albo działania drobnoustrojów gnilnych, powstaje wtedy amina:

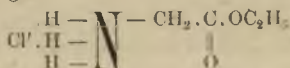


Ta reakcja biochemiczna, rozpowszechniona w przemianach chemicznych świata roślinnego i drobnoustrojów, daje liczne i ważne dla fizjologii i farmakologii aminy.

Obecność grupy aminowej uwarunkowuje następujące własności aminokwasów:

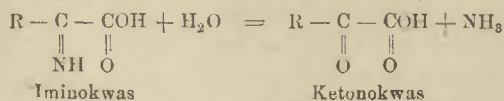
Aminokwasy mają własności bardzo słabych zasad i tworzą z kwasami sole, które w roztworach wodnych są shydrolizowane, oddziaływując kwaśno.

Można wzmocnić własności zasadowe aminokwasów przez zmiany chemiczne takie, które obniżają kwasowość grupy karboksylowej. Sól estru aminokwasowego, np. chlorek estru glikokolowego

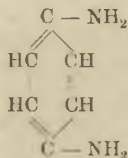


jest solą trwałą, doskonale skryształizowaną. Można jednak spotęgować własności zasadowe przez takie zmiany, które wzmacniają własności zasadorodne

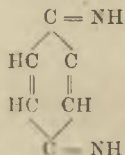
a pod działaniem wody odszczepia się amoniak i powstaje ketonokwas:



Grupy aminowe bardzo trudno od węgla odszczepić; natomiast grupy iminowe odpadają łatwo. Z dwuaminy fenilowej



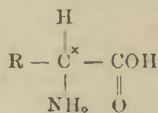
można odszczepić amoniak tylko przez działanie stopionego ługu, natomiast dwuimina chinonowa



odszczepia amoniak i przechodzi w chinon już pod wpływem rozcieńczonego zimnego kwasu. Ustroje zwierzęce i grzyby posługują się dla odszczepienia amoniaku ze związków organicznych łatwiejszą drogą dezaminowania po utlenieniu.

Aminokwasy są związkami krystalicznymi, bezbarwnymi o rozmaitej rozpuszczalności w wodzie; natomiast są nierozpuszczalne w rozczynnikach organicznych, jak eter, benzol, chloroform. W alkoholu czystym są nierozpuszczalne, z wyjątkiem jednej proliny.

Wszystkie α -aminokwasy — z wyjątkiem glikokolu — zawierają węgiel niesymetryczny, związany z czterema różnymi atomami lub rodnikami:



Mogą zatem występować w dwóch formach optycznie czynnych, z których jedna skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego o tyle na prawo, o ile druga na lewo. Mieszaniny czy też luźne związki równych ilości formy prawej i lewej danego aminokwasu tworzą aminokwasy racemiczne: takie nieczynne optycznie mieszaniny otrzymuje się zawsze, jeżeli wykonać syntezę aminokwasów z materiałów optycznie nieczynnych. Kierunek skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego określamy u aminokwasów literą d (dexter, prawy) i l (laevus, lewy); litery te mają tu zupełnie inne znaczenie niż u cukrów, gdyż tam nie oznaczają własności fizycznej, lecz przynależność strukturalną do cukru gronowego prawoskrętnego. d-Alanina oznacza zatem poprostu alaninę skręcającą na prawo płaszczyznę światła spolaryzowanego.

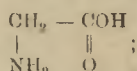
W białku występuje zawsze tylko jedna forma aminokwasu optycznie czynna, więc zawsze tylko d-alanina, l-seryna, l-leucyna. Ustrój umie zużytkować, t. j. przyswoić albo spalić, zawsze tylko ten rodzaj optycznie czynny aminokwasu, który występuje w naturze: formę przeciwną pozostawia nietkniętą, albo wydalą ją. Jeżeli się hoduje drożdże na pożywece, zawierającej mieszaninę d- i l-alaniny, to

d-alanina zniknie, l-alanina pozostanie; królik, nakarmiony taką mieszaniną, wydal całą l-alaninę w moczu. Antypody optyczne aminokwasów, występujących w naturze, są ciałami obcymi dla ustrojów żywych i dla zaczynów przez nie wytwarzanych!

Przez gotowanie optycznie czynnych aminokwasów z zasadami otrzymuje się mieszaninę racemiczną; stąd także hydroliza białka z pomocą ługu potasowego, sodowego lub barytowego prowadzi do racemicznych aminokwasów.

D. Opis aminokwasów.

1. Najprostszym aminokwasem jest glikokol, czyli kwas aminooctowy:



jest to substancja pięknie krystalizująca się, o słodkim smaku, łatwo rozpuszczalna w wodzie, optycznie nieczynna. Braconnot odkrył glikokol w r. 1820 w produktach rozkładu kleju; nazwa pochodzi od γλυκύς (słodki) i κόλλη (klej); później znajdowano wolny glikokol w moczu i we krwi zwierząt i ludzi; w mięśniach zwierząt madżów znajdują się znaczne ilości glikokolu wolnego.

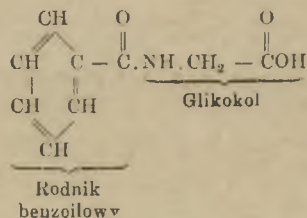
Glikokol związany wchodzi w skład bardzo wielu, lecz nie wszystkich rodzajów białka. Znajdujemy go wiele w białku tkanki łącznej, kolagenie, brak go natomiast zupełnie w tych białkach, które służą jako źródło białka tkankowego młodym rosnącym ustrojom; w kazeinie niema zupełnie glikokolu.

Drobnoustroje gnilne zamieniają glikokol na metylaminę:

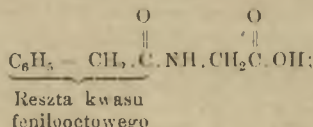


tej samej zapewne reakcji zawdzięcza swoje pochodzenie metylamina, którą znajdujemy w roślinach.

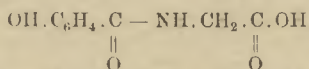
Związek glikokolu z kwasem będzwinowym, benzoiloglikokol czyli kwas hipurowy



jest stałym składnikiem moczu roślinożerców; w ustroju zwierzęcym (osobliwie w nerce) powstaje na skutek wprowadzenia do ustroju kwasu będzwinowego $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ lub takich kwasów aromatycznych, które ulegają w ustroju spalaniu na ten kwas. Podobnie zjawiają się w moczu jako związki z glikokolem inne kwasy aromatyczne, które dalszemu spalaniu już nie ulegają; więc kwas feniloctowy $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$, który podany psu z pokarmem zamienia się na kwas fenaceturowy:



kwas salicylowy $C_6H_4(OH).COOH$, który przechodzi w kwas salicylurowy:



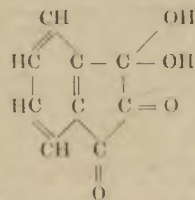
Jeżeli podano królikom wielkie ilości kwasu będzwinowego, to zwierzęta wydalily w moczu wielkie ilości kwasu bipurowego; glikokol nie mógł pochodzić z glikokolu białek spożytych, ani też z zapasów glikokolu, zawartych w tkankach. Stąd wniosek, że ustrój zwierzęcy umie tworzyć glikokol z aminokwasów innych, i to w dowolnych niemal ilościach. Ponieważ ustroje zwierzęce muszą większość innych aminokwasów otrzymać z zewnątrz, gdyż same ich syntetyzować nie umieją, przeto łatwo zrozumieć brak glikokolu w cenniejszych białkach, np. w kazeinie. Ustrój macierzyński, wytwarzający w gruczołach mlecznych kazeinę dla dziecięcego, dlatego nie obciąża glikokolem tego białka, zawierającego wybór aminokwasów najważniejszych dla wzrostu tkanek. ponieważ ustrój dziecięcy w razie potrzeby sam może wytworzyć dosyć glikokolu.

Jako ważną w fizjologii pochodną glikokolu wymienimy kwas glikocholowy, składnik żółci; jest to związek glikokolu z kwasem cholowym. Ważnemi ze względu na rozpoznawanie i izolowanie glikokolu pochodnemi są*):

1. Chlorek estru glikokolowego, który otrzymuje się przez nasycenie chlorowodorem alkoholowego roztworu glikokolu. Jest to sól krystaliczna, nierozpuszczalna w alkoholu; służy do izolowania glikokolu z mieszaniny, otrzymanej przy hydrolizie białka.

2. Sól miedziowa, krystalizująca się w postaci niebieskich igieł, trudno rozpuszczalnych w wodzie.

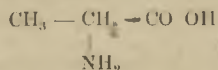
Jeżeli ogrzewać roztwór glikokolu z roztworem wodzianu trójketohydrindenu



to występuje silne niebieskie zabarwienie. Jest to odczyn, który dają wszystkie aminokwasy i wszystkie ich związki, zawierające grupę aminową (odczyn Ruhemanna czyli niuhidrynowy).

Glikokol otrzymano syntetycznie z kwasu chlorooctowego i amoniaku.

3. Od kwasu propionowego wywodzi się alanina czyli kwas α -aminopropionowy:

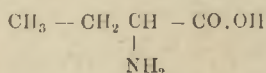


jest to pierwszy z rzędu aminokwas optycznie czynny. Alanina jest krystaliczna, rozpuszczalna w wodzie substancją o słodkim smaku; odkryto ją w produktach hydrolizy jedwabiu, później znaleziono ją we wszystkich zbadanych białkach.

Alanina naturalna jest optycznie czynna, skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego na prawo: jest więc d-alanina. d-Alaninę otrzymano syntetycznie w następujący sposób: z nieczynnego kwasu α -bromopropionowego i amo-

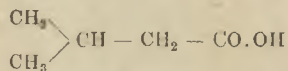
* Odczyny aminokwasów: ob. Parnas, Wskazówki i objaśnienia, Warszawa 1919.

3 4. Od kwasu masłowego wywodzi się kwas $d-\alpha$ aminomasłowy

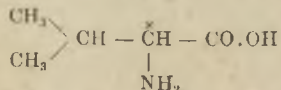


mało dotychczas zbadany i nieczęsto w białkach spotkany; własności jego są podobne własności alaniny.

4 5. Od kwasu izowalerjanowego



wyprowadzamy kwas $d-\alpha$ -aminoizowalerjanowy czyli walinę:

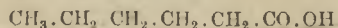


krystaliczny, prawoskrętny aminokwas o słodkogorkim smaku, bardzo rozpowszechniony składnik białka; walina nie występuje jednak w żadnym rodzaju białka w wielkich ilościach.

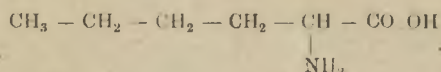
Bardzo ważną grupę aminokwasów stanowią pochodne kwasów kapronowych ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$); aminokwasy te stanowią grupę leucynowa.

Trzy izomery kwasu kapronowego są substancjami macierzystymi aminokwasów:

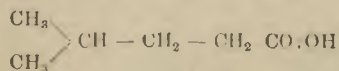
5 6. Kwasowi kapronowemu normalnemu



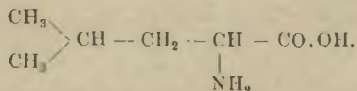
odpowiada 1-norleucyna, aminokwas rzadki, wykryty dotychczas tylko w neurokeratynie, białku tkanki nerwowej:



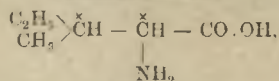
6 7. Z kwasu izobutylooctowego



wywodzi się leucyna, czyli kwas α -aminoizobutylooctowy:

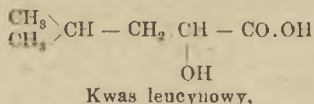


Wreszcie 8. Z kwasu β -metylo- β -etylopropionowego, który sam już jest optycznie czynny, wyprowadza się izoleucyna:

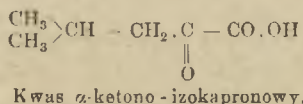


aminokwas zawierający dwa węgle niesymetryczne.

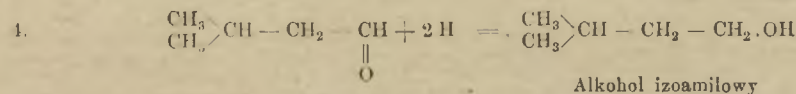
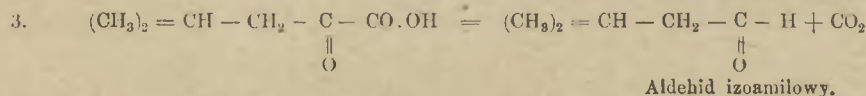
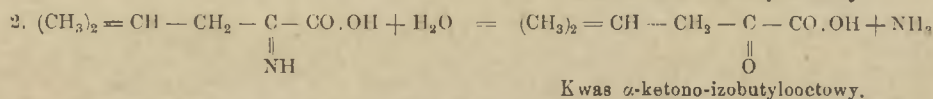
Odszczepienie amoniaku z leucyny pod wpływem drożdży nie jest prosto odszczepieniem hydrolitycznym, lecz pośredniczy w niem utlenienie: pierwszym produktem, powstającym po odszczepieniu z aminokwasu amoniaku, nie jest oksykwas:



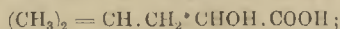
lecz α -ketonokwas



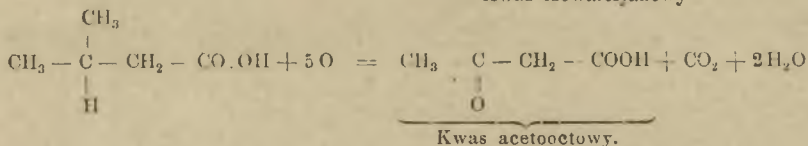
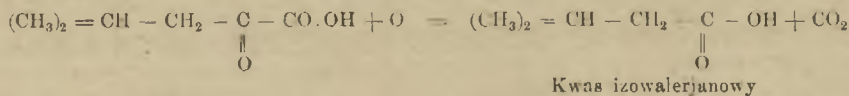
Reakcje, które prowadzą od leucyny do alkoholu izoamiloowego, przedstawiają się w postaci następujących równań:



Kwas keto-izobutylooctowy ulega po części redukcji na kwas oksy-izobutylooctowy czyli leucynowy:



szczególnie pleśnie wywołują powstawanie oksykwasów z aminokwasów, proces ten odgrywa znaczną rolę w procesie dojrzewania sera. Oksykwasy rozkładają się na niższy aldehyd i kwas mrówczany: z leucyny powstaje (pośrednio przez kwas leucynowy) aldehyd izowalerjanowy a z tego kwas izowalerjanowy. Wszystkie aminokwasy ulegają pod działaniem drożdży i grzybków podobnym przemianom: w dalszym ciągu będziemy już tylko pokrótce wspominać o ich przetworach. Droga rozkładu leucyny w ustroju zwierzęcym jest w pierwszych stadiach zupełnie podobna do naszkicowanej przemiany u grzybków: doprowadza do kwasu α -keto-izobutylooctowego, względnie do aldehydu, który nie ulega redukcji, lecz utlenieniu na kwas izowalerjanowy; ten kwas ulega spaleni na kwas acetooctowy:

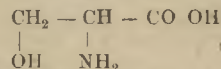


Z α -ketonokwasów ustrój zwierzęcy syntetyzuje aminokwasy; z kwasu α -oksy-izobutyloвого, albo z α -keto-izobutyloвого można otrzymać leucynę, jeżeli dodać tych kwasów wraz z solami amonowymi do krwi, przetwarzanej przez wątrobę.

*

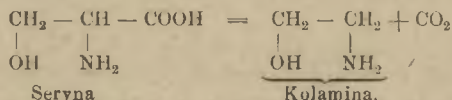
Glikokol, d-alanina, kwas aminomasłowy, d-walina, l-leucyna, d-izoleucyna i d-norleucyna stanowią grupę aminokwasów prostych alifatycznych. Do alifatycznych aminokwasów należą także aminokwasy, wywodzące się od omówionych wyżej przez zastąpienie atomów wodoru przez inne rodniki: przez drugą grupę aminową, grupę karboksylową, wodorotlenową i siarkowodorową.

9. Z alaniny wywodzi się przez zastąpienie w pozycji β atomu wodoru przez wodorotlen seryna:

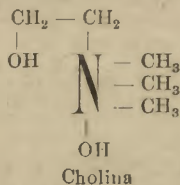


czyli kwas β -oksy- α -aminopropionowy*). Być może, że seryna powstaje przez utlenienie alaniny; utlenienie kwasów tłuszczowych przez wprowadzenie rodnika wodorotlenowego w pozycję β jest reakcją rozpowszechnioną w ustroju zwierzęcym. Nie we wszystkich zbadanych białkach udało się odnaleźć seryny; za ważnym udziałem w przemianie aminokwasów przemawia występowanie l-seryny w pocie ludzkim. l-Serynę można otrzymać przez hydrolizę kleju jedwabnego, stanowiącego warstwę zewnętrzną włókien jedwabiu surowego.

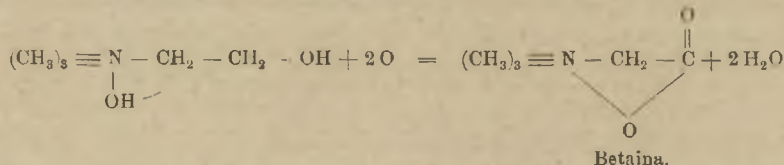
Serynę można uważać za substancję macierzystą ważnych zasad; przez odszczepienie dwutlenku węgla może z niej powstać oksyetylamina, alkohol aminoetylowy, czyli kolamina:



zasada wchodząca w skład związków tłuszczowatych, lecytyny i kefaliny. Od oksyetylaminy pochodzi cholina, czyli wodorotlenek trójmetylo-oksyetylaminy:



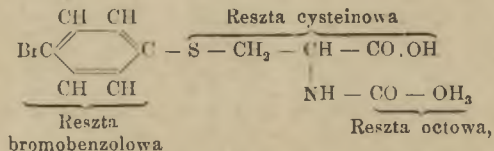
zasada, która występuje w ustroju zwierzęcym w stanie wolnym lub też związana w lecytynie. Przez utlenienie choliny powstaje betaina glikokolowa:



*

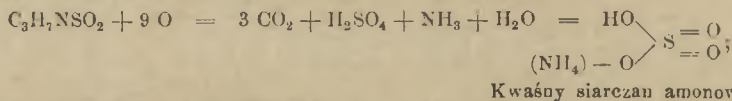
*) Grupę wodorotlenową określamy przez przyjęty ogólnie w słownictwie międzynarodowym potocznie termin „oksy”, a nie „hydroksy”.

Ustrój zwierzęcy posługuje się cysteiną, podobnie jak glikokolem, jeżeli chodzi o zamianę pewnych związków jadowitych na nieszkodliwe, zdadne do wydalenia przez nerki. Jeżeli podać psu bromobenzol, to ukaże się w moczu kwas merkapturowy:



powstały przez zespolenie bromobenzolu z acetylowaną cysteiną.

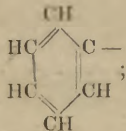
Z obojętnej cysteiny powstaje w ustroju zwierzęcym przez zupełne spalenie kwas siarkowy



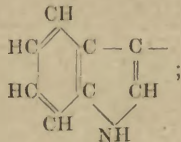
skutkiem tego zwierzę i człowiek wydają mocz kwaśny po spożyciu obojętnej pokarmu białkowego, lub w stanie głodu.

Z alaniny wywodzą się trzy ważne grupy aminokwasów aromatycznych: można je sformułować jako pochodne alaniny, w których wodór przy atomie węgla β zastąpiono przez

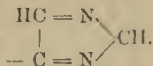
resztę fenilową:



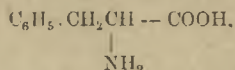
indolową:



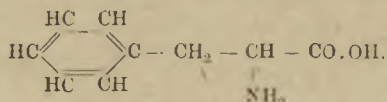
lub imidazolową:



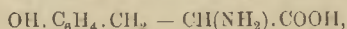
W białkach i w ich produktach rozszczępienia znajdujemy: feniloalaninę, czyli kwas β -fenilo- α -aminopropionowy



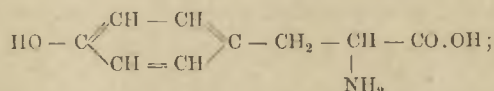
albo



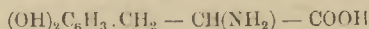
oraz jego pochodne: tyrozyne czyli kwas β -para-oksyfenilo- α -aminopropionowy



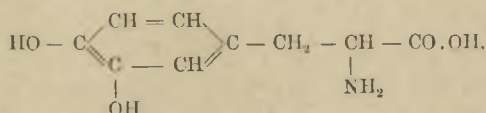
albo



i dwuoksyfeniloalaninę (kwas β -meta-para-dwuoksy- α -aminopropionowy),

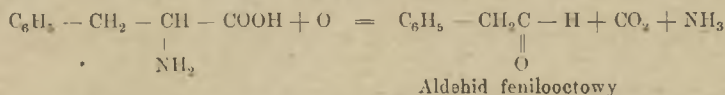


określany także przez krótszą nazwę „dopa“:



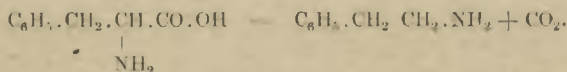
*

10 11. 1-Feniloalanina wchodzi w skład prawie wszystkich związków białkowych; krystalizuje się w postaci białych tabletek, daje trudno rozpuszczalną sól miedziową. Wykazuje się feniloalaninę, ogrzewając ją z kwasem chromowym i siarkowym: powstaje aldehyd feniloctowy



o charakterystycznym zapachu. Przy ogrzewaniu feniloalaniny ze stężonym kwasem azotowym występuje żółte zabarwienie; żółte nitrowane przetwory reakcji dają z ługiem lub amoniakiem zabarwienie pomarańczowo-brunatne. Z reakcją tą spotykamy się u wszystkich aminokwasów aromatycznych i białek zawierających je; nazywamy ją odczynem ksantoproteinowym. Polega na tworzeniu się pochodnych benzolu nitrowanych, zabarwionych żółto.

Feniloalanina ogrzewana powyżej punktu topliwości rozkłada się i daje aminę feniloetylową:



Ta sama reakcja odbywa się pod działaniem drobnoustrojów gnilnych.

Kolejne fizjologiczne feniloalaniny omówimy wraz z kolejnymi tyrozyny, której substancją macierzystą w ustrojach jest prawdopodobnie feniloalanina.

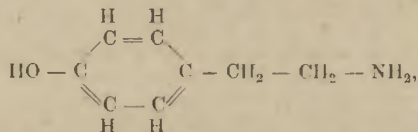
*

11 12. 1-Tyrozyzna jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych aminokwasów; jest dobrze znaną i łatwo do wykrycia, gdyż wszędzie, gdzie się znajduje w stanie wolnym, wykrywa się dzięki swej nierozpuszczalności. Tak np. wydziela się ona w postaci białych krystalicznych mas podczas trawienia białka zapomocą trypsyny, albo podczas gnicia: dawniejsi chemicy i fizjologowie brali ją za siarczan wapniowy*). Tyrozyzna daje szereg charakterystycznych odczynów, związanych z jej charakterem fenolowym: tyrozyzna jest zarazem fenolem i aminokwasem.

*) Ob. Robin et Verdeil, Atlas de chimie anatomique, planche VI, i Claude Bernard, Leçons de physiologie, tom II, 1856, ryc. 28, str. 242.

Tyrozyna daje odczyn ksantoproteinowy narówni z feniloalaniną; prócz tego charakterystyczny odczyn fenolów, czerwone zabarwienie z odczynnikiem Millona, roztworem azotanu i azotynu rtęciowego w kwasie azotowym stężonym. Odczyn ten dają wszelkie fenole, dają go także wszystkie białka, które zawierają tyrozyne.

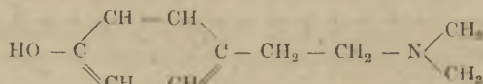
Przemiany tyrozyny w ustrojach są bardzo różnorodne. Drobnoustroje gnilne zamieniają tyrozyne na β -para-oksifyfeniloetylaminy:



tyramina

zwaną także tyraminą, albo krótko „p. ho.” (para-hydroksifyfeniloetylamina); tę samą substancję można otrzymać przez ogrzewanie tyrozyny. Para-oksifyfeniloetylamina jest ważnym dla farmakologii i rozpowszechnionym w przyrodzie związkiem: działa zężajaco na naczynia krwionośne. Wchodzi w skład sporyszu, w którego grzybku powstaje zapewne z tyrozyny podobnie, jak w procesach gnilnych. Główne wydziela ją p-oksifyfeniloetylaminy w t. zw. tylnych gruczołach śliniankowych i ubezwładniają skorupiaki, którymi się żywią, przez wstrzyknięcie tego jadu w stawy ofiary.

W kiełkującym jęczmieniu znaleziono alkaloid hordeninę, która okazała się bliską pochodną tyrozyny, względnie aminy p-oksifyfeniloetylowej: hordenina powstaje z tej aminy przez wprowadzenie do grupy aminowej dwu grup metylowych:

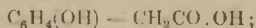


Hordenina.

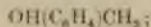
Bliższym jeszcze tyrozyny jest alkaloid surynamina czyli rathanina, identyczna z metylotyrozyną.

W kiszcze człowieka i zwierząt procesy gnilne zamieniają tyrozyne na szereg związków, których ostatecznym przetworem są:

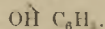
Kwas p-oksifyfeniloctowy:



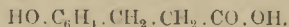
p-Krezol:



Fenol:

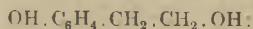


Odbywa się tam zarazem dezaminacja bez utlenienia, polegająca tylko na wymianie grupy aminowej na wodór i prowadząca do kwasu β -p-oksifyfenilopropionowego:



Taką dezamidację umieją przeprowadzić tylko bakterie gnilne.

Pleśnie i grzybki, pośredniczące np. w dojrzewaniu sera, zamieniają tyrozyne na najbliższy niższy alkohol, mianowicie na

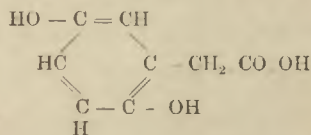


alkohol p-oksifyfeniloetylowy czyli tyrosol. Jest to proces analogiczny do przemiany leucyny na alkohol amilowy.

*

O przemianach tyrozyny w tkankach zwierzęcych będzie mowa obszerniej w innym rozdziale; teraz nadmienimy tylko, że stwierdzono przemianę tyrozyny

(i feniloalaniny) na kwas acetoctowy i — w wypadkach szczególnej choroby przemiany materji, zwanej alkaptonurją — na kwas homogentyzynowy czyli orto-meta-dwuoksyfeniloctowy:



Kwas homogentyzynowy.

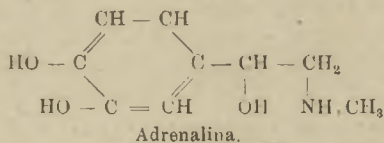
W kwasie homogentyzynowym żadna z dwu grup wodorotlenowych nie stoi w pozycji para do łańcucha bocznego, więc do tej pozycji, którą zajmowała w tyrozyynie. W jednym z rozdziałów tej książki objaśnimy, w jaki sposób odbywa się to przesunięcie (nie wodorotlenów, lecz łańcucha bocznego).

W świecie roślinnym i zwierzęcym są rozpowszechnione fermenta utleniające, zaliczane do klasy oksydaz, utleniające tyrozyinę, albo wielopeptydy, zawierające ją, na ciała ciemno zabarwione; oznaczamy te fermenta jako tyrozynazy. Fermenta takie działają np. na przekrojach jabłek, gruszek lub kartofli, czerniejących na powietrzu. Tyrozynazy występują szczególnie obficie w grzybach: jeżeli do roztworu zawierającego tyrozyinę dodać np. wyciągu z grzyba russula delicata, to na powietrzu rychło wystąpi zabarwienie ciemno-czerwone, następnie czerwono-brunatne, wreszcie czarny osad.

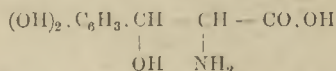
Tyrozynazy są rozpowszechnione i w świecie zwierzęcym, szczególnie u owadów; także powstawanie czarno-brunatnego atramentu, którym niektóre głowonogi mącą wodę w celu uchronienia się przed wrogiem, polega może na działaniu tyrozynaz na zawierające tyrozyinę peptydy; ale wchodzi tu w rachubę jeszcze inny ferment i inne tworzywo, o którym zaraz będzie mowa.

Sprawę powstawania ciemnych barwników (pigmentów) zwierzęcych — np. barwnika czarnych włosów, ciemnej skóry u człowieka — którą uważano za związaną z przemianami tyrozyiny — udało się niedawno wyjaśnić w związku z odkryciem bliskiej pochodnej tyrozyiny, mianowicie β -para-meta-dwuoksyfeniloalaniny czyli „dopy“. Niewiadomo, czy ten aminokwas występuje w białkach, czy też powstaje w przemianie materji przez utlenienie tyrozyiny; odkryto go w kiełkujących nasionach wyki (vicia faba). Swoisty ferment, nazwany „dopa-oksydazą“, znajduje się wyłącznie w nabłonku skóry; działa w zetknięciu z roztworem „dopy“ i z tlenem na ten aminokwas podobnie, jak tyrozynazy na tyrozyinę, i zamienia go na czarno-brunatny barwnik.

Dwuoksyfeniloalanina jest najbliższą — ze znanych nam — substancją macierzystą adrenaliny, ważnej zasady organicznej, którą wydziela rdzeń nadnerczy:



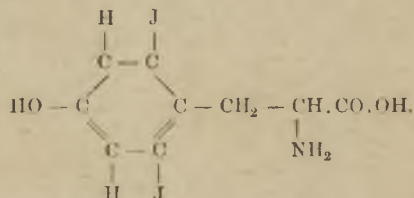
Być może, że adrenalina powstaje bezpośrednio przez odszczepienie dwutlenku węgla i wprowadzenie grupy metylowej z aminokwasu hipotetycznego, który ma się do „dopy“ jak seryna do alaniny i który odpowiada wzorowi:



Hipotetyczna β -m.-p.-dwuoksyfenilo- β oksy-alanina.

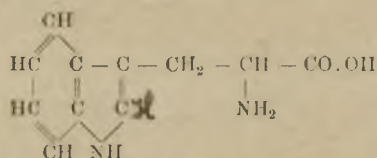
Aminokwasu tego nie zdołano dotychczas wykryć.

Pochodna tyrozyny, w której dwa atomy wodoru są zastąpione przez jod, wchodzi w skład białek, tworzących szkielety koralu i gąbek: jest to dwujodotyrozyna czyli kwas jodogorgonowy:



Podobne związki tyrozyny z jodem wchodzi w skład białka tarczycy i sztucznie jodowanych białek.

13. Od jądra indolowego wywodzi się β -indolilo-alanina czyli **tryptofan** (kwas β -indolilo- α -aminopropionowy)



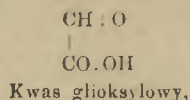
Tryptofan.

Musiel. H. 152

Dzieje odkrycia tego aminokwasu są bardzo ciekawe: śledzono za nim na podstawie licznych odczynów białkowych. Wiedzano, że przy gniciu białka powstaje indol i indygo, że można indol otrzymać przez topienie białka z wodorotlenkiem potasowym (Nencki); stąd przypuszczano pochodne indolowe w białku. Przypisywano tym pochodnym pewne odczyny barwne białka i jego produktów trawienia. Jeżeli poddać białko trawieniu za pomocą trypsyny (fermentu trzustkowego), to szybko zjawi się charakterystyczny odczyn: z wodą chlorową lub bromową występuje czerwono-fioletowe zabarwienie, które wzmacnia się w miarę, jak rozkład białka postępuje. Hopkins i Cole kierowali się tym odczynem i zdołali zizolować w stanie czystym l-tryptofan, aminokwas krystalizujący się w postaci tabletek, trudno rozpuszczalny w wodzie.

Odczyn z wodą bromową okazał się odczynem tryptofanu wolnego! Dlatego występował dopiero wtedy, kiedy działanie trawienne trypsyny odszczepiło tryptofan z cząsteczek białkowych. Inne odczyny tryptofanowe dają zarówno tryptofan wolny jak i jego związki.

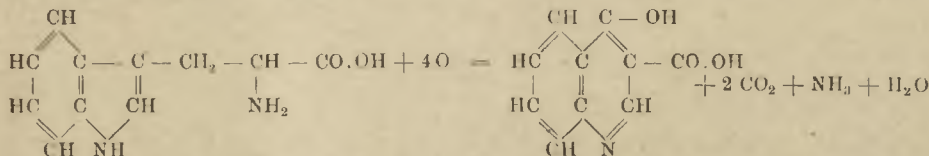
Występuje u nich ogólnie odczyn ksantoproteinowy, oraz odczyn (bardzo charakterystyczny) Adamiakiewicza-Hopkinsa. Odczyn Adamiakiewicza na białko polegał na tem, że białko zmieszane z kwasem octowym, nalane na warstwę kwasu siarczanego stężonego, daje na pograniczu czerwono-fioletowy pierścień; Hopkins i Cole wykazali, że jest to odczyn tryptofanu i że w odczynie tym nie bierze udziału kwas octowy, lecz kwas gliksylowy:



zawarty zwykle w niezupełnie czystych preparatach kwasu octowego. Dziś wykonuje się ten odczyn na białko za pomocą kwasu gliksylowego i kwasu siarczanego stężonego*).

Tryptofan występuje w białku zawsze tylko w drobnych ilościach, najwięcej zawiera go białko mleka. Tryptofan musi być zawarty w białku, które służy jako pokarm dla ustrojów zwierzęcych: zwierzęta karmione białkiem, nie zawierającym tryptofanu, chudną i giną (podobnie działa i brak tyrozyny lub cystyny). W braku lizyny zwierzęta nie rosną, ale można je utrzymać w równowadze.

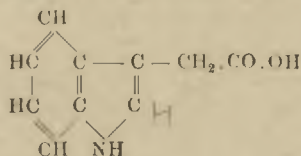
Z tryptofanu podawanego psom powstaje kwas kinurenowy czyli γ -oksy-chinolino- β -karbonowy:



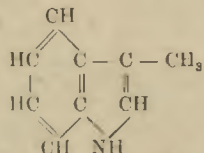
Kwas kinurenowy.

Pierścień indolowy przeszedł tu w układ chinolinowy, czyli pirol w pirydynę. Z układu pirydynowego i układu chinolinowego wywodzi się bardzo wiele alkaloidów roślinnych, a mianowicie z pirydyny: rozpowszechniony kwas nikotynowy, trygonelina, arekaidyna, koniina i pokrewne, nikotyina; z chinoliny: alkaloidy chininowe i strychnina. Na podstawie powyższej reakcji można uważać tryptofan za substancję macierzystą wielu z tych związków.

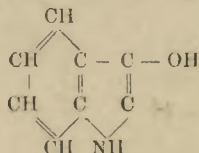
Przypuszczamy, że tryptofan spełnia w ustroju zwierzęcym bardzo ważne funkcje, ale nie znamy jeszcze głównych jego funkcji: znamy tylko niektóre jego koleje, niewątpliwie uboczne. Sprawy gnilne, odbywające się w kiszce, przetwarzają tryptofan podobnie jak tyrozynę: powstaje kwas β -indoloctowy:



β -metyloindol czyli skatol:



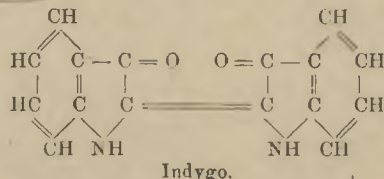
oraz indol. Te trzy substancje znajdują się w kale i nadają mu części swą charakterystyczną woń. Ale indol i skatol ulegają w kiszce wessaniu; wątroba utlenia indol, otrzymany z krwią żyły wrotnej, na indoksył:



*) Piękny i względnie trwały odczyn Voiseneta, występujący jako fiołkowe zabarwienie przy dodaniu w obecności aldehydu mrówczanego mocnego kwasu solnego zadanego azotynem do tryptofanu lub związków zawierających go, może służyć do kolorometrycznego oznaczania tryptofanu w białkach. Ob. Fürth i Nobel, Biochemische Zeitschrift, tom 109, str. 106 (1920).

i łączy indoksył z kwasem siarkowym na ester (kwas indoksylosiarczany), który jako sól sodowa ulega wydaleniu z moczem; część indoksyłu jest w moczu związana z kwasem glukuronowym.

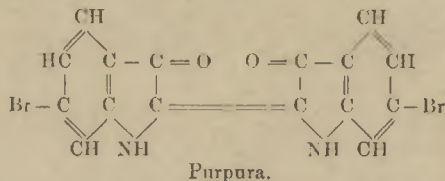
Przez rozszczepienie kwasu indoksylosiarczanego albo indoksyloglukuronowego zapomocą kwasu solnego stężonego i przez następnę utlenienie (zapomocą chlorku żelazowego albo siarczanu miedziowego) otrzymuje się znany barwnik niebieski, indygo:



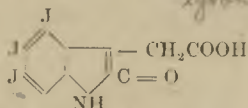
Ten sam barwnik otrzymuje się z indykanu roślinnego, glukozydu złożonego z indoksyłu i glukozy, który występuje w roślinach *Indigofera* oraz w *Isatis tinctoria*.

Betainą tryptofanu jest alkaloid hipaforyna.

14. W białkach znaleziono obok tryptofanu drobne ilości oksytryptofanu; struktura tego aminokwasu nie jest jeszcze wyjaśniona. U niższych zwierząt występują prawdopodobnie pochodne bromowe tryptofanu: przemawia za tem wydzielanie barwnika dwubromoindygowego — purpury starożytnej — przez ślimaki morskie, głównie *Murex brandaris*.

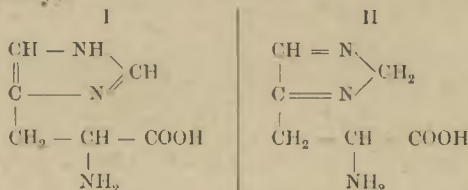


W tarczycy znajduje się ciało, czynne prawdopodobnie jako wydzielina tego gruczołu wkręwnego; jest to ~~tyro~~ ^{tyrosyna} ~~ksyna~~, pochodna trójjodoinolu (Kendall, 1920):



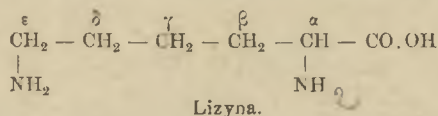
Być może, że użyteczność i niezbędność tryptofanu w ustroju zwierzęcym polega na charakterze surowca, z którego powstaje ~~tyro~~ ^{tyrosyna} ~~ksyna~~.

15. Wspomniano już, że od imidazolu wywodzi się aminokwas zbudowany podobnie jak alanina: jest to histydyna czyli β -imidazoliloalanina (kwas β -imidazolilo- α -aminopropionowy):

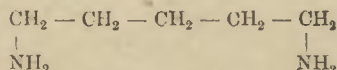


Ponieważ jądro imidazolowe jest zdolnem do przemian tautomerycznych i odpowiada obydwu podanym wyżej wzorom, przeto i histydynę musimy w tem samym znaczeniu uważać za tautomeryczną w myśl wzorów I i II.

№ 17. Związek homologiczny ornityny, **lizyna**, czyli kwas ϵ - α -dwuaminokapronowy (ϵ -amino-norleucyna), jest bardzo rozpowszechnionym, ważnym aminokwasem zasadowym



Drobnoustroje zamieniają lizynę na zasadę „ptomainową“, kadawerynę czyli dwuaminę pięciometylenową.

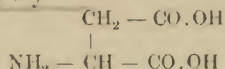


Lizyna należy do tych aminokwasów, których ustrojom zwierzęcym trzeba dostarczyć w pokarmie; białko, nie zawierające lizyny, nie jest pokarmem wystarczającym. Wolna lizyna występuje we krwi chorych na ostry żółty zanik wątroby.

Histydyna, arginina i lizyna stanowią grupę aminokwasów zasadowych, które dają — właśnie skutkiem własności zasadowych — pewne wspólne odczyny (odczyny alkaloidowe). Tak np. tracą się zapomocą kwasu fosforowolframowego *) — w roztworze kwaśnym, podobnie zapomocą kwasu fosfomolibdenowego; z osadu, otrzymanego zapomocą tych odczynników w roztworach przetworów hydrolizy białka, izolowano histydynę, argininę i lizynę. Wtedy, kiedy ich budowa nie była jeszcze znana, określano tę grupę aminokwasów jako „zasady heksonowe“, uwydatniając przez tę nazwę ich skład chemiczny, zawierający sześć atomów węgla.

W dwuaminokwasach przeważa charakter zasadowy nad kwaśnym, a to ma skutek nagromadzenia grup zasadowych w cząsteczce; jeżeli cząsteczka aminokwasu zawiera więcej niż jedną grupę karboksylową, wtedy przeważa charakter kwaśny, związki takie mają własności kwasów. W białku spotykamy dwa kwasy aminodwukarbonowe: kwas asparaginowy czyli aminobursztynowy i kwas glutaminowy czyli α -aminoglutarowy.

№ 18. Kwas asparaginowy



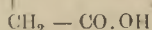
krystalizuje się w postaci tabletek, oddziałuje w roztworach wodnych kwaśno. Wchodzi — jako kwas I asparaginowy — w skład wszystkich białek (z wyjątkiem protaminów, nie należących do białek właściwych).

Wolny kwas asparaginowy znaleziono w kwaśnej ślinie wielkiego ślimaka morskiego (Tritonium nodosum). Niektóre inne ślimaki morskie zaprawiają ślinę, służącą do celów obronnych, kwasem siarczanym (np. Dolium galea): tritonium posługuje się do tego samego celu bardziej stężonym roztworem słabszego aminokwasu kwaśnego.

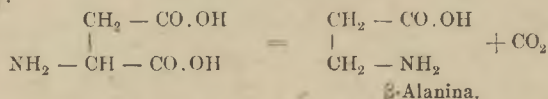
*) Kwas fosforowolframowy jest odczynnikiem bardzo często w chemii fizjologicznej stosowanym. Otrzymuje się go przez ogrzewanie kwasu fosforowego lub jego soli z kwasem wolframowym $\text{W}_6(\text{OH})_{14}$; nie jest on bynajmniej związkiem jednolitym, lecz mieszaniną kwasów fosforowolframowych, w których stosunek fosforu do wolframu wynosi od 1:6 do 1:12. Zwykle używamy kwasu fosforowolframowego, w którym P:W = 1:12. Kwas fosforowolframowy jest wysokocząsteczkowym, koloidalnym związkiem; z amoniakiem i licznymi zasadami organicznymi daje nierozpuszczalne związki, wypadające z zakwaszonych zapomocą HCl lub H_2SO_4 roztworów. Takie „fosforowolframiany“ służą do izolowania zasad organicznych; rozkładamy je następnie zapomocą łągu barytowego, który tworzy z kwasem fosforowolframowym nierozpuszczalną sól, i otrzymujemy zasady wolne.

O kolejach kwasu asparaginowego w ustroju zwierzęcym wiemy tyle, że może ulegać przemianie na cukier gronowy. W procesach gnilnych przechodzi w

kwas hursztynowy: $\text{CH}_2 - \text{CO.OH}$

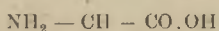
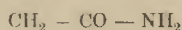


i w β -alaninę:



W wyciągu mięsnym znaleziono zasadowy związek, karnozyne, która jest dwupeptydem, złożonym z histydyny i z β -alaniny!

W przemianie materji roślinnej kwas asparaginowy odgrywa doniosłą rolę. Asparagina, czyli amid kwasu asparaginowego



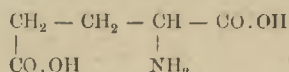
jest bardzo rozpowszechnioną w roślinach substancją; w kiełkujących nasionach łubinu stanowi do 25% suchej substancji, poza tem występuje w pędach, w liściach i w korzeniach rośliny. Z materiału roślinnego otrzymuje się asparaginę w wielkich przezroczystych przymatach hemiedrycznych układu rombowego; roztwory skręcają na lewo, oddziałują słabo kwaśno, smak mają mdły; przez zmydlenie powstaje z asparaginy kwas l-asparaginowy i amoniak.

Ale nie tylko asparaginę lewoskrętną otrzymuje się ze soku, wyciśniętego np. z kiełkującej soczewicy; obok niej występują kryształy hemiedryczne prawe, które można wybrać z mieszaniny kryształów: są to kryształy asparaginy prawoskrętnej. Asparagina należy do nielicznych ciał optycznie czynnych, z których mieszanin, zawierających równe ilości antypodów optycznych, nie krystalizuje ciało racemiczne, lecz obydwa antypody w osobnych, symetrycznych kryształach. Asparagina prawoskrętna ma smak słodki; tak uwydatnia się różnica w działaniu fizjologicznem substancji stereoisometrycznych! Pasteur tłumaczył różnicę przez to, że składniki optycznie czynne, na których reakcjach chemicznych polegają procesy smakowe w kubkach smakowych, tworzą w reakcji z asparaginą lewą i prawą produkta różne i że działaniem tych różnych związków jest smak raz mdły, raz słodki.

Nie wiemy dokładnie, skąd się bierze asparagina w tkankach roślinnych; nie ulega jednak wątpliwości, że nie pochodzi (np. w etiolowanych kiełkach) z kwasu asparaginowego, zawartego w białku nasienia; powstaje raczej z innych aminokwasów, podobnie jak w ustroju zwierzęcym powstaje glikokol.

Kwas asparaginowy tworzy jasno-niebieską, trudno rozpuszczalną w wodzie sól miedziową; sól ta krystalizuje się w postaci bardzo długich igieł, podobnych do włóków.

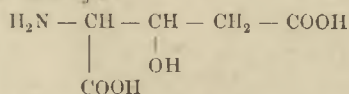
19. Kwas glutaminowy, czyli α -aminoglutaryny



daje się łatwo wydzielić z mieszaniny aminokwasów, otrzymanej przy hidrolizie białka; jeżeli roztwór, zawierający kwas glutaminowy, nasycić chlorowodem, to osadzi się trudno rozpuszczalna sól chlorowodorowa kwasu glutaminowego.

Kwas d-glutaminowy znajduje się we wszystkich białkach, a w niektórych białkach roślinnych w ilościach ogromnych, dochodzących do 47%: jest to najbardziej rozpowszechniony w przyrodzie aminokwas.

1920. Ostatnią zdobyczą chemji białek jest odkrycie kwasu β-oksy-glutaminowego; Dakin znalazł ten kwas w kazeinie; stanowi on około 10% tego ważnego białka. Aczkolwiek ten nowy aminokwas jest mało zbadany, to jednak na podstawie samego występowania w kazeinie przypuszczamy, że należy mu przypisać doniosłą rolę w przemianie materji.



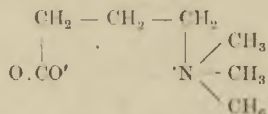
Kwas β-oksylutaminowy.

W ustroju zwierzęcym kwas glutaminowy zamienia się na cukier gronowy; drobnoustroje gnilne przetwarzają kwas glutaminowy bądź przez odszczepienie CO₂ na kwas γ-aminomasłowy



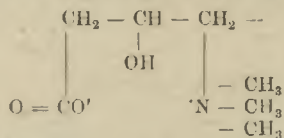
bądź też na kwas masłowy. Kwas glutaminowy, dodany do fermentującego cukru, zamienia się na kwas bursztynowy.

Betainę, odpowiadającą kwasowi γ-aminomasłowemu, znaleziono w zgniłym mięsie i w moczu psów zatrutych fosforem:



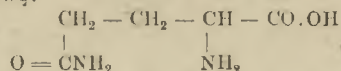
Betaina kwasu γ-trójmetylamino-masłowego

Związkiem o podobnej budowie, w którym wodór w pozycji β zastąpiony jest przez wodorotlen, jest karnityna, składnik wyciągu mięsnego.



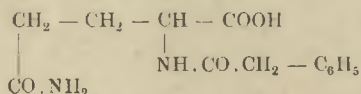
Karnitynę można uważać za pochodną kwasu β-oksylutaminowego.

Glutamina, czyli amid kwasu glutaminowego, któremu przypisujemy analogiczną do asparaginy budowę:



jest podobnie jak asparagina rozpowszechniony w świecie roślinnym i ma prawdopodobnie podobne funkcje.

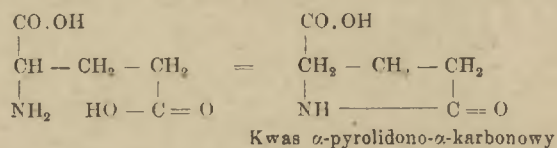
Niedawno wykryto w moczu ludzkim, wydzielonym po spożyciu kwasu feniloctowego, substancję nową, którą hydroliza zamienia na kwas glutaminowy, kwas feniloctowy i amoniak: jest to feniloacetylglutamina:



Feniloacetylglutamina.

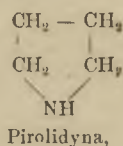
Takie zjawianie się pochodnej glutaminowej wskazuje, że glutamina odgrywa w przemianie pośredniej ustroju ludzkiego rolę niepoślednią*).

Jeżeli ogrzewać kwas glutaminowy powyżej punktu topliwości, to grupa karbonylowa reaguje z bliską sobie w przestrzeni grupą aminową: odszczepia się woda i tworzy się laktam glutaminowy, czyli kwas α -pyrolidono- α -karbonowy:

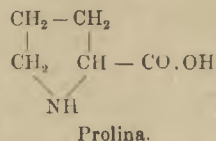


jest to związek bliski dwóch substancyj, które narówni z aminokwasami wchodzi w skład białka i są zwykle zaliczone do aminokwasów: proliny i oksyproliny.

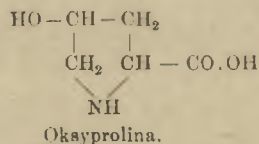
20 21. Prolina jest pochodną pirolidyny



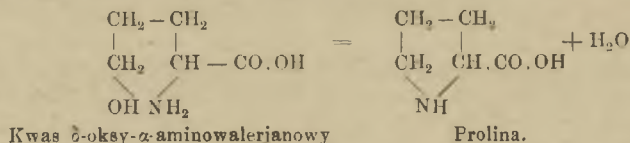
mianowicie kwasem α -karbonowym pirolidyny:



Jest to słodki, rozpuszczalny aminokwas, bardzo rozpowszechniony w białkach; obok niego występuje (22) β -oksyprolina:



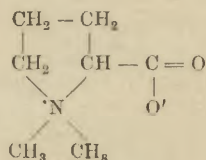
Nie wiemy, czy związki te powstają z kwasu glutaminowego przez redukcję grupy karbonylowej w kwasie pyrolidonokarbonowym, czy też z ornityny albo odpowiadającego jej budową kwasu δ -oksy- α -aminowalerjanowego drogą wewnętrznej kondensacji:



Proliny i oksyproliny nie potrzeba dostarczać ustrojom zwierzęcym w pokarmie: widocznie mogą powstać z innego materiału.

*) Także inne substancje, które w ustroju zamieniają się na kwas feniloctowy, wywołują powstawanie feniloacetylglutaminy. Ustrój ludzki kombinuje kwas feniloctowy szczególnie z glutaminą, natomiast ustrój psi z glikokolem.

Alkaloid stachydryna jest dwumetylobetainą proliny, betonicyna jest betainą oksyproliny.



Rozpatrzyliśmy wszystkie aminokwasy, które wchodzi w skład białek, a przynajmniej wszystkie, które dotychczas stwierdzono. Zastanowimy się później nad tem, czy mamy prawo przypuszczać, że większość najważniejszych aminokwasów jest znana. Niejednokrotnie spotykane w przyrodzie żywej substancje, które przez analogię musimy uważać za pochodne aminokwasów, każą przypuszczać, że istnieją aminokwasy, których dotychczas nie zdołano wyodrębnić.

Należy jeszcze wspomnieć o dwóch związkach, które wchodzi w skład białka: jednym z nich jest amoniak, drugim glukozamina. Budowę i własności glukozaminy omówimy w rozdziale o węglowodanach.

*

Ażebymy określić aminokwasy, wchodzące w skład białka danego, poddaje się białko hydrolizie (nawodnieniu) przez ogrzewanie z roztworem mocnego kwasu, np. 38% kwasu solnego, albo 25% kwasu siarczanego; niektórzy badacze posługiwali się kwasem fluorowodorowym, który w mniejszym stopniu niszczy aminokwasy, lecz jest niedogodnym ze względu na to, że nadźera naczynia szklanne. Produkta hydrolizy tworzą płyn ciemno-brunatny, jeżeli zastosowano HCl albo H₂SO₄; przez rozkład części aminokwasów powstały złożone ciemne związki, określane jako związki „huminowe” albo „melainy” (od humus, t. zn. gleba i od μέλας, t. zn. czarny).

Poszczególne produkty hydrolizy izoluje się w rozmaity sposób. Główną masę kwasu glutaminowego można otrzymać z zagęszczonego roztworu jako sól chlorowodorową po nasyceniu chlorowodorem; po zubożeniu nadmiaru kwasu aż do oddziaływania słabo kwaśnego wypada cystyna i tyrozyna. Lizynę, histydynę i argininę strącamy z kwaśnego roztworu zapomocą kwasu fosforowolframego i izolujemy z osadu, rozkładając go zapomocą ługu barytowego. Inne aminokwasy izoluje się zapomocą „metody estrowej”; zagęszczony w próżni roztwór aminokwasów rozpuszcza się w alkoholu, nasycę chlorowodorem i zamienia przez to aminokwasy na estry; następnie zagęszcza się ponownie w próżni i ochładza w lodzie: sól chlorowodorowa estru glikokolowego krystalizuje się wtedy i można ją izolować.

Zagęszczamy mieszaninę estrów jak najdalej w próżni, do otrzymanego gęstego syropu dodajemy eteru, chłodzimy i rozkładamy sole chlorowodorowe estrów zapomocą węglaan potasowego i ługu sodowego. Wolne estry aminokwasowe rozpuszczają się w eterze, warstwę eterową oddzielamy od wodnej, odpędzamy eter a pozostałość destylujemy w próżni. Zwykle oddzielamy cztery frakcje płynu przekroplonego:

Frakcja I, destyluje się pod ciśnieniem 12 mm Hg z kąpeli ogrzanej do 60°, zawiera ester alaniny;

frakcja II, pod tem samym ciśnieniem z kąpeli do 100° ogrzanej, i

frakcja III, destyluje się z kąpeli ogrzanej do 100° przy ciśnieniu od 0.1 do 0.5 mm Hg, zawierają resztę alaniny, estry walinowy, leucynowy i izoleucynowy; wreszcie

frakcja IV przechodzi pod ciśnieniem 0.1 do 0.5 mm Hg w temperaturze kąpieli do 160° i zawiera estry seryny i feniloalaniny. Poszczególne frakcje zmydlały i izolujemy aminokwasy na podstawie różnej rozpuszczalności, względnie rozpuszczalności soli. Prolinę, której ester towarzyszy innym estrictom, izoluje się w ten sposób, że zmydla się estry przez gotowanie z wodą, odparowuje aminokwasy do sucha, poczem wyciąga prolinę zapomocą alkoholu absolutnego, w którym jest — w przeciwieństwie do innych aminokwasów — rozpuszczalna.

Nie można izolować tryptofanu z produktów hidrolizy kwaśnej, gdyż rozkłada się pod wpływem gotowania z kwasem. Otrzymano ten aminokwas z białka (kazeiny), strawionego zapomocą trypsyny; strącono go zapomocą siarczanu rtęciowego, związek tej soli z tryptofanem rozłożono siarkowodorem.

Metoda, którą nakreślono tu w głównych zarysach, nie jest oczywiście metodą analityczną o ścisłości podobnej do tych, które chemik zwykł stosować. Jeżeli rozkładamy białko na aminokwasy, to suma otrzymanych aminokwasów wynosi najczęściej mniej niż 65% wagi białka. Na podstawie takich braków wyrażano wątpliwości: czy znajomość składników białka, osiągnięta na drodze badania produktów hidrolizy, jest istotnie daleko posuniętą lub zupełną? W ostatnich latach izolowano nowe aminokwasy: więc kwas aminomasłowy, norleucynę i oksyglutaminowy; ze śladami innych aminokwasów, np. t. zw. trójoksydzuaminodekanowego, spotykano się, ale nie zdołano ich istnienia ustalić; za istnieniem pewnych aminokwasów, np. tiohistydyny, przemawiają wywodzące się od nich alkaloidy. Nie możemy przeto twierdzić, że znamy cały poczet aminokwasów, które wchodzą w skład białka; ale musimy raczej przypisać brakom metody wielkie braki stwierdzone przy rozkładaniu większości białek. Jeżeli próbujemy rozłożyć mieszaninę, złożoną syntetycznie ze znanych aminokwasów, zapomocą metody skombinowanej tak, jak ją powyżej naszkicowano, to otrzymamy także niewiele więcej niż 65% wagi pierwotnej; tracimy częsć skutkiem utworzenia się wspomnianych już związków „huminiowych“, zwłaszcza w obecności węglowodanów i związków siarkowych.

Postęp w sztuce rozkładania białka stanowi metoda nowa, wprowadzona w r. 1918 przez Dakina. Białko strawione zapomocą trypsyny (trzustki) daje mieszaninę aminokwasów i niskich peptydów; tę mieszaninę zobojętnia się ściśle tak, że jedynie jedno aminokwasy znajdują się w stanie wolnym, niezdysojowanym. Wyciągając te mieszaninę z pomocą alkoholu butylowego, otrzymuje się wyciąg alkoholowy, zawierający jednoaminokwasy i bezwodniki peptydów, i pozostałość, zawierającą dwuaminokwasy i aminokwasy kwaśne. Z tej pozostałej mieszaniny można wydzielić dwuaminokwasy przez strącenie ich kwasem fosforowolframowym; pozostają tylko aminokwasy kwaśne. Z pomocą tej nowej metody Dakin odkrył nowy aminokwas kwaśny, a mianowicie kwas 3-oksyglutaminowy. Z mieszaniny jednoaminokwasów można wydzielić prolinę, rozpuszczając ją w alkoholu etylowym — inne aminokwasy tej frakcji są w tym alkoholu nierozpuszczalne.

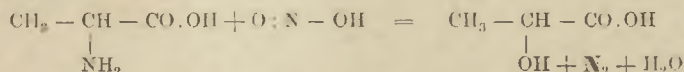
Jeżeli mamy za zadanie określić nie poszczególne aminokwasy, lecz całkowitą ilość aminokwasów, zawartą w stanie wolnym w danej mieszaninie, np. po hidrolizie białka, to ograniczamy się najczęściej do określenia ilości grup aminowych — NH₂. Do tego celu służą dwie metody:

1. Metoda Sørensen'a czyli formolowa; zasadę jej podaliśmy wyżej. Do obojętnego roztworu badanych związków dodaje się obojętnej formaliny i fenolftaleinu jako wskaźnika; reakcja obojętna zamienia się na kwaśną. Mianujemy zapomocą ługu $2\frac{1}{10}$ normalnego powstałe wartościowości kwasowe; ilości ich odpowiada ilość grup α -aminowych.

Należy pamiętać o tem, że sole amoniaku lub innych zasad pierwszorzędowych reagują tu tak samo jak aminokwasy i że trzeba je oddzielić lub osobno określić.

2. Metoda azotometryczna (van Slyke'a).

Działając na roztwór aminokwasów w stężonym kwasie octowym zapomocą azotynu sodowego, zamieniamy aminokwasy (oraz inne zasady pierwszorzędowe) na oksykwasy, np.



Azot, wydzielony wraz z wielkimi ilościami tlenu azotowego (N_2O_4), wprowadza się do pipety gazowej, napełnionej roztworem KMnO_4 w ługu, który pochłania tlenki azotu; pozostały azot przeprowadzamy do rurki mierniczej i odczytujemy jego objętość. Połowa otrzymanego azotu pochodzi z grup aminowych.

Metoda formułowa i azotometryczna oddały nader cenne usługi przy określaniu ilościometrami aminokwasów i przy określaniu wolnych grup aminowych w peptydach i w białkach.

E. Budowa chemiczna białka.

Białko jest zatem związkiem bardzo złożonym, zbudowanym z aminokwasów w taki sposób, że przez nawodnienie może się rozpaść. Twierdzimy, że jest cząsteczką bardzo złożoną: wynika to już choćby stąd, że w skład jej wchodzi co najmniej 20 rodzajów aminokwasów, więc wraz z amoniakiem co najmniej 23 cząsteczek. Daje to ciężar cząsteczkowy, wynoszący co najmniej 2000: przekonamy się, że jest znacznie wyższy. Bo jeżeli np. globina (część białkowa czerwonego barwnika krwi) zawiera 1·3% tyrozyny, to ciężar cząsteczkowy globiny (x) musi stać w tym samym co najmniej stosunku do ciężaru cząsteczkowego tyrozyny (152), jak 100 do 1·3. Zatem:

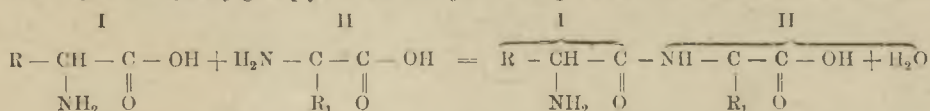
$$x : 152 = 100 : 1\cdot3$$

$$x = \frac{152 \cdot 100}{1\cdot3} = 11700,$$

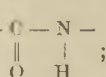
albo wielokrotną tej wartości: cząsteczka globiny nie może zawierać mniej niż cząsteczkę tyrozyny, może jej natomiast zawierać więcej (kilka cząsteczek). Gdybyśmy obliczyli ciężar cząsteczkowy globiny na podstawie zawartej w niej cystyny (0·31%), to doszlibyśmy nawet do wartości, wynoszącej około 68000! Ale takie obliczenia tracą na pewności, bo nie wiemy, czy cystyna nie jest składnikiem zanieczyszczeń globiny.

Mamy więc do czynienia z budowlami wielkimi; w skład cząsteczki białka wchodzi przeszło sto cząsteczek aminokwasów. W jaki sposób cząsteczki te są spojone?

Wspomniano już o peptydach — dwu-, trój- ... i t. d. wielopeptydach. Są to związki zbudowane jak amidy kwasów, ale amidy odrębnego rodzaju: kwasem jest w nich mocą swej grupy karboksylowej cząsteczka aminokwasu, aminą — mocą swej grupy aminowej — druga cząsteczka aminokwasu:

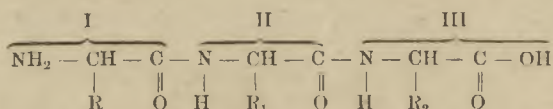


Z grupy aminowej w aminokwasie II powstała grupa iminowa — NH —, zespolona z karbonilem $\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ z rodnika karboksylowego aminokwasu I. Obydwie cząsteczki są spojone przez grupę:



wiązanie takie będziemy w dalszym ciągu określać jako wiązanie peptydowe.

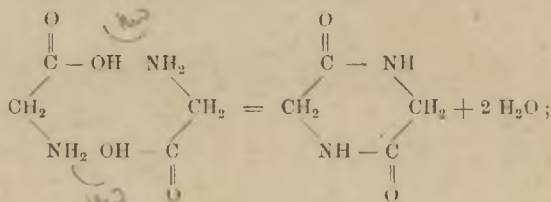
Ale rodnik aminowy aminokwasu I pozostał w dwupeptydzie I—II niezmienny i tak samo niezmienny pozostał rodnik karboksylowy aminokwasu II. Stąd wynika znowu, że dwupeptyd ma własności aminokwasu, gdyż zawiera obydwa charakterystyczne dla aminokwasu rodniki: ma charakter zarazem kwasu i zasady, związek amfoteryczny i daje wszelkie reakcje aminokwasów; z nowymi cząsteczkami aminokwasów może się łączyć podobnie, jak połączyły się tworzące go aminokwasy; powstaje trójpeptyd:



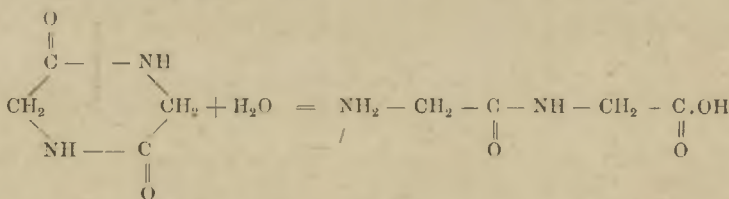
Z trójpeptydu i nowego aminokwasu powstać może czwórpeptyd, z dwóch trójpeptydów sześciopeptyd i t. d.: mogą powstać olbrzymie cząsteczki, w których skład wchodzi setki aminokwasów.

F. Hofmeister pierwszy wypowiedział i uzasadnił myśl, że cząsteczki białka tworzą liczne aminokwasy, spójone przez wiązania peptydowe; myśl tę podjął i uzasadnił na szerokiej podstawie doświadczalnej E. Fischer i jego szkoła. Z nakładem ogromnej pracy i umiejętności chemicznej syntetyzowano różnorodne peptydy; wyniki syntez, wielepeptydy, złożone co najwyżej z 18 cząsteczek aminokwasów, są jeszcze bardzo odległe od rodzimego białka, ale mają własności bardzo zbliżone do własności produktów pośrednich rozkładu białka; w niektórych przypadkach peptydy syntetyczne okazały się identycznymi z peptydami, otrzymanymi ze strawionego białka rodzimego.

Już dawniej znano kilka peptydów glikokolowych, otrzymanych raczej przypadkiem. Przy zmydłaniu estru glikokolowego zapomocą ługu otrzymuje się bezwodnik glikokolowy:



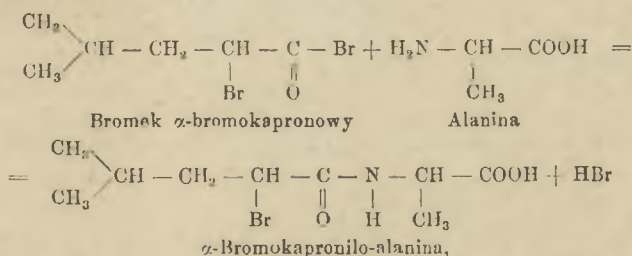
przez ostrożne zmydlenie zapomocą kwasu można pierścień bezwodnika otworzyć i otrzymać podług równania:



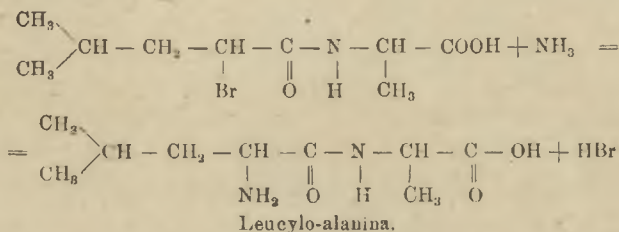
dwupeptyd glikokolowy, czyli glicylo-glicynę*). Do planowych studjów nad peptydami służyła Fischerowi inna metoda: na aminokwas działano bromkiem kwasu

*) Nazwa glicyna jest synonimem glikokolu, a glicyl uznawa resztę glikokolową $\text{CH}_2 - \text{C} -$, podobnie jak acetyl resztę kwasu octowego $\text{CH}_3 - \text{C} -$

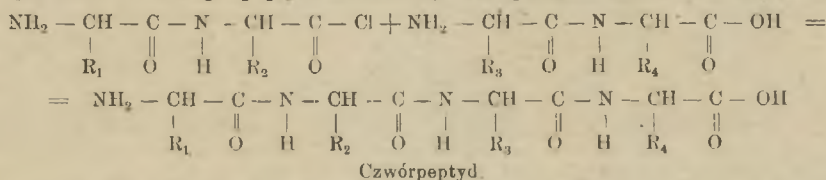
α -bromotłuszczowego, np. na alaninę bromkiem kwasu α -bromoizokapronowego, otrzymując α -bromoizokaproniloalaninę:



w której przez działanie amoniaku można zastąpić brom przez grupę aminową i otrzymać leucylo-alaninę:



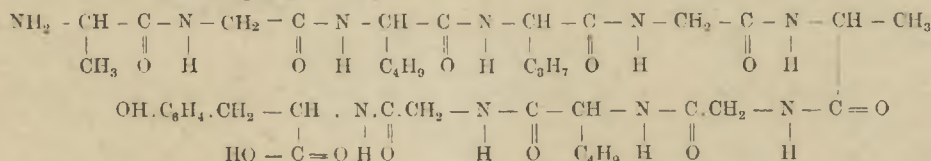
Z grupami aminowymi wielopeptydów można wiązać nowe cząsteczki kwasów α -bromo- lub α -chlorotłuszczowych i w otrzymanych tak związkach zastąpić α -chlorowce przez NH_2 ; można też wodorotlen karboksylu w wielopeptydzie zastąpić przez chlor (działając pięciochlorkiem fosforowym) i otrzymany chlorek peptydu sprząć z grupą aminową innego peptydu; schematycznie przedstawia taką reakcję równanie:



Z pomiędzy przeszło stu wielopeptydów, które E. Fischer i E. Abderhalden otrzymali drogą syntezy, wymienimy

- | | |
|------------------------------------|--|
| 1. glicylo-glicynę, | 7. asparagilo-dwuglicynę, |
| 2. glicylo-alaninę, | 8. lizylo-glicynę, |
| 3. alanilo-glicynę, | 9. alanilo-glicylo-leucylo-walilo-glicylo- |
| 4. alanilo-alaninę, | alanilo-glicylo-leucylo-glicylo- |
| 5. alanino-leucynę, | tyrozynę. |
| 6. glicylo-alanilo-serylo-leucylo- | |
| tyrozynę, | |

Wzór np. dekapeptydu 9. jest:

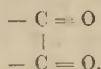


W skład syntetycznych peptydów weszły wszystkie aminokwasy, występujące w białkach; a kiedy zastosowano do syntezy aminokwasy optycznie czynne i chlorki optycznie czynnych kwasów α -bromotłuszczowych, wtedy otrzymano także peptydy optycznie czynne, złożone z naturalnych aminokwasów, a także z ich antypodów.

Ale dlaczego przypisujemy właśnie białku wiązania wielopeptydowe? Czy niepodobna wyobrazić sobie innych wiązań, zespajających aminokwasy w wielkie kompleksa? Nie może takim wiązaniem być sól między grupami karboksylowymi a aminowymi: takie sole rozpadałyby się już pod działaniem słabego kwasu. Nie może też być mowy o wiązaniach między grupami aminowymi



i karboksylowymi



Przedewszystkiem wiązanie — NH — NH — nie daje się rozłożyć przez nawodnienie w kwaśnym roztworze; rodniki karboksylowe zatraciłyby charakter kwaśny przez związanie bezwodnikowe, grupy dwuaminowe nie zatraciłyby zasadowego i białka lub peptydy, utworzone z obojętno-amfoterycznych aminokwasów, miałyby charakter zasadowy: w rzeczywistości są ściśle amfoteryczne, a charakter bardziej kwaśny lub bardziej zasadowy zależy wyłącznie od tego, czy w danym białku przeważają dwuaminokwasy, czy też aminokwasy dwuzasadowe. Co najważniejsza: wielka ilość syntetycznych peptydów, złożonych z naturalnych, optycznie czynnych aminokwasów, daje się rozłożyć przez działanie zaczynów trawiennych, jak trypsyny i erepsyny; ale na żadną inną klasę ciał fermenta te nie działają nawadniająco.

Najpoważniejszy dowód na istnienie w białku wiązań peptydowych przeprowadzili Levene, Fischer i Abderhalden, wykazując znane peptydy syntetyczne w produktach rozkładu hidrolitycznego białka, otrzymanych bądźto pod działaniem kwasu, bądź też trawienia.

Izolowano dwupeptydy i wykazano ich tożsamość ze znanymi, syntetycznymi; tak więc

- | | | |
|------------------------|--|-------------------------------|
| 1. glicylo-d-alaninę, | | 6. d-alanilo-l-leucynę, |
| 2. glicylo-l-tyrozynę, | | 7. l-leucylo-d-alaninę, |
| 3. glicylo-l-leucynę, | | 8. l-prolilo-l-feniloalaninę, |
| 4. glicylo-l-walinę, | | 9. glicylo-feniloalaninę, |
| 5. glicylo-l-prolinę, | | |

Izolowano także znane trójpeptydy i tetrapeptyd, którego budowę zdołano dokładnie określić; była nim

Glicylo-d-alanilo-glicylo-tyrozyna.

Nie podajemy tu sposobów, które służyły do określenia budowy trój- i czwórpeptydów; czytelników, którzy pragną się o tej sprawie poinformować, odsyłam do podręcznika Abderhaldena (str. 359—366).

Stwierdzenie, że białko nawodnione rozpała się na peptydy, zanim rozpadnie się zupełnie na aminokwasy, można uważać za dowód istnienia w białku wiązań peptydowych. Peptydy mają pozatem wiele właściwości wspólnych z białkami i z peptonami, powstałymi przez rozkład białek.

Już u niektórych trójpeptydów, a ogólnie u wyższych, pojawia się odczyn, wspólny wszystkim białkom i większości peptonów, a nieistniejący u aminokwasów; jest to odczyn biuretowy. Nazwa tego odczynu pochodzi od substancji biuretu*), powstającej przy ogrzewaniu mocznika:



Jeżeli do biuretu dodać ługu i niewiele siarczanu miedziowego, to płyn przybierze czerwony lub ametystowy kolor: odczyn ten jest charakterystyczny dla związków, w których wiązanie — CO — NH — kilkakrotnie się powtarza. Odczyn biuretowy można uważać za odczyn wiązań peptydowych; za istnieniem wiązań peptydowych w białku przemawia poważnie i to, że odczyn biuretowy jest ogólnym odczynem białka i większych fragmentów jego cząsteczki, odszczepionych przy trawieniu.

Podobnie jak białka, tak i wielopeptydy dają odczyny charakterystyczne dla tych aminokwasów, z których się składają; jeżeli zawierają aminokwasy zasadowe, to dają się strącać kwasem fosforowolframowym; jeżeli zawierają tyrozynę, to dają odczyn czerwony z odczynnikiem Millona. Jeżeli peptyd zawiera tryptofan, to odczyn Adamkiewicza-Hopkinsa wypadnie dodatnio; natomiast odczyn z wodą bromową, charakterystyczny tylko dla tryptofanu wolnego, wypadła ujemnie u peptydów tryptofanowych. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że odczyn takie, jak odczyn z odczynnikiem Millona, odczyn na cystynę, odczyn ksantoproteinowy, odczyn Adamkiewicza-Hopkinsa wykonuje się zarówno z białkiem jak z peptydami w obecności kwasów silnych lub ługów, więc w warunkach, w których skutkiem hidrolizy odszczepiają się aminokwasy.

Wspomnieliśmy, że fermenta, rozkładające białko na peptony i na aminokwasy, mianowicie trypsyna i erepsyna, rozkładają bardzo liczne syntetyczne peptydy, jeżeli te peptydy składają się z aminokwasów optycznie czynnych i to w tych konfiguracjach, które występują w przyrodzie. Jest to jeden z najpoważniejszych dowodów na budowę peptydową białka. Ale na podstawie działania fermentów trawiennych można także stwierdzić, że wiązanie peptydowe nie jest jedynym wiązaniem, spajającym części cząsteczki białka.

Rozkład białka w przemianie trawiennej odbywa się w ten sposób, że zaczyn trawienny żołądka, pepsyna, rozkłada cząsteczki białka na wielkie fragmenta, albumozy i peptony; w jelicie działa trypsyna, odszczepiająca z peptonów aminokwasy i rozkładająca wielkie cząsteczki peptonów na mniejsze peptydy; wreszcie w ścianach jelita działa erepsyna, rozkładając peptydy na aminokwasy. Trypsyna i erepsyna są zdolne do rozłożenia wiązań peptydowych; ale żaden ze znanych sztucznych ani naturalnych peptydów nie rozkłada się pod działaniem pepsyny. Należy wobec tego przypuszczać, że w cząsteczce białka wielkie ugrupowania peptydowe są zespolone ze sobą zapomożą wiązań innych, aniżeli peptydowe, i że właśnie takie rozkłada pepsyna; nie mamy pojęcia, jakie to mogą być wiązania.

Wspomnijmy jeszcze o tem, że dwuaminokwasy, albo aminokwasy dwuwartościowe, zawarte w łańcuchach peptydowych białka, mogą stanowić punkty węzłowe, w których łańcuchy się rozgałęziają; tak np. w peptydzie, zawierającym lizynę:

*) A nie od autora Biureta!

Najwyższy wielopeptyd, do którego doprowadziła synteza chemiczna, składa się z 18 cząsteczek, ale tylko dwóch rodzajów aminokwasów: z trzech cząsteczek leucyny i 15 cząsteczek glikokolu. Jego ciężar cząsteczkowy wynosi 1213. Cząsteczka białka jest może tylko dziesięciokrotnie większa, ale składa się z 18 rodzajów aminokwasów: zrealizowanie syntezy ciała, któreby zawierało poszczególne aminokwasy w tym samym stosunku, co dane białko, przedstawiałoby ogromne trudności, ale nie leżałoby poza granicami tego, co sztuka chemiczna może zasadniczo osiągnąć.

Ale ciało, które zawiera poszczególne aminokwasy w tym samym stosunku ilościowym, co dane białko, nie musi być identyczne z tem białkiem; aminokwasy musiałyby być także tak samo związane, w tej samej kolei tworzyć łańcuchy: a tu istnieje już niezmiernie duża ilość możliwości.

Jeżeli peptyd składa się z trzech cząsteczek rozmaitych aminokwasów, np. A, B i C, to może (o ile wchodzi w rachubę tylko jeden rodzaj optycznych izomerów) istnieć w sześciu izomerach:

A — B — C; A — C — B; B — A — C; B — C — A; C — A — B; C — B — A;

gdzie np. A — B — C różni się od C — B — A tak, jak glicylo-alanilo-leucyna od leucylo-alanilo-glikokolu. Otóż liczba możliwych przedstawień wzrasta z liczbą składowych rodzajów aminokwasów, wchodzących w skład cząsteczki: liczba kombinacji, które można otrzymać przez przedstawienie 10 aminokwasów, wynosi już 3,628.800; z 18 cząsteczek rozmaitych aminokwasów można już otrzymać przeszło 6402 miljardów kombinacji! A białko składa się wprawdzie z 18 rodzajów aminokwasów, ale z ilości cząsteczek co najmniej dziesięciokrotnie większej! Należy zdać sobie sprawę z tego, że o zrealizowaniu takiej ilości kombinacji niepodobna myśleć.

Widzieliśmy, jak niezmiernie wielką jest liczba izomerów, w których istnieć mogą białka, złożone z tych samych aminokwasów i to w tych samych stosunkach ilościowych: nie dziwimy się wobec tego, jeżeli się w przyrodzie rzeczywiście spotykamy z bardzo wielką liczbą białek różnych, chociaż nie różniących się wyraźnie składem chemicznym. Przekonamy się, że białka tych samych tkanek różnią się u różnych ssaków niezmiernie pod względem własności chemicznych i fizycznych: pomimo to można je ściśle rozróżnić zapomocą odczynów biologicznych, polegających na reakcjach z białkami i fermentami ustrojów. Aczkolwiek bardzo wielką może być różnorodność w budowie cząsteczki białkowej, to jednak pod względem własności chemicznych i fizycznych ciał białkowe są bardzo do siebie podobne, gdyż zawierają te same składniki, w jednakowy zasadniczo sposób ze sobą powiązane.

W następnym rozdziale omówimy ogólne własności chemiczne i fizyczne białek, a następnie różnice pomiędzy poszczególnymi ich rodzajami i podamy klasyfikację substancji białkowych.

F. Własności fizyczne i chemiczne związków białkowych.

Białka są ciałami stałymi, bezbarwnymi, przeważnie bezpostaciowymi; nie-liczne białka krystalizują się. Wiele związków białkowych rozpuszcza się w wodzie, tworząc roztwory koloidowe; inne rozpuszczają się tylko w roztworach wodnych soli, zasad i kwasów; inne wreszcie są nierozpuszczalne, lecz objawiają powinowactwo do wody przez to, że pęcznieją. Kilka białek roślinnych rozpuszcza się w alkoholu; nie znamy białka rozpuszczalnego w eterze, benzolu, chloroformie.

Przypuszczamy, że czyste białka nie zawierają składników mineralnych; ale w rzeczywistości nie udało się otrzymać białka, któreby po spalaniu nie pozostawiło popiołu. Kwas siarczynowy w popiele białka pochodzi z cystyny;

kwas fosforowy mógł wchodzić w skład białek złożonych; nie umiemy określić bliżej, w jakiej formie związany był potas, wapń, sód, które znajdujemy w popiołach białkowych.

Skład chemiczny białka zwierzęcego typowego i granice, w jakich skład różnych białek się waha, podaje następująca tablica:

	Albumina surowicza końska zawiera	Różne białka zawierają	
		od	do
C	58·03%	50·6%	54·97%
H	7·10%	6·5%	7·3%
N	15·93%	15 0%	18 0%
S	1·90%	0·3%	6·3%
O	21·99%	21·5%	23·5%

Węgiel, wodór, azot i tlen, zawarte we wszystkich aminokwasach, waha się w niezbyt szerokich granicach odsetkowych; natomiast siarka, jako wchodząca w skład jedynie tylko cystyny, znajduje się w ilościach bardzo rozmaitych, zależnie od zawartości cystyny w danym białku.

Zwykle przyjmujemy, że białko zawiera 16% azotu, i oznaczamy białko ilościowo w ten sposób, że oznaczysz w danym materiale zawartość azotu, mnożymy wartość otrzymaną przez stosunek $\frac{100}{16}$, t. j. przez 6·25. Sposób ten jest dla wielu badań fizjologicznych wystarczający, tem bardziej, jeśli przy określaniu ilości białka zależy tylko na azocie białkowym.

Ponieważ azot jest zawarty w białku tylko w postaci pochodnych amoniaku, przeto można zawartość azotu określać zapomocą metody Kjeldahla*); to samo odnosi się do wszystkich pochodnych białka, występujących w ustrojach: więc do ogółu związków azotowych świata zwierzęcego i roślinnego. Dlatego sposób określania azotu Kjeldahla jest metodą stosowaną w najszerszym zakresie w badaniach fizjologiczno-chemicznych.

Ciężar cząsteczkowy ciał białkowych oceniamy -- jako minimum -- na podstawie rozumowania raz już w tej książce zastosowanego. Opieramy się na tym pierwiastku albo tym aminokwasie, który wchodzi w skład białka w najmniejszej ilości: jeżeli więc albumina surowicza zawiera 1·9% siarki, a zawiera ją w formie cystyny, która sama zawiera dwa atomy tego pierwiastka, to ciężar cząsteczkowy albuminy (x) jest dany przez równanie:

$$x : 2 \cdot 32 = 100 : 1 \cdot 9$$

$$x = 3370;$$

wynosi więc co najmniej 3370. może jednak wynosić wielokrotną tej wartości. Zastosowanie metod fizycznych (określanie ciśnienia osmotycznego) nie doprowadziło u białek prostych do jasnych wyników; zdaje się słusznym twierdzenie, że ciężar

*) Ob. Parnas, Wskazówki i objaśnienia do ćwiczeń praktycznych z chemii lekarskiej, Warszawa 1919.

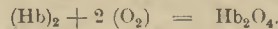
cząsteczkowy tego samego białka przybiera wartości bardzo różne, zależnie od soli i kwasów, zawartych w rozpuszczalniku, a wpływających na uwodnienie cząsteczki białkowej.

Najlepiej znany ciężar cząsteczkowy hemoglobiny, czerwonego barwnika krwi. Nie jest to białko proste, lecz związek, złożony z białka globiny i grupy dodatkowej (prostetycznej), którą jest hematyna, barwnik zawierający żelazo. Hemoglobina krystalizuje się i jest bez wątpienia związkiem jednolitym, czystszej- szym aniżeli inne znane nam białka.

Otóż ciężar cząsteczkowy hemoglobiny starano się oznaczyć przy pomocy rozmaitych sposobów. Minimum daje się obliczyć z zawartości żelaza (0,335%) w hemoglobinie końskiej: wynosi 16800, jeżeli przyjmemy, że cząsteczka hemoglobiny zawiera jeden atom żelaza. Hemoglobina łączy się z tlenem oraz z tlenkiem węgla; jeżeli określić stosunek wagowy hemoglobiny do objętości CO związanego, to wypada podług równania:



również wartość około 16600: potrzeba bowiem 16600 g hemoglobiny, ażeby utworzyć z 22,4 litrami CO 16628 g hemoglobiny tlenkowęgłowej, albo z tą samą objętością tlenu 16632 g oksyhemoglobiny. Ale powtarzamy, że są to wartości minimalne; bo nic nie przemawia przeciw temu, że hemoglobina zawiera dwa atomy żelaza w cząsteczce a łączy się z dwiema cząsteczkami (CO) lub (O₂):



Określenia fizyczne potwierdziły, że hemoglobina bydlęca czysta, rozpuszczona w wodzie destylowanej, ma ciężar cząsteczkowy 16320. Zmierzone ciśnienie osmotyczne roztworu hemoglobiny; błoną osmometru był papier pergaminowy, przepuszczalny dla soli i związków drobnocząsteczkowych, nieprzepuszczalny dla hemoglobiny. Po dłuższym czasie ciała łatwo dyfundujące musiały się rozmieścić równomiernie po obydwu stronach błony osmometru: ciśnienie osmotyczne musiało odpowiadać tylko hemoglobinie. Doświadczenia Hüfnera dały dla ciśnień wartości, z których obliczono powyższy ciężar cząsteczkowy hemoglobiny.

Zupełnie nowym i oryginalnym sposobem określono masę cząsteczkową hemoglobiny na podstawie zależności współczynnika dysocjacji oksyhemoglobiny od temperatury (Barcroft i Hill). Związek hemoglobiny z tlenem powstaje lub rozkłada się podług prawa działania mas; równanie



wyraża odwracalność reakcji. Niechaj roztwór hemoglobiny będzie nasycony tlenem o ciśnieniu częściowym p^{**}; powstanie oksyhemoglobina w stężeniu (HbO₂)^{***}, pozostanie hemoglobina w stężeniu C_{Hb}. Podług prawa działania mas:

$$\frac{C_{\text{HbO}_2}}{C_{\text{Hb}} \cdot p} = K.$$

*) Przez znak (Hb) oznaczamy gram-cząsteczkę hemoglobiny, obliczoną na podstawie założenia, że zawiera 1 atom żelaza.

**) Ciśnienie częściowe i stężenie cząsteczkowe tlenu są do siebie proporcjonalne:

$$p = \frac{RT}{v} = RTc$$

$$c = \frac{1}{v} = \frac{p}{RT} \cdot p.$$

**) Znak HbO₂ oznacza oksyhemoglobinę.

gdzie stałe dla danej temperatury K nazywamy współczynnikiem dysocjacji oksyhemoglobiny. Otóż podług prawa van t'Hoffa równowaga chemiczna przesuwa się z podwyższeniem temperatury na korzyść tych reakcyj, które pochłaniają ciepło, a kosztem tych reakcyj, w których ciepło się wyzwala. Przy łączeniu się hemoglobiny z tlenem wyzwala się ciepło; niech ilość ciepła, wytworzona przez związanie gram-cząsteczki hemoglobiny z gram-cząsteczką tlenu wynosi q kal. Jeżeli porównać wartości współczynnika dysocjacji w temperaturach bezwzględnych T_1 i T_2 , to odpowiadające tym temperaturom współczynniki dysocjacji K_1 i K_2 za określone przez prawo van t'Hoffa:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1},$$

albo

$$\frac{K_2}{K_1} = e^{-\frac{q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}},$$

gdzie e oznacza zasadę logarytmów naturalnych. Otóż określono doświadczalnie stosunek współczynników dysocjacji oksyhemoglobiny (K_1 i K_2) dla temperatur absolutnych T_1 i T_2 ; z tych danych obliczono wartość q kal.; dla ciepłoty pokojowej: znaleziono 27700 kal. Ciepło wyzwolane przez połączenie się grama hemoglobiny z tlenem określono w kalorymetrze: wynosi ono 1'85 gram-stopnia; zatem ciężar cząsteczkowy hemoglobiny (Hb)_n musi być określony przez równanie:

$$(Hb)_n = \frac{q}{1.85} = \frac{27700}{1.85} = 15200.$$

Wartość bardzo bliska tej, którą otrzymano na drodze chemicznej, rozstrzyga zagadnienie, nad którym zastanawialiśmy się: ciężar cząsteczkowy hemoglobiny wynosi około 16000, a nie 32000, ani 48000. Przekonamy się, że to, co powiedziano o innych białkach, odnosi się ściśle do hemoglobiny: że zależnie od innych składników, zawartych w roztworze wodnym, tworzą się skupienia cząsteczek większe, wynoszące tyle, ile podane powyżej wielokrotności; wartość 16000 odnosi się do roztworu hemoglobiny w wodzie destylowanej.

Zatrzymaliśmy się nad sprawą ciężaru cząsteczkowego białek, którą objaśniliśmy na jednym z najważniejszych a najlepiej znanym przykładzie. Widzimy, jak trudnem jest tu rozstrzygnięcie; o innych białkach wiemy mniej i mniej pewnego. Innym białkom rozpuszczalnym przypisujemy ciężar cząsteczkowy około 10000 do 20000; o białkach nierozpuszczalnych oczywiście nie w tym względzie nie wiemy.

Wszystkie białka i peptony skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego na lewo; nie można używać tej własności do ilościowego oznaczania ani do rozpoznawania białka, gdyż różne białka odchylają w różnym stopniu i to zależnie od obecnych w roztworze zasad, kwasów i soli.

Roztwory białkowe mają bardzo wysoki współczynnik załamywania światła. Określanie załamywania światła w roztworach wodnych, zawierających białko, jest metodą bardzo ważną i często stosowaną w badaniach fizjologicznych i klinicznych*).

Przy spaleniu 1 grama białka surowicznego w bombie kalorymetrycznej wyzwala się 5918 gram-stopni; klej daje mniej ciepła, bo tylko 5200 gram-stopni. Różnice między wartościami ciepła spalania poszczególnych białek zależą od zawartości węgla. W bombie kalorymetrycznej powstaje z białka dwutlenek węgla, woda, azot i kwas siarkawy; w ustroju dwutlenek węgla, woda, kwas siarczany i mocznik; dlatego ciepło spalania białka fizjologicznego jest mniejsze o ciepło spalania mocznika od tego ciepła, które mierzymy przy spaleniu w kalorymetrze.

Zajmiemy się niektórymi zmianami stanu skupienia białka: w szczególności temi, które nie są połączone ze zmianami chemicznymi i polegają tylko na zmianach własności rozpuszczalników. Wiele substancyj białkowych — te właśnie, które określano dawniej jako białka właściwe — rozpuszcza się w wodzie; inne nie rozpuszczają się w wodzie, lecz w rozcieńczonych roztworach soli, inne znowu dopiero w bardzo rozcieńczonych roztworach kwasów i zasad. To znaczy, że albo

*) Ob. Parnas, Wskazówki i objaśnienia (refraktometr).

samo białko jest rozpuszczalne w wodzie, albo jego sole z kwasami lub zasadami, albo wreszcie jego związki z solami. Roztwory białka są zawsze roztworami koloidowymi; obficie nawodnione cząsteczki białka tworzą w roztworze olbrzymie sfery; roztwory są już w miernych stężeniach bardzo lepkie albo też żelatynują się. Napięcie powierzchniowe jest obniżone: skutkiem tego roztwory pienią się. Roztwory białka dają zjawisko Tyndala. W polu widzenia ultramikroskopu białka rodzime wywołują co najwyżej mętne rozjaśnienie pola, nie widać jednak cząsteczek świecących. Nie dyfundują przez błony zwierzęce, roślinne, przez papier pergaminowy lub błonki z kolodjum; dlatego można roztwory białka oczyszczać przez dżalizę z domieszek soli i innych związków drobnocząsteczkowych; zupełnie jednak soli usunąć nie można. Białko nie przechodzi przez gęste ultrafiltry.

Obniżenie napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika pociąga za sobą — na podstawie Gibbsofskiej zasady adsorpcji — zagęszczenie białka w warstwach powierzchniowych. Własność ta objawia się już w osadzaniu się niektórych białek przez długotrwałe wstrząsanie roztworów; w rozwiniętej powierzchni piany białko zagęszcza się i wtórnie staje nierozpuszczalnem. Wszelkie ciała o rozwiniętej powierzchni, więc proszki nierozpuszczalne jak kaolin, lub ciała porowate jak węgiel, adsorbują białko; przez przestrząsanie roztworu z takimi materiałami można białko zupełnie osadzić. Adsorpcja odbywa się podczas sączenia roztworów białkowych przez porowate masy: jeżeli przesączyc mleko przez sączek porcelanowy Chamberlanda, albo krzemionkowy Berkefelda, to przesącz jest wolny od białka.

Doskonałym sposobem odbiałczania płynów — np. krwi, surowicy, limfy, — jest wstrząsanie ich z proszkiem kaolinowym, na którym białko zupełnie się osadzi; inny sposób polega na wytworzeniu w roztworze białkowym osadu wodorotlenku żelazowego; przez zadanie go koloidowym wodorotlenkiem żelazowym (liquor ferri oxydati dialysati) i dodanie drobnej ilości siarczanu magnezowego strącamy taki osad; zbijające się cząstki zawiesiny adsorbują na coraz nowych powierzchniach cząsteczki białka i zamykają je w osadzie*). Składniki niekoloidowe pozostają w roztworze: więc cukier, sole, aminokwasy.

Białka zaadsorbowane, zagęszczone na powierzchniach, ulegają często zmianom wtórnym i stają się z czasem nierozpuszczalnemi.

Koloidowe roztwory białkowe chronią zawiesiny koloidowe przed osadzeniem: na tej własności polegają bardzo ważne zjawiska fizjologiczne. Kazeina, zawarta w mleku, utrzymuje emulsję kropelek tłuszczowych i zawiesinę koloidową fosforanów wapniowych; białka surowiczne utrzymują fosforany wapniowe, mydła wapniowe, cholesteryn i jego estry, mocznany w stanie zawiesiny koloidowej, ochronionej przez uwodnione cząsteczki roztworu koloidowego. Jeżeli dodać do osadzających się z czasem zawiesin koloidowych złota, srebra lub platyny drobnych ilości białka, to stają się zupełnie trwałemi. Właściwość tę zużytkowano do wyrobu trwałych zawiesin koloidowych srebra i złota, stosowanych jako leki, a próbowano jej także użyć do charakterystyki poszczególnych białek: określano minimum ilości białka potrzebnego, aby przeszkodzić zmianie barwy czerwonej zawiesiny złota na fioletową, po dodaniu do 10 cm³ zawiesiny złota, zawierającej 0.06 g w litrze 1 cm³ roztworu NaCl dwunormalnego. Jest to t. zw. wskaźnik złotowy**).

Pojmujemy roztwory białkowe jako roztwory koloidowe, w których cząsteczki, uwodnione mocą powinowactwa do wody, tworzą wielkie kompleksy. Te kompleksy, złożone z cząsteczki białka i bardzo wielu cząsteczek wody, wypełniają wielką część objętości roztworu; przypuszczamy, że stosunek ilości cząsteczek wody do cząsteczki białka zależy od rodzaju białka, od stanu, w jakim się jego cząsteczka znajduje,

*) Wskazówki i objaśnienia (odbiałczanie przy oznaczaniu cukru we krwi).

**) Por. str. 177.

czy w postaci białka wolnego, soli białkowej z kwasem lub zasadą, wreszcie związku ze solą; że zależy od ilości rozporządzalnych cząsteczek wody, więc także od innych ciał, rozpuszczonych w danym roztworze. Istnieje zapewne minimum cząsteczek wody, z którymi cząsteczka białka musi być związana, ażeby się w roztworze utrzymała, i pewne maksimum, które będzie związane w roztworach bardziej rozcieńczonych; między obydwiema wartościami szereg stanów równowagi, określonych przez powinowactwo białka do wody i prawo działania mas.

Wynika stąd, że na stan cząsteczek białkowych muszą wpływać takie składniki, które nie działają chemicznie na białko, ale zajmują i wiążą cząsteczki wody. Przez to, że odciągają wodę od nawodnionych sfer koloidu, zmniejszają te sfery, zaznacza się to przez zmniejszenie lepkości roztworów; jeżeli sole odciągają większe ilości wody od białka, to białko wreszcie musi się osadzić. W ten sposób działają rozpuszczalniki organiczne, mieszające się z wodą, jak alkohol i aceton, i liczne sole nieorganiczne: odciągają bowiem wodę od cząsteczek białkowych, a powstała z nich i z wody mieszanina płynów albo jest rozpuszczalnikiem dla białka, albo już nim nie jest.

Nie jest nim np. czysty alkohol albo aceton; dlatego można przez dodanie stosownej ilości tych płynów strącić białko z roztworu wodnego. Jest natomiast rozpuszczalnikiem dla białek roztwór wodny gliceryny lub cukru; ciała te nie strącają białka z roztworu wodnego. Pomówimy szczegółowo o działaniu soli, ważnem pod względem zarówno teoretycznym i praktycznym.

Drobne ilości soli — wykluczamy tu metale ciężkie — nie działają na roztwory białka, jak nie działają wogóle na roztwory koloidowe. Na następnych stronicach będzie mowa o tem, jak łatwo roztwory białka przechodzą w zawiesiny białka; ale to zmiany chemiczne, i nie o nich teraz mowa. Większe ilości soli strącają białko z roztworów, strącają je odwracalnie; osad odsączony jest rozpuszczalny w wodzie. Porównamy działanie różnych soli, określając stężenie cząsteczkowe, które wywoła pierwsze zamęcenie w przejrzystym roztworze danego białka obojętnego*). Przekonamy się, że działanie soli zależy w mniejszym stopniu od rodzaju kationu, że natomiast rodzaj anjonu jest miarodajny; nie można „wysolic“ białka przez nasycenie roztworu jodkiem sodowym NaJ, wywoła się natomiast zmęcenie białka kurzego, dodając w wielkiem stężeniu chlorku sodowego, lub siarczanu sodowego w stężeniu cząsteczkowym o wiele mniejszem. W następującym szeregu anjony są tak uporządkowane, że na końcu umieszczono te, które w najmniejszym stężeniu „wysalają“ białko, na początku te, które albo wcale nie działają, albo dopiero w największych stężeniach:

(1) $(\text{CNS}', \text{J}') < \text{Br}' < \text{NO}_2' < \text{Cl}' < \text{CH}_3\text{COO}' < \text{SO}_4'$

Porządek kationów jest następujący:

$\text{Li}' < \text{Na}' < \text{K}' < \text{Rb}' < \text{Cs}'$

Wobec białka zakwaszonego porządek działania anjonów jest odwrotny.

Te anjony i kationy, które strącają najmocniej białko naturalne (rozpuszczone w słabo zasadowym płynie), strącają najslabiej białko zakwaszone.

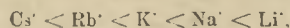
Tak np. białko roślinne (z nasion sosny) wypada z roztworu kwaśnego, jeżeli ten roztwór zawiera gram-cząsteczek: 0.325 NaCl; 0.20 NaBr; 0.116 NaNO₃; 0.069 NaJ; a z roztworu zasadowego, jeżeli zawiera gram-cząsteczek 0.148 NaCl; 0.206 NaBr; nie daje się wcale strącić przez NaNO₃ lub NaJ.

Porządek anjonów, strącających białko kwaśne, jest następujący:

$\text{CH}_3\text{COO}' < \text{Cl}' < \text{NO}_3' < \text{Br}' < \text{J}' < \text{SCN}'$;

*) Ob. str. 180.

porządek katjonów:



więc wręcz odwrotny, jak wobec białka obojętnego (wzgl. zasadowego).

Zresztą porządek działania katjonów nie jest tak regularny i zależy także od rodzaju soli. Uwydatnia się taka nieregularność szczególnie w pobliżu oddziaływania obojętnego, stąd w sprawach fizjologicznych (przy oddziaływaniu obojętnym) nie można się spodziewać wielkiej prawidłowości w działaniu katjonów. Podamy kilka takich „nieregularnych szeregów“ katjonów; białko kurze strąca się

Przez dodanie	W porządku
0·03 n HCl + 0·5 n chlorku	Cs < Rb < K < Na < Li
0·03 n HCl + 0·15 n bromku	Rb < Cs < K < Na < Li
3 n Na ₂ SO ₄ + 1·5 n azotanu	Cs < Li < Rb
3—5 n siarczanu	Li < Cs < Rb < Na
3·5—5 n chlorku	Li < Cs < Na < Rb < K
0·03 n NaOH + 0·5 n bromku	Na < Rb < K < Li < Cs
0·03 n NaOH + 0·5 n chlorku	Na < K < Li < Rb < Cs
0·0 n NaOH + 0·35 n chlorku	Li < Na < K < Rb < Cs

(Hoeber.)

Przez wysolenie można rozdzielić mieszaninę białek: podobnie, jak się rozdziela mieszaninę różnych związków na mocy różnej rozpuszczalności w płynach organicznych, tak rozdziela się białka na podstawie rozmaitej rozpuszczalności w roztworach wodnych soli. Praktycznie dzieli się sole na strącające silniej i słabiej, a białka na łatwe i trudne do wysolenia; ze względu na działanie soli wchodzi w rachubę nie tylko miejsce w szeregu Hofmeistra, ale także rozpuszczalność i powinowactwo wobec wody, umożliwiające odciągnięcie wody od białka.

Najsłabiej działa chlorek, siarczan, octan i azotan sodowy; chlorkiem sodowym posługujemy się wtedy, jeżeli chcemy osadzić białka najłatwiejsze do wysolenia. Mieszając roztwór białka z równą objętością nasyconego roztworu NaCl, stwierdzamy, że część białka osadzi się; mówimy wtedy, że białko — np. fibrynogen — wypada w „pół-nasyconiu“ chlorkiem sodowym; albo też nasycaemy roztwór zupełnie proszkiem NaCl. Silniej niż NaCl działa siarczan magnezowy, MgSO₄; jeszcze silniej chlorek wapniowy i octan potasowy. Najsilniej strąca siarczan amonowy i siarczan cynkowy. Siarczan amonowy, użyty w roztworach o rozmaitem

steżeniu, może zastąpić wszystkie inne sole, a w nasyconym roztworze tej soli żadne białko nie jest rozpuszczalne: nawet produkta strawienia żołądkowego białka dają się osadzić zapomocą siarczanu amonowego.

Jeżeli do roztworu zawierającego białko, np. globulin surowiczny, dodawać stopniowo steżonego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, to białko zaczyna się osadzać — drobna część osadzi się — wtedy, kiedy 10 cm³ roztworu zawiera 1·7 cm³ nasyconego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ *). Jeżeli dodać więcej soli, to wypadnie więcej białka, a kiedy 10 cm³ roztworu zawiera 2·5 cm³ nasyconego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, wtedy cały globulin jest wytrącony. Wyrażamy to w ten sposób, że: „globulin osadza się w granicach nasycenia roztworu siarczanem amonowym od 1·7 do 2·5“. Jeżeli w tym samym płynie jest zawarta także albumina surowiczna, to po wytrąceniu globuliny trzeba dodać wiele siarczanu amonowego bez widocznego skutku, zanim w „granicach nasycenia od 6 do 9“ osadzi się albumina. Na tym przykładzie widać, jak można rozdzielić białka przez wysolenie.

Zaliczyliśmy większość białek do ciał bezpostaciowych, t. j. takich, których w postaci kryształów otrzymać nie zdołano. Niektóre związki białkowe występują jednak w formie skryształizowanej: hemoglobina, dla której stwierdziliśmy duży ciężar cząsteczkowy, wynoszący aż 16000, krystalizuje się doskonale ze steżonych roztworów, zadanych siarczanem amonowym lub alkoholem. W tkankach (zwłaszcza nasionach) roślinnych białka zapasowe są złożone w formie kryształów; a białka zwierzęce, które uchodzą za prototypy związków białkowych, jest białko surowicy (końskiej) i białko jaja kurzego, udało się otrzymać w kryształach.

Jeżeli w surowicy krwi końskiej wysolić przez współnasycenie siarczanem amonowym globuliny i dodać do przesącza bardzo ostrożnie tyle kwasu siarczanego, żeby powstało zaledwie dostrzegalne zamętnienie, wtedy po krótkim czasie otrzymamy osad złożony z drobnych, ukośnie ściętych słupków; są to kryształy siarczanu białka surowicznego. Kryształy te rozpuszczają się w wodzie i można je ponownie wysolić jako kryształy: ale nie umiemy ich otrzymać w tej samej postaci bez soli; jeżeli chcemy otrzymać z kryształów białko w stanie czystym, to poddajemy roztwór djalizie, a z roztworu oswobodzonego z soli strącamy białko bezpostaciowe zapomocą alkoholu.

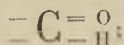
Chemik uważa zwykle stałą formę krystaliczną badanej substancji za pierwszy sprawdzian czystości i jednolitości; w pewnej epoce badań nad białkiem, nie zdawano sobie jeszcze jasno sprawy z konsekwencyj wielkiego ciężaru cząsteczkowego i uważano krystalizację białka za pierwszy etap, od którego rozpocznie się systematyczne badanie tej klasy związków. Skryształowanie białka jaja kurzego przez Hofmeistera a surowicznego przez Hopkinsa wykazało, że typowe białka koloidowe mogą się krystalizować, ale odkrycie to zawiodło pokładane w niem nadzieje: nie stąd wyszło wyjaśnienie budowy chemicznej białka.

Kryształizacja nie jest w tym wypadku sprawdzianem czystości i indywidualności chemicznej; białko krystalizuje się zawsze z tego samego rozpuszczalnika; kryształy mogą być mieszaniną bardzo podobnych związków, a prócz tego mogą, jak zawsze kryształy powstające w środowiskach roztworów koloidowych, zawierać zamknięte i zaadsorbowane najrozmaitsze domieszki: na każdej nowo narastającej powierzchni następuje adsorbacja i kryształ jest wreszcie gęsto przetkany obcą substancją. Tak ma się rzecz z krystalicznym białkiem kurzem, które zawiera inne białka, obfitsze w węglowodany, a krystalizuje się w postaci niezmienionej, niezależnie od zawartości zanieczyszczeń.

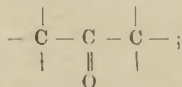
*) Więc po dodaniu do 8·3 cm³ roztworu wodnego białka 1·7 cm³ nasyconego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Inny, bardzo ważny sposób sporządzania kryształów białkowych, polega na osobliwej własności pewnej grupy białek roślinnych. Edestyn, białko nasienia dyni, rozpuszcza się w roztworze soli 10%, a po rozcieńczeniu wodą wydziela się w postaci kryształków. Stosując tę metodę, oczyszczono i izolowano w stanie krystalicznym wiele białek roślinnych, szczególnie z nasion tłustych: dyni, rącznika i orzecha brazylijskiego. Należą one do najlepiej znanych i najdokładniej określonych białek.

Własności chemiczne białka wynikają z własności aminokwasów, które wchodzi w jego skład, z wiązania peptydowego i z wielkości cząsteczki białkowej. Węgiel jest w białku zawarty tylko w cząsteczkach aminokwasów: więc w formie grup karboksylowych, lub w pozostałych z nich w wiązaniach peptydowych resztach: —CH—CO—NH— ; w rodnikach metylowych —CH_3 , metylenowych $\text{—CH}_2\text{—}$, wreszcie w układzie benzolowym, indolowym, pirolidynowym i imidazolowym. Niema w białku ani reszt aldehydowych:

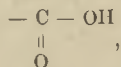


ani ketonowych:



ani metoksyłowych $\text{CH}_3\text{—O—}$; ani innych wiązań eterowych.

Tlen zawarty jest wyłącznie w formie rodników karboksylowych;



odpowiadających im karbonilów:



i wodorotlenów alkoholowych albo fenolowych.

Azot jest zawarty w białku w następujących formach:

1. Jako azot amidowy, t. j. amoniak związany z grupami karboksylowymi jako —CO.NH_2 . Ilość jego określamy w ten sposób, że hydrolizujemy białko i oznaczamy powstały przytem amoniak.

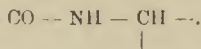
2. Jako azot aminowy wolny: więc grupy NH_2 , związane z węglem nieutlenionym. Nadają one cząsteczce białka charakter zasadowy. Można je określić ilościowo zapomocą metody formolowej, albo zapomocą metody azometrycznej van Slyke'a.

Część tego azotu aminowego wchodzi w skład

3. azotu zasadowego czyli dwuaminowego. Jeżeli białko poddać hydrolizie i w roztworze strącić przez kwas fosforowolframowy, to osad obejmuje azot, zawarty w lizynie, histydynie i argininie. Ilość azotu zasadowego jest w różnych grupach białek różnie wielka i służy do charakteryzowania tych grup.

Główną część azotu białkowego stanowi

4. azot peptydowy, związany w wiązaniach



Zwykle charakteryzuje się białko przez określenie zawartego w produktach hydrolizy zupełnej:

1. Amoniak,
2. Azotu dwuaminokwasowego,

3. Azotu jednoaminokwasowego, t. j. różnicy azotu całkowitego i azotu zawartego w amoniaku i dwuaminokwasach,

4. Azotu „melaninowego“, t. j. tego, który pozostaje w ciemnych, nierozpuszczalnych w wodzie związkach, powstałych przy hidrolizie białka.

Czytelnik pojmie wobec wszystkiego, co dotąd o białkach powiedziano, że taka charakterystyka białka jest bardzo powierzchowną, a klasyfikacja na niej oparta bardzo grubą i nieracjonalną.

Zaznaczyliśmy już kilkakrotnie, że poszczególne aminokwasy wpływają na własności fizyczne i chemiczne białka. Obecność jąder benzolowych w tyrozyinie i układu indolowego w tryptofanie zaznacza się przez charakterystyczne smugi w widmie pozafioletowym białek. Odczyny ogólne i osobliwe aminokwasów odnajdujemy poczęści w białku: pomówimy raz jeszcze o nich*).

A. Odczyny ogólne:

Białko gotowane z roztworem wodzianu trójketohydryndenu daje niebieskie zabarwienie. Jest to ogólny odczyn aminokwasów.

B. Odczyny poszczególnych aminokwasów:

1. Odczyn cystynowy. Dodaje się do roztworu białka ługu sodowego stężonego i nieco roztworu octanu ołowiawego w ługu; gotuje się: powstaje ciemno-brunatne zabarwienie, względnie osad. Z cystyny odszczepiła się siarka i dała czarny siarczek ołowiawy, który często nie osadza się, lecz pozostaje w roztworze jako „ochroniona“ przez nadmiar białka zawiesina koloidowa.

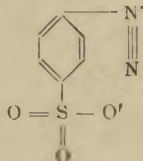
2. Odczyn ksantoproteinowy tyrozyiny, fenilalaniny i tryptofanu. Dodajemy do białka kwasu azotowego stężonego i ogrzewamy: powstaje żółty kłaczkowaty osad. Jeżeli do osadu tego dodać amoniaku, to powstanie zabarwienie pomarańczowe, z ługiem — żółto-brunatne. Reakcja polega na wstąpieniu grupy nitro-NO₂ w układy benzolowe. Początkujący chemicy zaznajamiają się z nią zwykle na białkach skóry własnych rąk.

3. Odczyn Millona. Ogrzewamy roztwór lub zawiesinę białka z odczynnikiem Millona (to jest roztworem azotanu rtęciowego w kwasie azotowym, zawierającym nieco kwasu azotowego): osad z początku biały, później różowy, wreszcie ciemno-czerwony. Jest to odczyn tyrozyiny; białka, nie zawierające tyrozyiny (np. klej), nie dają go.

4. Odczyn Adamiłowicza-Hopkinsa. Jest to odczyn tryptofanu. Do białka dodajemy kilka kropli rozcieńzonego roztworu kwasu glioksylogowego**) i nalewamy pod tę mieszaninę warstwę kwasu siarczanego stężonego. Na granicy obydwu płynów występuje fioletowe zabarwienie. Białka, nie zawierające tryptofanu, jak klej albo zein (z kukurydzy), nie dają tego odczynu.

5. Odczyn Molischa. Jest to odczyn węglowodanowy, występuje tylko u tych ciał białkowych, które zawierają glukozaminę. Objasnienie tego odczynu znajduje się w rozdziale o węglowodanach.

6. Odczyn dwuazowy. Jest to odczyn tyrozyiny i histydyny. Jeżeli do alkalicznego roztworu białka dodać odrobinę kwasu dwuazobenzosulfonowego, to występuje czerwone zabarwienie; po zakwaszeniu barwa przechodzi w pomarańczowa.



Kwas dwuazobenzosulfonowy.

*) Ob. Parnas, Wskazówki i objaśnienia, str. 69.

**) Roztwór taki można sporządzić przez wstążanie nasyconego roztworu kwasu szczawowego z amalgamatem sodowym, albo proszkiem magnezowym.

Wyliczyliśmy te odczyny, które polegają na obecności w białku określonych aminokwasów; niektóre z nich służą do rozpoznawania białka; odczyn Millona służy nawet do wykazywania białka w preparatach mikroskopowych.

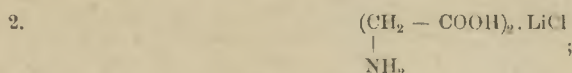
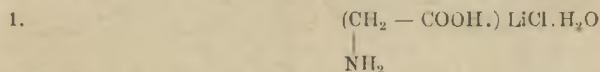
C. Trzecią grupę odczynów stanowi odczyn biuretowy, odczyn skupionych wiązań peptydowych. Nie jest to właściwość żadnego z prostych składników białka: reakcję tę dają wielopeptydy bez względu na rodzaj aminokwasów, z których są złożone. W płynach ustroju nie występują proste związki, które (jak biuret, oksamid, kwas oksalurowy) dają odczyn biuretowy; dlatego można dodatni wynik odczynu biuretowego uważać za wykrycie białka lub peptydów wyższych. Odczyn biuretowy służy często do rozróżnienia, czy się ma do czynienia z peptydami wyższymi, bliższymi białka rodzimego, czy też z aminokwasami, albo niskimi dwu- i trójpeptydami.

Przy wykonywaniu odczynu biuretowego należy roztwór białka zadany ługiem zadawać bardzo ostrożnie, kroplą po kropli, rozcieńczonym siarczanem miedziowym, i wstrząsając, obserwować starannie płyn. Jeżeli płyn zawiera amoniak i aminokwasy albo cukier, to dodanie nadmiaru miedzi wywoła od razu zabarwienie ciemnoniebieskie, co najwyżej z odcieniem fioletowym; odczyn biuretowy, wywołany przez obecność drobnych ilości białka, może wtedy ujsć uwagi. Jeżeli płyn zawiera bardzo mało miedzi, to czerwony odczyn biuretowy wystąpi najpierw, dopiero nadmiar miedzi da z innymi ciałami związki niebieskie.

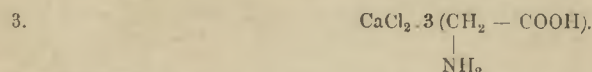
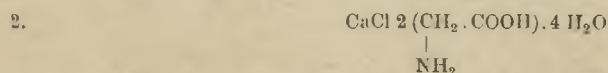
D. Czwarta grupa odczynów pozostaje w związku z wielkością cząsteczki białkowej i z jej własnościami słabo kwaśnymi i słabo zasadowymi.

Własności te omówimy obszerniej; w związku z powyższymi odczynami rozważymy kilka grup reakcji, które polegają na strącaniu białka przez sole metalów ciężkich i przez pewne osobliwe kwasy.

Białka tworzą sole z zasadami, gdyż posiadają grupy karboksylowe; z kwasami, gdyż zawierają grupy aminowe, imidazolowe i guanidynowe. Ale tworzą także związki z solami: nie wiemy ściśle, jakie to są związki; ale ponieważ już czyste aminokwasy tworzą krystaliczne związki z solami i to w rozmaitych proporcjach, przeto możemy własność białek sprowadzić do własności ich składników. Glikokol tworzy podobno luźne, ale krystalizujące się, określone związki z chlorkiem litu*):



a z chlorkiem wapniowym następujące sole złożone:



* Takie ciała, opisane przez Pfeiffera i Modelskiego, byłyby prototypami związków aminokwasów z solami nieorganicznymi, należy jednak podnieść fakt, że bardzo poważny autor (Bayliss) zaprzeczył danym Pfeiffera i Modelskiego.

Być może, że aminokwasy tworzą w białku podobne związki z solami i to w rozmaitych proporcjach.

Otóż z obojętnych roztworów białkowych można zapomocą soli żelazowych (FeCl_3 , octan żelazowy), miedziowych (siarczan i octan), ołowiowych (octan obojętny i zasadowy), rtęciowych (chlerek, azotan, octan), cynkowych (octan) i uranowych strącić związki białka z wymienionymi metalami. Niektóre z tych osadów, wywołanych przez dodanie bardzo drobnej ilości soli — odnosi się to zwłaszcza do soli żelazowych i miedziowych — rozpuszczają się, jeżeli dodać nadmiaru odczynnika. Tłumaczymy to zjawisko w następujący sposób: sole, zawierające mniejszą ilość żelaza na cząsteczkę białka, mogą być nierozpuszczalne, sole z większą ilością żelaza mogą być rozpuszczalne. Być może jednak, że odgrywają tu rolę czynniki bardziej złożone; zamienienie roztworu koloidowego białka na zawiesinę soli białkowo-żelazowej i nadanie tej soli ładunków; podobnie jak w „nieprawidłowych szeregach“ osadzania mastyki, zawiesiny siarczku arsenowego, lub zawiesiny bakterji*).

Stosowanie białka jako antydotum przy zatruciach miedzią i rtęcią polega na strąceniu soli metalów ciężkich; transport tychże metalów w krwi i sokach polega znowu na rozpuszczalności białeczanów metalowych, ale odgrywa tu poważną rolę działanie białek jako koloidów chroniących.

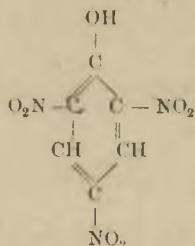
Z wyliczonych tu odczynników strącających białko stosuje się do celów odbiałczania octan rtęciowy i octan uranilowy; zapomocą tych odczynników, zwłaszcza zapomocą octanu uranilowego, można białko zupełnie wytrącić z roztworu. Strącanie białka zapomocą sublimatu w roztworze kwaśnym należy do następnej grupy, działanie sublimatu jako środka odkazającego należy do tej grupy odczynów.

Różnorodne kwasy organiczne i złożone kwasy nieorganiczne mają własność strącania białka. Są to te same związki, które służą do strącania złożonych zasad organicznych, alkaloidów. Strącalność białek, peptonów i peptydów przez te odczynniki stoi w związku z zawartością aminokwasów zasadowych; one to strącają się z tymi kwasami, które nazywamy odczynnikami alkaloidowymi.

Odczynniki alkaloidowe strącają białka, peptony, alkaloidy tylko w roztworach kwaśnych; zakwasza się je zwykle zapomocą mocnych kwasów. I tu spotykamy się niekiedy z rozpuszczalnością osadu w nadmiarze odczynnika.

Wymienimy następujące odczyny alkaloidowe.

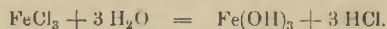
1. Kwas pikrynowy strąca w roztworze kwaśnym (kwas octowy albo cytrynowy) białko nawet bardzo rozcieńczone. Reakcja ta służy do ilościowego określania białka (próba Essbacha).



Kwas pikrynowy.

2. Kwas żelazocyjanowy $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$ strąca białko nawet najbardziej rozcieńczone. Jako odczynnik stosujemy zwykle żelazocyjanek potasowy $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ i kwas octowy.

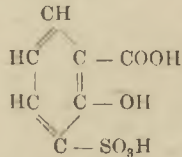
*) Ob. str. 169; t. zw. „Nieprawidłowe szeregi“ w strącaniu zawiesin koloidowych przez sole zdarzają się tylko u soli trójwartościowych metali ciężkich i glinu; takie sole, bardzo rozcieńczone, zawierają zawiesinę dodatnią swych wodorotlenków, powstałych przez hidrolizę, np.



3. Kwas fosforowolframowy i fosfomolibdenowy służą — z kwasem solnym albo siarczanym — do odbiałczania roztworów i jako odczynnik do ilościowego oznaczania białka (Tsuschija, Pfeiffer).

4. Kwas garbnikowy (tannina) strąca białko w roztworze kwaśnym, szczególnie dobrze w obecności soli kuchennej. Na strącaniu związku garbnikowo-białkowego polega garbowanie skóry.

5. Jodek rtęci w jodku potasowym i w roztworze kwaśnym (HCl) stanowi odczynnik Brückeego: jest to złożony kwas $Hg(J_4)H_2$, który doskonale strąca białko. Podobnie działa sublimat rtęciowy z kwasem solnym (odczynnik Schencka) $(HgCl_4H_2)$, chlorek platynowy $(PtCl_6H_2)$, jodek bismutu z jodkiem potasu i kwasem jodowodorowym (BiJ_5H_2) , jod w jodku potasu, kwas sulfosalicylowy:

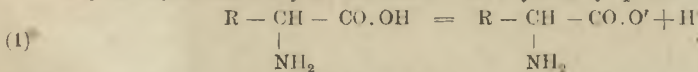


kwas metafosforowy. Wreszcie niektóre związki, występujące w ustroju zwierzęcym: kwas taurocholowy (składnik żółci), kwas chondroitynosiarczany (składnik tkanki chrząstkowej), oraz ogólny składnik jąder komórkowych, kwas nukleinowy.

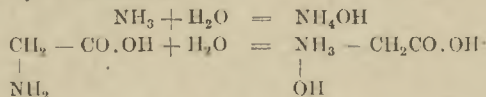
Wszystkie te reakcje, w których powstają osady soli białkowych, są znane oddawna i mają zastosowanie bądź jako odczyny rozpoznawcze, bądź też jako sposoby odbiałczania płynów fizjologicznych. Aie własności kwasowe i zasadowe białka uwydatniają się w wielu zjawiskach, mniej jaskrawych i od niedawna dopiero znanych, a mających w sprawach fizjologicznych znaczenie pierwszorzędne. Dlatego pomówimy ogólnie o własności białka jako elektrolitu, jako kwasu, zasady lub soli.

Białko jest — podkreślono to już niejednokrotnie — razem z kwasem i zasadą, elektrolitem amfoterycznym, czyli amfolitem. Jest pod tym względem — pomijając wielkość cząsteczki i wielowartościowość kwasową i zasadową — zupełnie podobne do aminokwasu; zastanówmy się nad własnościami takiego elektrolitu.

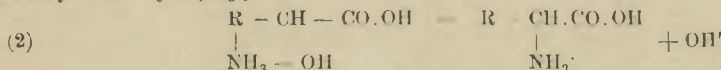
Dysocjację elektrolityczną aminokwasu wyrażamy przez następujące równania:



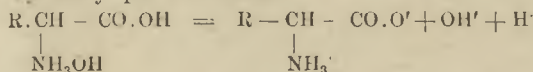
Własności zasadowe ma — mówiąc ściślej — nie aminokwas, lecz jego wodzian: związek, powstały z aminokwasu przez połączenie z cząsteczką wody, podobnie, jak wodorotlenek amonowy z amoniaku:



Mamy więc dysocjację:



Reakcja pierwsza prowadzi do anjonu aminokwasowego lub białkowego i do katjonu wodorowego; druga do katjonu aminokwasowego i anjonu wodorotlenowego. Trzeci rodzaj dysocjacji, wyrażony przez równanie

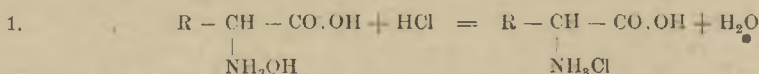


i prowadzący do jonu „hermafrodytycznego“, nie dałby się żadną miarą wykryć; dysocjacja taka prowadzi do jonów izoelektrycznych, więc nie wędrujących w polu elektrycznym, a nie powoduje pomnożenia liczby cząsteczek w roztworze; byłaby zresztą zahamowana przez współczynnik dysocjacji wody, ograniczający iloczyn (H^+) (OH^-) do wartości 10^{-14} .

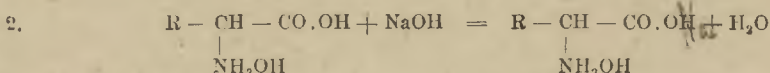
Ponieważ aminokwasy są słabymi kwasami i słabymi zasadami, przeto tylko bardzo drobna liczba cząsteczek jest zdysocjowana; charakter kwasowy przeważa nad zasadowym, przeto w roztworze jest więcej anjonów aminokwasowych aniżeli katjonów.

Roztwór aminokwasu oddziałuje obojętnie, a raczej amfoterycznie; jeżeli oddziałuje kwaśno, to tylko bardzo słabo; dysocjacja, wyrażająca się w przewodnictwie jest minimalną u aminokwasów, u peptydów, u białka. Ale własności kwaśne i zasadowe tych ciał obojętnych występują wtedy, kiedy do roztworu dodać zasady lub kwasu:

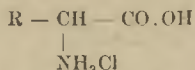
Każda grupa aminowa zobojętnia równoważnik kwasu:



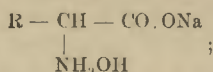
Każda grupa kwasowa zdoła zobojętnić równoważnik zasady:



Sole takie, jak

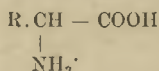


oddziałują w roztworze wodnym skutkiem hidrolizy kwaśno, tak, jak wszystkie sole słabych zasad z silnymi kwasami; podobnie oddziałuje zasadowo sól:

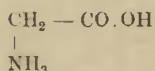


jest to skutkiem hidrolizy, t. j. odwrócenia częściowego reakcji 1 i 2, na mocy prawa działania mas. Wyobraźmy sobie, że przez użycie nadmiaru cząsteczek aminokwasu wobec kwasu lub zasady stłumiliśmy hidrolizę, przeprowadzając reakcję prawie zupełnie tak, jak zaznaczono w równaniach 1 i 2.

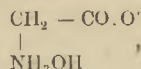
Wiemy, że choć słabe kwasy i słabe zasady są zdysocjowane w stopniu minimalnym, to ich sole dysocjują prawie zupełnie. Wynika stąd, że aminokwasy związane z kwasami albo z zasadami rozpadną się na jony i że katjony



zawarte w roztworach aminokwasów czystych tylko w niedostrzegalnych ilościach, znajdują się obficie w takich roztworach, które zawierają kwasy; jeżeli np. do 1 l normalnego roztworu glikokolowego, dodać równą objętość $\frac{1}{10}$ n HCl, wtedy płyn zawiera $\frac{1}{10}$ gram-cząsteczki jonu



Analogicznie ma się rzecz z jonami



które znajdują się w roztworach glikokolu, zadanych zasadą.

Ciała amfoteryczne, a szczególnie bliżej nas obchodzące aminokwasy, peptydy i białka, są obojętne i niezdysocjowane w roztworach czystych; w roztworach zawierających kwasy sprawną się jak zasady, zobojętniając kwas i tworząc sole o katjonach aminokwasowych; w roztworach zasadowych działają jako kwasy, zobojętniając zasady i tworząc sole o anjonach aminokwasowych.

Prawa dysocjacji i działania zobojętniającego aminokwasów możemy ująć w ścisłą formę.

Oznaczamy stężenie anjonów aminokwasowych przez znak (A'), stężenie katjonów przez (K'); stężenie aminokwasu w roztworze przez (A); wtedy stężenie cząsteczek niezdysocjowanych (C) wyniesie

$$C = (A) - [(A') + (K')].$$

Podług prawa działania mas mamy

$$\frac{(A') \cdot (H^+)}{C} = k_a; \quad \frac{(K') \cdot (OH')}{C} = k_b,$$

gdzie k_a oznacza współczynnik dysocjacji aminokwasu jako kwasu, k_b , jako zasady*). Stąd wynika, że

$$(A') = k_a \frac{C}{(H^+)}, \quad \text{zaś } (K') = k_b \frac{C}{(OH')}.$$

zatem

$$C = (A) - (A') - (K') = A - \frac{k_a C}{(H^+)} - \frac{k_b C}{(OH')};$$

$$C = \frac{A}{1 + \frac{k_a}{(H^+)} + \frac{k_b}{(OH')}}.$$

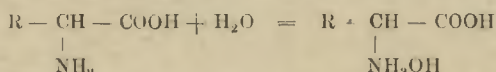
Ponieważ stężenie jonów wodorotlenowych (OH) można wyrazić na podstawie równania dysocjacji wody:

$$(H^+) \cdot (OH') = k_w \approx 10^{-14} \text{ (dla } 22^\circ),$$

przeto mamy:

$$C = \frac{A}{1 + \frac{k_a}{(H^+)} + \frac{k_b}{k_w} (H^+)}.$$

*) Współczynnik dysocjacji zasadowy ma charakter złożony; z równania:



wynika

$$\frac{(\text{R} - \text{CH} \cdot \text{NH}_3\text{OH} - \text{COOH})}{(\text{R} - \text{CH} \cdot \text{NH}_2 - \text{COOH})} = k_1 \cdot (\text{H}_2\text{O}) = k_2.$$

Zatem: (wodzian) = k_2 · (aminokwas); dalej: (wodzian) = (katjon) + (OH'), więc:

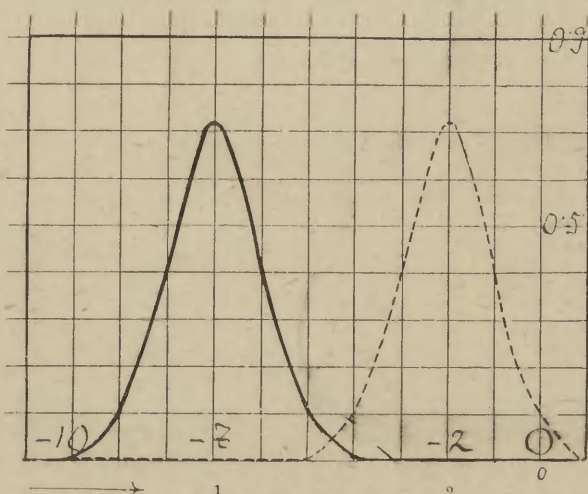
$$\frac{(K') \cdot (OH')}{(\text{wodzian})} = \frac{(K') \cdot (OH')}{k_2 (A)} = k_3; \quad \frac{(K') \cdot (OH')}{(A)} = k_2 k_3 = k_b.$$

Część nierozszczepioną wyrazimy przez iloraz $\frac{C}{A}$, który wynosi:

$$(1) \quad \frac{C}{A} = \rho = \frac{1}{1 + \frac{k_a}{(H)} + \frac{k_b}{k_w}(H)}$$

część aminokwasu dysocjowana równa się wtedy $(1 - \rho)$.

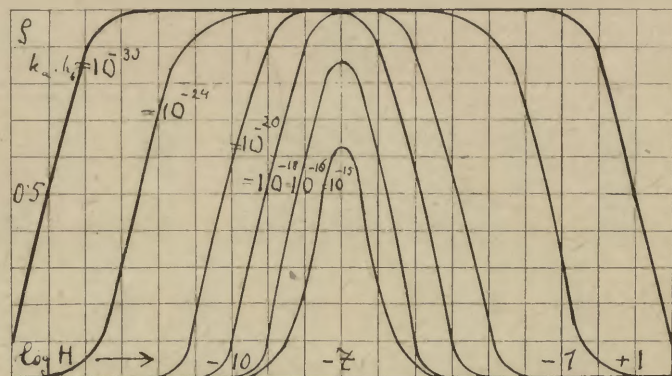
Z równania (1) wynika, że stopień dysocjacji, czyli ułamek cząsteczki aminokwasu rozłożony na jony, zależy od współczynników dysocjacji kwasowej i zasadowej



Ryc. 47.

aminokwasu; ale u danego aminokwasu można część zdysocjowaną i część niezdisocjowaną wyrazić jako funkcję stężenia jonów wodorowych w danym roztworze. Kwasowość i alkaliczność rzeczywista danego roztworu mierzy się przez stężenie jonów wodorowych; płyny o stężeniu jonów wodorowych wynoszącem więcej aniżeli 10^{-7} , uważamy za kwaśne, o stężeniu mniejszem niż 10^{-7} za zasadowe. Jako miary kwasowości lub zasadowości używamy ujemnego logarytmu stężenia jonów wodorowych, który oznaczamy

przez znak P_H i nazywamy wskaźnikiem wodorowym; jeżeli stężenie (H) wynosi 10^{-8} , to wyrażamy je przez $P_{(H)} = -\log 10^{-8} = 8$.



Ryc. 48.

z założeniem, że $k_a = 10^{-3}$, $k_b = 10^{-13}$; w jednym i w drugim wypadku $k_a, k_b = 10^{-16}$.

Przebieg obydwu krzywych jest podobny, tylko że krzywa, która odpowiada silniejszemu kwasowi ($k_a = 10^{-3}$), przebiega w dziedzinie odciętych, odpowiadających wyższemu stężeniu (H) . Dla wysokich stężeń kwasu [dużych (H)] dysocjacja aminokwasu na katjony jest zupełna; z obniżeniem (H) wartość części niedysocjowanej

Wykreślmy krzywe, dane przez równanie (1); oś rzędnych przedstawia niezdisocjowaną część aminokwasu, peptonu albo białka, oś odciętych logarytm stężenia jonów wodorowych. Rycina 47 przedstawia w krzywej 1. przebieg dla aminokwasu, dla którego przyjmujemy, że $k_a = k_b = 10^{-8}$, w krzywej 2. to samo,

zaczyna wzrastać, dochodzi do maksimum, a potem znowu opada. Ale dysocjacja, którą wyraża opadająca część krzywej, to już nie dysocjacja aminokwasów na katjony, lecz na anjony; i ona dochodzi do osi odciętych. Poniżej tej kwasowości, t. j. w roztworach bardziej zasadowych, cały aminokwas znajduje się w postaci jonu kwasowego.

Na krzywych ryciny 48 są wykreślone krzywe, przedstawiające zależność ułamka niedysocjowanego od stężenia jonów wodorowych dla różnych amfolitów, dla których iloczyn $k_a \cdot k_b$ ma rozmaite wielkości, ale $k_a = k_b$. Dla tego ostatniego warunku skupiają się wszystkie symetrycznie około prostopadłej do punktu osi odciętych, odpowiadającego stężeniu jonów wodorowych w wodzie czystej. Ale przebieg każdej krzywej zależy w sposób nader ciekawy od wartości k_a , k_b : tylko krzywe amfolitów o wartościach tego iloczynu mniejszych niż 10^{-18} (takim amfolitem jest np. histydyna) mają ostry punkt najmniejszej dysocjacji; natomiast dla amfolitu bardzo słabego jako kwas i jako zasada, gdzie $k_a \cdot k_b = 10^{-20}$ (takim jest np. tyrozyna), mamy szeroki rąb stężenia jonów wodorowych — 10^{-8} — 10^{-6} , któremu odpowiada dysocjacja równa zeru. A tylko w roztworach amfolitów, których $k_a \cdot k_b$ jest równe lub mniejsze niż 10^{-18} , mogą istnieć takie stężenia (II), przy których dysocjacja amfolitu spada do zera. A wszystkie aminokwasy naturalne, o ile były badane, z wyjątkiem histydyny ($k_a \cdot k_b = 1.25 \cdot 10^{-17}$) i kwasu asparaginowego ($k_a = 1.5 \cdot 10^{-4}$, $k_b = 10^{-12}$, $k_a \cdot k_b = 1.8 \cdot 10^{-16}$), mają $k_a \cdot k_b$ mniejsze niż 10^{-18} .

Współczynniki zasadowe i kwasowe dysocjacji amfolitów są znane na podstawie hidrolizy soli; dla soli słabego kwasu z mocną zasadą, np. cyjanku potasowego, podaliśmy równanie:

$$\frac{(\text{OH}')^2}{(\text{CN}')^2} = \frac{k \cdot \text{wody}}{k \cdot \text{dysocjacji kwasu pruskiego}'}$$

natomiast dla soli słabej zasady z mocnym kwasem, np. NH_4Cl , mamy

$$\frac{(\text{NH}_4')}{(\text{H}')^2} = \frac{k \cdot \text{wody}}{k \cdot \text{dysocjacji wodorotlenku amonowego}'}$$

Podobnie można dla glikokolu obliczyć współczynnik dysocjacji kwaśnej ze stężenia jonów wodorotlenowych w roztworze glikokolanu sodowego, a stałą dysocjacji jako zasady ze stężenia jonów wodorowych w roztworze chlorku glikokolowego. Tak np. wynosi dla:

	k_a	k_b
Glikokolu	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$2.7 \cdot 10^{-12}$
Alaniny	$1.9 \cdot 10^{-10}$	$5.1 \cdot 10^{-12}$
Leucyny	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$2.3 \cdot 10^{-12}$
Histydyny	$2.2 \cdot 10^{-9}$	$5.7 \cdot 10^{-9}$
Kwasu asparaginowego	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-12}$

Z przebiegu krzywych widać — i łatwo to także wyrozumować — że dla każdego amfolitu, aminokwasu, peptydu lub białka, istnieje pewne stężenie jonów

wodorowych, w którym roztwór zawiera najmniej cząsteczek zdysocjowanych; przy pobieżnym traktowaniu sprawy stwierdziliśmy, że dzieje się to w roztworach obojętnych. Teraz widzimy, że wartość tego szczególnego stężenia (H') zależy od wielkości współczynników dysocjacji kwasowej k_a i zasadowej k_b danego amfolitu. Stężenie jonów wodorowych, dla którego niezdysojowany ułamek gram-cząsteczki ma wartość największą, nazywamy punktem izoelektrycznym I dla danego amfolitu; z równania (1) obliczamy ten punkt zapomocą rachunku maksymów.

Funkcja ma maksimum przy tej wartości zmiennej niezależnej (w naszym wypadku jest nią H'), dla której pierwsza pochodna równa się zeru a druga pochodna ma wartość dodatnią.

Według równania (1) ρ ma wartość maksymalną, jeżeli $\frac{d\rho}{d(H')} = 0$. Ze względów rachunkowych obliczymy nie maksimum ρ , lecz identycznie z niem minimum odwrotności:

$\frac{1}{\rho} = 1 + \frac{k_a}{(H')} + \frac{k_b(H')}{k_w}$. A zatem:

$$\frac{d\left(\frac{1}{\rho}\right)}{d(H')} = -\frac{k_a}{(H')^2} + \frac{k_b}{k_w} = 0;$$

$$(H') = I = \sqrt{\frac{k_a}{k_b} \cdot k_w}$$

Zbytecznem dodać, że punkt izoelektryczny, to wierzchołek krzywych, wykreślonych w rycinie 48, i że jest punktem tylko dla tych amfolitów, dla których iloczyn $k_a \cdot k_b$ jest dość wielki: że natomiast u takich, u których $k_a \cdot k_b <$ niż 10^{-18} , nie może być mowy o punkcie izoelektrycznym, lecz tylko o pasie izoelektrycznym.

Szczególny ten punkt, charakterystyczne dla każdego elektrolitu amfoterycznego stężenie jonów wodorowych, ma następujące własności:

1. W punkcie izoelektrycznym stężenia anjonów i katjonów (amino-kwasu, peptydu, białka) są równe: wobec tego przy elektrolizie nie może nastąpić przesunięcie amfolitu ani ku anodzie ani ku katodzie.

2. Suma anjonów i katjonów amfolitu przedstawia w punkcie izoelektrycznym wartość minimalną.

3. Ciało amfoteryczne zachowuje się jak zasada w roztworach o stężeniach (H') wyższych niż punkt izoelektryczny; obniża zatem kwasowość takich roztworów. W roztworach o stężeniach (H') niższych aniżeli jego I, działa jak kwas, więc zwiększa (H'), a zmniejsza zasadowość tych roztworów.

Podamy kilka przykładów:

Zasadowa histydyna ma współczynnik dysocjacji kwasowej $k_a = 2.2 \cdot 10^{-9}$, współczynnik dysocjacji zasadowej $k_b = 5.7 \cdot 10^{-9}$; punkt izoelektryczny leży przy stężeniu (H') $= 6.2 \cdot 10^{-9}$. Dla obojętnej alaniny mamy: $k_a = 1.9 \cdot 10^{-10}$, $k_b = 5.1 \cdot 10^{-12}$; $I = 1.9 \cdot 10^{-7}$. Dla kwaśnego kwasu asparaginowego wreszcie: $k_a = 1.5 \cdot 10^{-4}$, $k_b = 1.2 \cdot 10^{-12}$, $I = 1.7 \cdot 10^{-3}$.

Punkt izoelektryczny leży zatem dla alaniny przy oddziaływaniu niemal obojętnem, dla asparaginy przy oddziaływaniu mniej więcej kwasu solnego $1/1000$ normalnego, dla histydyny przy reakcji alkalicznej, w której fenolftalein przybiera barwę czerwoną.

• Dla feniloalaniny punkt izoelektryczny odpowiada stężeniu

$$(H') = 3.3 \cdot 10^{-5}, \text{ czyli } P_{(H')} = 4.48.$$

Dodajmy do roztworów zakwaszonych (kwasem octowym z octanem sodowym) — równych ilości feniloalaniny; przed dodaniem feniloalaniny P_H dla roztworów wynosi:

Wskaźnik wodorowy P_{H} przed dodaniem feniloalaniny . . .	3.75	4.10	4.27	I	4.58	4.66	5.07	5.45
				4.48				
Po dodaniu feniloalaniny . . .	4.01	4.22	4.43	4.48	4.57	4.55	4.78	4.72
Różnica P_{H}	0.28	0.12	0.16	0	0.01	0.11	0.29	0.73

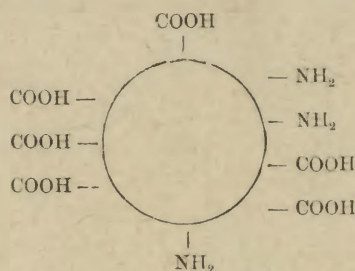
Feniloalanina obniża zatem stężenie jonów wodorowych w roztworze wtedy, jeżeli jest ono większe niż stężenie izoelektryczne dla feniloalaniny, że natomiast podnosi je, jeżeli (H) jest mniejsze niż I. W pierwszym wypadku feniloalanina działa jako zasada, w drugim jako kwas.

A ponieważ dysocjacja elektrolityczna jest w punkcie izoelektrycznym bezwzględnie najmniejsza, przeto i rozpuszczalność amfolitów musi być najmniejsza. Rozpuszczalność całkowita R danego amfolitów składa się: ze stężenia cząsteczek niedysocjowanych (r), stężenia anionów (A') i kationów (K') amfolitowych.

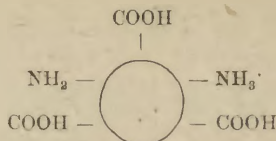
$(R) = (r) + (A') + (K')$; jeżeli (A') + (K') ma wartość minimalną, wtedy i suma $(r) + (A') + (K')$ ma wartość minimalną, gdyż powstałe z A' i K' cząsteczki niedysocjowane amfolitów spowodują przekroczenie wartości r i wykrywalizowanie się amfolitów. Wpływ stężenia jonów wodorowych na rozpuszczalność zauważa się szczególnie u amfolitów trudno rozpuszczalnych.

Minimum rozpuszczalności jest ostre — podobnie jak punkt izoelektryczny — albo też przedstawia się jako szeroki pas, zależnie od wartości iloczynu $k_a \cdot k_b$. Im większy ten iloczyn, tem ostrzejsze minimum. Tak np. dla kwasu p-aminobędźwinowego mamy $k_a \cdot k_b = 2 \cdot 10^{-16}$; minimum rozpuszczalności jest ostre i leży teoretycznie przy $(H) = 1.7 \cdot 10^{-4}$. Doświadczalnie stwierdzono, że również i minimum rozpuszczalności leży około $1.6 \cdot 10^{-4}$. Dla tyrozyny: $k_a \cdot k_b = 10^{-20}$; pas izoelektryczny i pas najmniejszej rozpuszczalności jest szeroki i dlatego trzeba dodać sporych ilości zasady (NaOH, NH_3), albo kwasu (HCl), ażeby zwiększyć rozpuszczalność tyrozyny w wodzie, podczas gdy rozpuszczalność kwasu aminobędźwinowego zmienia się za dodaniem najmniejszych ilości kwasu lub zasady.

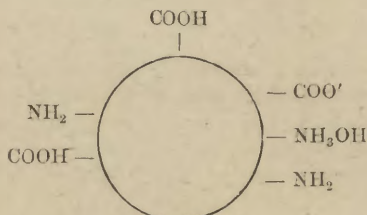
Spróbujmy zastosować wyniki teorii związków amfoterycznych do białka. Wyobraźmy sobie białko w postaci wielkiej sfery, która przedstawia schematycznie zwoje łańcuchów peptydowych, a na powierzchni tej sfery tu i owdzie rozmieszczone rodniki charakterystyczne aminokwasów: grupy aminowe i karboksylowe; schemat następujący podaje taką sferę w przekroju:



W białkach kwaśnych (globulinach) przeważają karboksyle, w zasadowych (histonach) rodniki aminowe. Takie cząsteczki dysocjują się elektrolitycznie jak inne amfolyty: tworzą kationy białkowe:

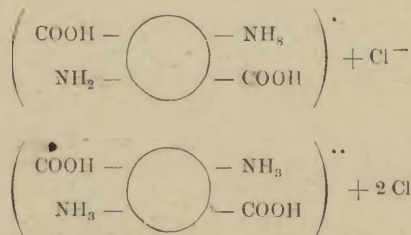


i anjony wodorotlenowe OH' , albo anjony białkowe:

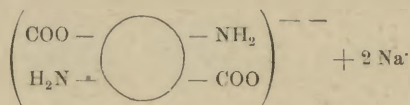


i jony wodorowe H . Stąd naboje elektryczne białka obojętnego. Dysocjacja jest oczywiście bardzo słaba.

Olbrzymia cząsteczka tworzy z kwasami sole o katjonie albuminowym jedno- albo wielowartościowym i o anionie kwasu dodanego; sól taka jest wysoce zdysocjowana.



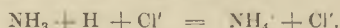
Z zasadami tworzy białko sole o anionie białkowym i katjonie zasady dodanej, np.



W zwykłym białku (np. surowiczem albo kurzem) przeważa charakter kwaśny nad zasadowym. Białko takie wędruje w polu elektrycznym do anody, ale wystarczy dodać bardzo drobnej ilości kwasu, ażeby obniżyć szybkość wędrowania: obniża się przytem liczba anjonów białkowych i dochodzi do punktu izoelektrycznego, więc do tego stężenia jonów wodorowych, przy którym dane białko nie wędruje w polu elektrycznym ani do anody ani do katody. Kazeina np. nie wędruje przy stężeniu jonów wodorowych równem $2 \cdot 10^{-5}$; stąd $\frac{K_a}{K_b} = 5 \cdot 10^4$; stała dysocjacji kwasowa znacznie wyższa niż zasadowa. Punkt izoelektryczny jest ze względu na własności białka szczególnym: pamiętamy, że odpowiada mu nie tylko równość liczby katjonów i anjonów białkowych, ale także minimum dysocjacji. Dodanie większych ilości kwasu wzmoże dysocjację białka na katjony białkowe: białko zacznie wędrować ku katodzie.

Kataforeza*), zależna co do kierunku od stężenia jonów wodorowych w roztworze, jest właściwością ogólną białek, białek złożonych, fermentów.

Kataforeza nie jest jedynym zjawiskiem, w którym ukazuje się jonizacja białka i zdolność tworzenia soli. Już takie fakty powszednie, jak rozpuszczalność większości białek (b. słabo kwaśnych!) w bardzo rozcieńczonych zasadach albo nieco bardziej stężonych kwasach przemawiają za tworzeniem soli białkowych; można wykazać doświadczalnie, że po dodaniu kwasu do roztworu białkowego jon wodorowy znika podobnie, jak po dodaniu kwasu do zasady:

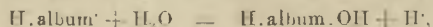


Stężenie jonów wodorowych mierzymy zapomocą elektrod wodorowych; stężenie jonów chlorowych zapomocą analogicznych elektrod chlorkowych. Otóż po dodaniu do białka drobnych ilości kwasu solnego (roztworu jonów H' i Cl'), można stwierdzić, że jony wodorowe znikną, a jony chlorowe pozostaną; zgadza się to zupełnie z teorią.

Dodając do 1.09% białka surowicy krwi bydlęcej (oczyszczonej przez bardzo długo trwającą djalizę) stopniowo coraz większych ilości kwasu solnego i mierząc przytem stężenie jonów wodorowych, otrzymano następujące wyniki:

Stężenie dodanego HCl	(II) wolne w roztworze	(H) związane w jonach albuminowych	(H) związane, wyrażone w odsetkach do- danych (H)
$2 \cdot 10^{-3}$	$0.0185 \cdot 10^{-3}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$	99
$5 \cdot 10^{-3}$	$0.308 \cdot 10^{-3}$	$4.56 \cdot 10^{-3}$	94
$10 \cdot 10^{-3}$	$1.87 \cdot 10^{-3}$	$7.76 \cdot 10^{-3}$	81
$17 \cdot 10^{-3}$	$7.21 \cdot 10^{-3}$	$9.12 \cdot 10^{-3}$	56
$20 \cdot 10^{-3}$	$9.24 \cdot 10^{-3}$	$9.92 \cdot 10^{-3}$	52
$40 \cdot 10^{-3}$	$26.0 \cdot 10^{-3}$	$11.8 \cdot 10^{-3}$	31

Widzimy, że nadmiar białka wiąże zupełnie drobne ilości kwasu. W roztworach białkowych stężonych drobnymi ilościami kwasu nie istnieją ani jako kwas ani jako jon wodorowy! Im więcej kwasu w roztworze białka, tem mniejszą jest część związana; jeżeli nawet ilość roduników zasadowych wystarczyłaby na ilość cząsteczek kwasowych, to jednak sól tak słabej zasady z tak mocnym kwasem ulegnie w roztworze wodnym hidrolizie:



dla której równowagę określa równanie:

$$\frac{(\text{H.album.OH})(\text{H}')}{(\text{H.album})} = k.$$

*) Kataforeza nie różni się od wędrowania anjonów lub katjonów elektrolitów drobno-cząsteczkowych przy elektrolizie.

Z równania wynika, że dla danych ilości białka ilość katjonu albuminowego będzie tem większa, im większe stężenie jonów wodorowych; że natomiast dla danej ilości kwasu ilość jonu wodorowego będzie tem mniejsza, im większe stężenie białka.

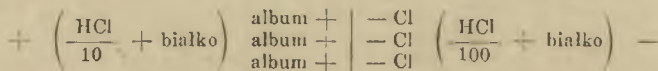
Następująca tablica wykazuje zobojętnienie jednakowych ilości kwasu: (100 cm³ 0·05 norm. HCl) i zasady: (100 cm³ 0·05 norm. NaOH) przez zmienne ilości białka dodanego:

Ilość białka dodana w gramach	Stosunek kwasu związanego do całości kwasu w %	Stosunek ciężarowy kwasu związanego do białka	Stosunek zasady związanej do całości zasady w %	Stosunek ciężarowy zasady związanej do białka
0·8	18·9	0·044	14·4	0·035
1·6	33·3	0·038	27·4	0·034
3·2	60·2	0·034	60·2	0·037
6·4	96·56	0·027	97·0	0·030
12·8	99·67	0·014	99·88	0·0156

Na pograniczu różnych roztworów elektrolitowych istnieją siły elektrobodźcze, wywołane przez warstwy podwójne jonów dodatnich i ujemnych, które utrzymują się skutkiem różnic w szybkości dyfuzji: jeżeli roztwór $\frac{1}{10}$ n HCl graniczy z roztworem tegoż kwasu $\frac{1}{100}$ n, to chyżej wędrujący dodatni jon wodorowy przejdzie do płynu rozcieńczonego w ilości większej niż ujemny jon chlorowy; skutkiem tego istnieje pomiędzy obydwu płynami różnica potencjału, skierowana warstwą dodatnią w stronę płynu bardziej rozcieńczonego*):



Elektroda odwracalna, zanurzona w kwasie rozcieńczonym, będzie tedy dodatnią, w kwasie stężonym — ujemną. Jeżeli układ kwasów zastąpimy przez roztwory tych samych kwasów w 10% żelatynie, więc w obecności nadmiaru białka, to na miejscu lekkich jonów wodorowych powstaną bardzo ciężkie, prawie nieruchome katjony albuminowe (jony chlorowe są w porównaniu z niemi bardzo ruchliwe i wyprzedzają je); wobec tego siła elektromotoryczna tego nowego ogniwa ma kierunek odwrotny:



W istocie, siła elektromotoryczna takiej kombinacji kwasów i białka ma kierunek odwrotny do kierunku tej samej kombinacji bez białka; a koloidy nieamfoteryczne, obojętne jak skrobja, glikogen, agar, nie wywierają podobnego wpływu.

*) Porównaj str. 90 i nast.

W ogniwie

Elektroda normalna	0·1 KCl	0·1 HCl	0·01 HCl	0·01 KCl	0·1 KCl	Elektroda normalna
1	2	3	4	5	6	

mamy siły elektrobodźce: (1) + (6) = 0, (2) + (4) = 0; siła 5 jest bardzo drobna; siła elektrobodźca ogniwa jest dana przez skok potencjału 3; wynosi ona + 0·0402 Volt. W ogniwie:

Elektroda normalna	0·1 KCl	0·1 HCl	Żelatyna 10% + 0·1 HCl	Żelatyna 10% + 0·1 HCl	0·01 HCl	0·01 KCl	0·1 KCl	EIN
1	2	3	4	5	6	7	8	

mamy: (1) + (8) = (2) + (6) = (3) + (5) = 0, siła elektrobodźca dana jest przez skok (4) (gdyż skok (7) jest bardzo mały [0·0003 Volt]); wynosi ona — 0·0232 Volt.

Prądy elektryczne w ustroju zwierzęcym powstają skutkiem działania kwasów w środowiskach białkowych; zjawiska opisane są bez wątplenia faktami podstawowymi elektryczności zwierzęcej: wyjaśniają one sposób działania elektrobodźczego błony białkowej, przegradzającej roztwory kwasne.

Badania nad własnościami roztworów białkowych zjonizowanych maksymalnie w roztworach kwasnych albo zasadowych a zjonizowanych najmniej w roztworach, odpowiadających stężeniem jonowodorowem punktowi izoelektrycznemu, doprowadziły do wniosku, że powinowactwo białka do wody i — co za tem idzie — rozpuszczalność pozostają w ścisłym związku z jonizacją. Jony białkowe mają większe powinowactwo do wody aniżeli niezdysojowane cząsteczki białka.

Stwierdzono, że w punkcie izoelektrycznym, gdzie jonizacja białka jest najmniejsza, leży zarazem minimum tych właściwości, które zależą od uwodnienia cząsteczek białkowych. Więc lepkość roztworu białkowego, zależna od wielkości sfer białkowo-wodnych, jest najmniejszą w punkcie izoelektrycznym, wzrasta z przesunięciem jonów wodorowych w kierunku kwasów lub zasad. Napięcie powierzchniowe roztworu białkowego jest największe wtedy, kiedy lepkość jest najmniejsza, więc w punkcie izoelektrycznym. Takie białka, które pęcznieją w wodzie lub roztworach, pęcznieją najmniej w płynach o (H), odpowiadającym punktowi izoelektrycznemu danego białka; takie, które ścinają się w pewnych temperaturach, ścinają się najłatwiej, t. j. przy najniższej temperaturze, jeżeli znajdują się w stanie izoelektrycznym. W tym stanie białka dają się najłatwiej osadzić; białko izoelektryczne strąca się zapomocą mniejszej ilości alkoholu, aniżeli białko zdysocjowane.

Ciśnienie osmotyczne roztworów białkowych ma również minimum w punkcie izoelektrycznym: jeżeli ciśnienie osmotyczne roztworu żelatyny (1·5%) wynosi 8 mm Hg, to po dodaniu do stężenia, wyrażonego w ułamkach stężenia normalnego:

	K w a s u HCl					Z a s a d y KOH			
	1/412	1/620	1/1024	1/2050	1/2100	1/3100	1/620	1/412	1/310
Ciśnienie osmotyczne wynosi	39·3	34·9	26·5	12·3	6·8	14·1	23·7	25·1	29·0

Minimum ciśnienia leży zatem przy reakcji słabo kwaśnej. Podniesienie ciśnienia osmotycznego za dodaniem kwasu lub zasady jest odwracalne, znika po zobojętnieniu; polega na dysocjacji i wyższym uwodnieniu białka.

Wypada dodać, że sole obojętne przeciwdziałają wszystkim wymienionym zmianom własności fizycznych, wywołanym przez związanie z jonizacją uwodnienie białka. Sole zmniejszają lepkość, zwiększają napięcie powierzchniowe, zmniejszają skłębienie płaszczyzny światła spolaryzowanego i pęcznienie w kwasie lub zasadzie, obniżają ciśnienie osmotyczne białka: działają w porządku szeregu Hofmeistera lub przeciwnym, zależnie od oddziaływania roztworu. Mamy tu do czynienia z odwodnieniem jonów białkowych, a nie z rozbrojeniem. Zresztą i sam kwas lub zasada w nadmiarze może działać odwadniająco czyli też wysalająco na sole białkowe*).

Zdolność zobojętniania kwasów i zasad czyni z białka najważniejszy regulator oddziaływania w płynach ustroju. Do surowicy krwi, płynu ściśle obojętnego, można dodać znacznych ilości kwasu, nie zmieniając prawie zupełnie oddziaływania. Jeżeli dodać do 100 cm³ roztworu 8% białek surowicznych: 22·5 cm³ $\frac{1}{100}$ n HCl, to stężenie jonów wodorowych przesunie się z 0·37 · 10⁻⁷ tylko do 1 · 10⁻⁷! Ta sama ilość kwasu przesunęłaby stężenie (H) wody z 10⁻⁷ aż do 0·18 · 10⁻².

O klasie soli białkowych, których własności są podstawą barwienia histologicznego, mianowicie o solach z zasadami albo kwasami barwników organicznych, będzie mowa w innym rozdziale.

*

Szczególny rodzaj z mian stanu skupienia białka stanowi ścięcie się; jest to zmiana chemiczna, powodująca zmianę rozpuszczalności.

Zmiana ta jest znaną z życia codziennego: płynne białko jaja kurzego ścina się po gotowaniu i zamienia na elastyczną, nieprzeźrystą białą galaretkę, która nie rozpuści się już w zimnej wodzie; mięso lub inne tkanki zmieniają po gotowaniu zupełnie swoją konsystencję, przedewszystkiem tracą wiele wody; białko zawarte w słabo kwaśnym moczu chorego wypada po zagotowaniu w postaci kłaczek — białko staje się zupełnie nierozpuszczalnem. Mamy tu do czynienia ze zjawiskiem bardzo ogólnem: prawie wszystkie białka, powstałe w ustrojach żywych w temperaturach niskich, nie przekraczających 40°, zmieniają zupełnie swoje własności w temperaturach powyżej 70°; stają się przeważnie nierozpuszczalnymi i to nieodwracalnie.

Spróbujmy zanalizować to zjawisko: bierzemy roztwór białka kurzego, starannie djalizowany, i nadajemy mu oddziaływanie prawie obojętne. Roztwór jest przezroczysty, daje naturalnie zjawisko Tyndalla, ale pod ultramikroskopem widać w nim tylko rzadkie cząstki. Ażeby białko wysolić, trzeba dodać znacznej ilości soli: odpowiednio do wysokich granic nasycenia solą, osadzających to białko. Zagotujmy ten roztwór: zajdzie w nim pozornie niewielka tylko zmiana: roztwór przezroczysty i klarowny stanie się zlekka opalizującym. W ultramikroskopie zobaczymy już poważną zmianę: mamy przed sobą typową zawiesinę koloidową: pole skrzy się od drobnych świecących cząstek. Ale najważniejszą różnicę spostrzeżemy po dodaniu kropli roztworu soli kuchennej do kilku cm³ płynu: powstanie obfity kłaczkowy osad, nierozpuszczalny w wodzie czystej. Z pierwotnego, niezagotowanego roztworu nie zdołalibyśmy wytrącić białka solą kuchenną, nawet w zupełnym nasyceniu.

*) Ob. teorję działania nadmiaru kwasu i zasady, oraz soli, na ciśnienie osmotyczne roztworów białkowych. J. Loeb, *Journal of general physiology*, tom 2, str. 273—293 (1920). Podstawy teorji ob. to dzieło, str. 182. Żelatynian sodowy, oddzielony przez błonę kolodjonową od wody czystej, przyciąga przez swój wielowartościowy anion dodatnią wodę; kwasy i sole konkurują z tem działaniem zależnie od rodzaju zawartych w nich jonów.

Zmiana, która tu zaszła, łatwo sprowadzić do znanych pojęć: z roztworu koloidowego powstała zawiesina koloidowa, a zawiesinę koloidową wytrącono za pomocą drobnej ilości soli, naturalnie nieodwracalnie. Druga część tej przemiany, wytrącenie zawiesiny, podlega ogólnym prawom osadzania zawiesin koloidowych; prawa te poznaliśmy. Zajmiemy się zatem głównie tymi procesami, które zamieniają roztwór koloidowy na zawiesinę koloidową, białko rozpuszczalne na nierozpuszczalne. Proces ten nazywa się denaturowaniem białka.

Nie wiemy, na czem ten proces polega: czy to nawodnienie białka, jak twierdzą jedni, czy też odwodnienie, jak chcą to pojmować drudzy; czy jest reakcją, odbywającą się w obrębie cząsteczki białka, czy też polegającą na spojeniu kilku cząsteczek w jedną. Wiemy tyle tylko, że jeżeli gotować białko w obecności bardzo drobnych ilości kwasu — zarówno jony wodorowe (H^+) jak wodorotlenowe (OH^-) przyspieszają zdenaturowanie białka —, to części kwasu ubywa z roztworu; jeżeli gotuje się w obecności zasady, to, przeciwnie — ubywa część zasady; kwas albo zasada wchodzi w skład cząsteczki białka denaturowanego.

Denaturowanie odbywa się u różnych rodzajów białek pozornie w różnych temperaturach, które często podaje się jako charakterystyczne dla tych białek stałe. Mogłoby się zdawać, że ta „temperatura ścinania się“ jest temperaturą krytyczną w tem znaczeniu, jak odpowiadająca przemianie alotropicznych pierwiastków; rzecz ma się jednak zupełnie odmiennie.

Denaturowanie białka jest mianowicie osobliwą reakcją chemiczną, która odznacza się nader wysokim współczynnikiem cieplnym szybkości reakcji. Podług reguły van t' Hoffa* szybkość reakcyj chemicznych zwykłych wzrasta mniej więcej w dwójnasób z podniesieniem temperatury o 10° ; natomiast szybkość denaturowania albuminy surowicznej wzrasta prawie w dwójnasób z podniesieniem ciepłoty o 1° ! Dlatego też szybkość może w obrębie kilku stopni wzrosnąć tak dalece, że denaturowanie białka wydaje się reakcją, przebiegającą w mgnieniu oka: jeżeli w ciepłocie 30° ścięcie białka trwałoby 1000 lat, to w 60° trwałoby 57 sekund, a w 65° tylko 1·8 sekundy!

Zmiany wywołane w cząsteczce białka przez denaturowanie są nieznaczne: niema oczywiście mowy o zmianach rodzaju składników albo ich przestawieniu. Musimy sobie raczej wyobrazić, że zmiany dotyczą grup rozstawionych na powierzchni obrzyniejszej cząsteczki i że polegają na ubezwodnieniach między grupami aminowymi a karboksylowymi.

Białka, to naturalne produkta żywych komórek, produkta o ściśle określonych funkcjach, wyposażone w ściśle określone właściwości, jak rozpuszczalność, peęczliwość. Właściwości te osiągnięte są zapewne za pomocą szczególnego rozmieszczenia grup kwaśnych i zasadowych na powierzchni cząsteczki; z tego, że prawie wszystkie białka przechodzą po zagotowaniu (i pod wpływem innych czynników) w formy nierozpuszczalne, musimy wnioskować, że raczej nierozpuszczalność i niepeęczliwość jest właściwością prawdziwie podobną tych wielkich cząsteczek białkowych, ze białka denaturowane są formami trwalszemi!

Te własności białka, które zależą od rodzaju wchodzących w jego skład aminokwasów i od sposobu ich powiązania nie ulegają zmianie przy denaturowaniu. Więć własności kwaśne lub zasadowe, własności tworzenia soli, także z barwnikami, odczyn barwne białka, strawność — wszystko to nie ulega zmianie, albo zmianie bardzo nieznacznej*).

*) Znaczenie biologiczne zmian chemicznych, które określamy jak denaturowanie białka, ujawniło się w ogłoszonej niedawno pracy nad użytecznością fazeolinu (białka fasolowego) dla młodych szczurów. Białko to staje się użytecznem dopiero po zagotowaniu, albo zdenaturowaniu przez działanie $NaOH$.

Ogrzewanie roztworów nie jest jedynym sposobem denaturowania białka; ogrzewanie suchej substancji denaturuje się nawet kazeinę, która w gotowaniu roztworu nie ulega zmianie. Wszelkie osady białka rodzimego, otrzymane zapomocą alkoholu, acetonu, stężonego siarczanu amonowego lub innych soli, wszystkie te osady z czasem przechodzą w białko denaturowane, jeżeli się stykają z płynami, które je strąciły; nawet kryształy białka surowicznego, trzymane pod roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, zamieniają się z czasem w nierozpuszczalne pseudomorfozy.

W związku z denaturowaniem omówimy zmiany, które wywołuje w białku działanie kwasów lub zasad rozcieńczonych: zmiany, o których nie możemy powiedzieć, czy są zasadniczo różne od zmian przy denaturowaniu.

Białko zagęszczone skutkiem adsorbcji na powierzchni płynu również ulega zdenaturowaniu. Czy to kożuszek utworzony na powierzchni roztworu, czy ścianki piany ubitej z białka: białko raz zagęszczone ulega zmianie wtórnej. Kucharki wiedzą, że bicia piany z białka nie wolno przerywać, w przerwie białko zawarte w ściankach ubitej piany ulegnie denaturowaniu. Z białka, z którego raz pianę ubito, powtórnie piany ubić nie można. Krople chloroformu, emulgowanego z roztworem białka, otaczają się nierozpuszczalnymi błonkami białkowymi: są to otoczki „haptogenowe“, jak otoczki kropelek tłuszczu w mleku. Białko, osadzone przez adsorbcję na ciałach adsorbujących stałych, staje się zawsze zupełnie nierozpuszczalne.

Działanie kwasu nawet bardzo rozcieńczonego, zmienia szybko własności białka; jeszcze silniej działają zasady. Jeżeli ogrzewać roztwór białka z rozcieńczonym kwasem solnym (około 0.7%), albo jeżeli rozpuścić białko na zimno w stężonym kwasie solnym, to otrzymuje się substancję zupełnie zmienioną: białko nierozpuszczalne ani w wodzie, ani w roztworach soli, ale rozpuszczalne w kwasach i zasadach. Po zobojętnieniu kwasu otrzymamy więc osad, który się rozpuszczy w nadmiarze zasady. Stężone białka, zdenaturowane kwasem, tworzą galarety; galarety takie otrzymuje się, jeżeli działać na surowiec stężonym ługiem lub kwasem.

Białka zdenaturowane przez działanie kwasu nazywamy acydalbuminami; zdenaturowane działaniem zasady — białecznanami zasadowymi. Białeczany zasadowe są również nierozpuszczalne w wodzie, natomiast rozpuszczalne w kwasach i zasadach; mają własności wybitnie kwaśne, rugują nawet CO_2 z węglanu wapniowego. Białko ulega głębszym zmianom skutkiem działania ługu, aniżeli kwasu; dlatego można przez działanie ługu otrzymać z acydalbuminu albuminian zasadowy, ale nie można naodwrot otrzymać acydalbuminu z albuminianu zasadowego przez działanie kwasu.

Acydalbuminy zasługują na uwagę jako pierwsze przetwory strawienia białka w żołądku: skutkiem działania pepsyny i kwasu solnego tworzą się acydalbuminy, rozpuszczalne w kwasie i ługu, a te dopiero ulegają dalszemu strawieniu na albumozy i peptony. Białko mięsne, roztworzone kwasem solnym 1% owym, stanowi rozpuszczalny galaretowaty acydalbumin, który nosi nazwę syntoniny; niekiedy całą klasę acydalbuminową określa się jako syntoniny.

Niewiadomo, jak dalece cząsteczka białkowo ulega zmianie skutkiem przemiany na albuminian: nie umiemy rozróżnić, czy nastąpiły tu zmiany drobne, wyrażające się tylko w rozpuszczalności, czy też zmiany głębokie, jak rozprucie cząsteczki białka na kilka fragmentów. Oczywiście, nie ma podstaw do uważania białek denaturowanych przez ług albo kwas za ciała jednolite, za jednostki chemiczne.

Na podstawie zjawisk podstawowych denaturowania białka i rozkładu przez kwasy omówimy dwa ważne odczyny białkowe, które lekarzowi najczęściej służą do rozpoznawania białka w płynach, np. w moczu.

Pierwszy z nich, to proste zagotowanie moczu, słabo zakwaszonego kwasem octowym. Następuje wtedy zdenaturowanie białka, a ponieważ mocz zawiera sole, przeto zawiesina koloidowa białka nierozpuszczalnego zamienia się natychmiast w osad.

Pracownik nieprawny popełnia często błędy, które może mniej ciężko zaważyć na wykazywaniu białka w moczu, aniżeli w płynach, zawierających mniej soli. Jeden z tych błędów polega na dodaniu do badanego płynu zbyt wielkiej ilości kwasu, drugi na dodaniu ilości kwasu zbyt drobnej.

Jeżeli dodać zbyt wiele kwasu, to następuje zmiana białka na acyalbumin, przy gotowaniu nie powstanie osad. W braku soli wystarcza na to nadmiar kwasu nieznaczny; w obecności soli denaturowanie, utworzenie białka nierozpuszczalnego, poprzedza głębszą zmianę; ale większe stężeniu kwasu udaremni reakcję nawet przy użyciu dostatecznej ilości soli.

Jeżeli roztwór białka oddziaływa alkalicznie, a zatem zawiera zasadowe węglany, fosforany, jak surowica lub jajo kurcze, to gotowanie bez zobojętnienia, względnie słabego zakwaszenia doprowadzi niechybnie do utworzenia albuminianu zasadowego. Ze stężonych roztworów białka otrzymuje się wtedy w obecności soli wapniowych galarety sztywne, elastyczne; takim albuminianem (białczanem) wapniowym jest ścięte białko jaja kurzego. Z roztworów rozcieńczonych nie otrzymuje się osadu, chyba po ściśsem zobojętnieniu zagotowanego płynu.

Stąd wynika, że chcąc stracić przez zagotowanie białko z danego płynu, należy dbać o to, ażeby płyn zawierał dostateczną ilość soli obojętnych (NaCl, octan sodowy, szczawian sodowy lub potasowy) i żeby oddziaływał słabo kwaśno: do zakwaszenia należy używać wyłącznie słabego kwasu octowego. Przez zaniedbanie tych warunków narazamy się na wielkie błędy!

Drugi ważny odczyn białkowy polega na tem, że rozczyń białka nalewa się ostrożnie na stężony kwas azotowy: w obecności białka powstaje na pograniczu obydwu płynów biały osad. Odczyn ten polega prawdopodobnie na nierozpuszczalności azotanu acyalbuminowego w stężonym kwasie azotowym.

G. Systematyka białek.

Zanim przejdziemy do krótkiego zarysu systematyki ciał białkowych, podamy zasady tej systematyki i nomenklatury.

Prototypem białka są te związki białkowe, które występują w płynach krążących i sokach ustroju, albo w materiałach zapasowych zarodka (jaja): są to związki koloidowe, rozpuszczalne. Znano je najdłużej; od białka jaja kurzego pochodzi nazwa całej klasy. Od nazwy łacińskiej *albumen* pochodzi nazwa grupy mniejszej, obejmującej białka typowe *αα' ββγδ*: w tem znaczeniu mówimy o albuminach, natomiast pojęcie białka stosuje się w znaczeniu ogólniejszem.

Później poznano, że składnik główny ustroju zwierzęcego, budulec protoplazmy roślinnej i zwierzęcej, składa się z związków chemicznie bardzo blisko pokrewnych z albuminami, podporządkowano zatem całą grupę pod pojęcie białka, a w uznaniu pierwszorzędnej doniosłości tych związków nadano im nazwę grupy proteinowej, od greckiego *πρωτείου*, przodując. Wielokształtność i zmienność tych ciał nasuwa wyprowadzenie nazwy proteinów od bożka Proteusza, który umiał przybrać postać każdego zwierzęcia.

Nazwa „proteiny“ i nazwa „białka“ są to zatem synonimy, i w tem znaczeniu używa się ich w literaturze naukowej angielskiej i niemieckiej; Francuzi używają nazwy „substances albuminoides“.

W literaturze niemieckiej natomiast nadano nazwę albuminoidów, ciał białkowatych, pewnej odrębnej klasie związków białkowych: ciał stałych, przeważnie nierozpuszczalnych, które tworzą szkielety, tkanki łączne i tkanki zrogowaciałe ustrojów zwierzęcych.

Dziś zaliczamy te związki do grupy ogólnej białek, od których się zasadniczo nie różnią, a dla zaznaczenia ważnych ze względu na ich funkcje fizjologiczne własności fizycznych określa się je trafnie nazwą „skleroproteinów“.

To odnosi się do białek rodzimych; dla określenia białek denaturowanych zaproponowano następujące nazwy: fizjologowie angielscy używają słowa „metaproteiny“; np. metalbumina surowicza oznacza białko surowicze denaturowane. Chemicy amerykańscy natomiast tworzą nazwy z zakończeniem „au“, tak że np. „ekscelzan“ oznacza denaturowany „ekscelzyn“*) (białko nasion orzecha brazylijskiego, *Bertoletia excelsa*).

Odrębną i liczną grupę stanowią białka złożone, zbudowane z części białkowej, która zawiera pierwiastki i aminokwasy wspólne wszystkim białkom, tudzież z grupy dodatkowej („prostetycznej“): grupę tę może stanowić hematyna, kwas fosforowy lub inne, mniej pewne. Do tej klasy białek należy barwnik krwi, hemoglobina; główne białko mleka, sernik i wiele innych. W piśmiennictwie niemieckim określa się tę grupę jako „proteidy“, w piśmiennictwie angielskim jako białka pochodne („derived proteins“) w przeciwstawieniu do białek prostych („simple proteins“). Będziemy do tej grupy stosowali nazwę białek złożonych.

Niepodobna przeprowadzić racjonalnej klasyfikacji białek, opartej na składzie i własnościach chemicznych. Główne własności chemiczne są zbyt równomierne, niezbyt jasnym jest związek między składem a własnościami chemicznymi; klasyfikacja oparta na składzie dałaby podział, w którym byłyby wydzielone niektóre drobne działy, a większość białek znalazłaby się w olbrzymiej grupie, obejmującej związki o wszelakich własnościach i najróżnorodniejszym pochodzeniu. Klasyfikacja ma cele praktyczne. Podział białek, najczęściej dziś używany, opiera się na własnościach fizycznych, t. j.: rozpuszczalności, kwasowości względnie zasadowości, a uwzględnia także funkcję fizjologiczną i pochodzenie białek.

Podamy zatem taki podział i wyliczymy białka, należące do grup poszczególnych. Scharakteryzujemy w głównych zarysach właściwości grup i najważniejszych przedstawicieli; o właściwościach poszczególnych białek, wchodzących w skład soków i tkanek, będzie mowa później, kiedy będziemy traktować o chemizmie tkanek. Po omówieniu własności głównych grup spróbujemy podać zgrubsza podział, oparty na punktach widzenia chemicznych.

A.

I. Albuminy.

- a) Albumina surowicza, albumina jaja kurzego, albumina mleczna (laktalbumina).
- b) Albuminy roślinne: legumelina (z grochu), leukozyna (z żyta jęczmienia, pszenicy).

*) Przeprowadzamy tu konsekwentnie zasadę słownictwa chemicznego polskiego, mianowicie urabiamy w rodzaju żeńskim nazwy związków zasadowych, w rodzaju męskim nazwy związków obojętnych lub kwaśnych. Dezycja wobec ciał amfoterycznych jest niekiedy bardzo trudna; zdecydowaliśmy się na używanie słów „albumina“, natomiast „globulin“. Dla pojęć, których nazwy ustaliły się w rodzaju przeciwnym tej zasadzie, zmian czynić nie można.

II. Globuliny.

- a) Globulin surowiczy, włóknik, fibrynogen, globulin jaja kurzego, globulin jaj rybich (perkaglobulin), krystalin, globuliny tkankowe, miozyn, białko Bence-Jonesa (z moczu patologicznego).
- b) Globuliny roślinne: Edestyn (z nasion dyni, ogórków, konopi), ekscelzyn (z orzecha amerykańskiego), amandyn (z migdałów), juglandyn (z orzecha włoskiego), legumin (z nasion grochu, soczewicy, wyki), fazeolin (z fasoli), glicynin (z soi [glicyne hispidal]), konglutyn (z łubinu), korylin (z leszczyny).
- c) Globuliny zbożowe: glutenin pszeniczny, kukurydziany, ryżowy.
- d) Prolaminy: białka rozpuszczalne w alkoholu. Gliadyn (z pszenicy), hordein (z jęczmienia), zein (z kukurydzy).

III. Histony (białka zasadowe).

Globina (z hemoglobiny), histony jąder komórkowych.

IV. Protaminy (zasady, złożone podobnie jak białka).

Salmina, sturyna, skombryna, klupeina z plemników rybich.

V. Skleroproteidy.

Kolagen (tkanka łączna), keratyn (tkanka zrogowaciała, włosy), elastyn (tkanka elastyczna), retykulin (tkanka siateczkowa), fibroin i serycyn (jedwab), spongin (gąbki).

VI. Mucyny (białka kwaśne, zawierające grupę węglowodanową glukozaminową).
Mucyny śluzu wszelkich błon śluzowych.

VII. Mukoidy (białka obojętne, raczej podobne do albumin, zawierające jednak grupę węglowodanową).

B.

I. Fosforoproteidy, czyli związki białka z kwasem fosforowym.

- a) Kazeina czyli sernik.
- b) Witelin, białko żółtka jaja kurzego.
- c) Ichtulin, białko żółtka rybiego.

II. Chromoproteidy, związki białka z barwnikami.

- a) Hemoglobina, czyli barwnik czerwony krwi, związek białka z barwnikiem, zawierającym żelazo.
- b) Hemocyjanina, białko krwi mięczaków, związane z barwnikiem, zawierającym miedź.

I. Albuminy.

Są to białka obojętne, rozpuszczalne w wodzie czystej, niemniej także w roztworach rozcieńczonych soli, zasad i kwasów. Zawierają wszystkie aminokwasy z wyjątkiem glikokolu. Dają się przeważnie otrzymać w stanie skryształizowanym. Zawierają najwięcej siarki z pomiędzy wszystkich białek rozpuszczalnych, mianowicie 1.6—2.2%.

Roztwory albuminowe mają wszystkie własności roztworów koloidowych; ulegają denaturowaniu w wyższych temperaturach; albumina surowicza denaturuje się bardzo szybko przy 67°.

Z roztworów obojętnych nie można wysolic albumin zapomocą NaCl albo $MgSO_4$; siarczan amonowy wysala w granicach stężeń od 6·4 do 9.

Przedstawicielami albumin zwierzęcych są albuminy surowicze z krwi różnych zwierząt, albuminy jaj i albuminy mleka. W nasionach (motylkowych i zbóż) występują białka o własnościach albumin: takimi są np. legumelina w grochu i leukozyna w życie, pszenicy i jęczmieniu. Laktalbumina mleka kobiecego zawiera najwięcej tryptofanu z pomiędzy wszystkich białek.

II. Globuliny.

Grupa globulinowa obejmuje może najwięcej rodzajów i najważniejsze białka. Nazwa wywodzi się od globulinu surowiczego, o którym przypuszczano, że powstaje z ciałek krwi białych (globuli). Globuliny są związkami o własnościach wyraźnie kwaśnych: są nierozpuszczalne w wodzie i w bardzo rozcieńczonych kwasach, — a zatem nierozpuszczalne jako białka wolne; — są natomiast rozpuszczalne w rozcieńczonych ługach i bardziej stężonych kwasach, jako sole białkowe, oraz w roztworach soli obojętnych, jako związki z solami.

Rozpuszczalność globulinów w roztworach słonych zależy nie tylko od liczby cząsteczek soli, wypadającej na cząsteczkę globulinu, lecz także od stężenia soli. Jeżeli rozpuścić globulin w 5% roztworze soli kuchennej a potem roztwór rozcieńczyć, to globulin osadzi się; jeżeli przez dżalizę usunąć większą część soli, to globulin również się wydzieli. Na tem polega sposób wykrywania oraz izolowania globulinów; straca się je często zapomocą prądu CO_2 , wprowadzonego do płynu. Osady globulinowe rozpuszczają się w roztworach soli, dopoki są świeże; ale już po krótkim czasie stają się nierozpuszczalne, ulegają bowiem bardzo łatwo denaturowaniu.

Zwykle wyciąga się globuliny, zawarte w tkankach zwierzęcych lub roślinnych, zapomocą 10% roztworu NaCl, $MgCl_2$ albo NH_4Cl ; straca przez rozcieńczenie albo dżalizę iczyści w sposób podobny.

Skład chemiczny globulinów jest rozmaity, przeważnie zawierają wszystkie aminokwasy. NaCl i $MgSO_4$ wysalają je w stężeniach niskich, w granicach nasycenia od 2·9 do 4·6. Przy ogrzewaniu ulegają denaturowaniu. Zawierają podobno mniejszą ilość grup — NH_2 wolnych aniżeli albuminy.

Działanie kwasów bardzo rozcieńczonych zamienia globuliny na białka nierozpuszczalne w roztworach soli; zdenaturowanie również zamienia globuliny na acydalbuminy, mało różne od globulinów pierwotnych. Przez działanie rozcieńczonej zasady na albuminę surowicy można otrzymać białko o własnościach odpowiadających globulinom; własności globulinów są może własnościami białka najogólniejszemi i najtrwałszemi.

Głównymi przedstawicielami globulinów zwierzęcych są globuliny surowicze, włóknik i fibrynogen, globuliny jaj i mleka, globuliny mięśniowe i swoiste globuliny wielu innych tkanek i narządów; będzie o nich mowa w rozdziałach, które traktować będą o tych tkankach. Osobliwy rodzaj globulinów przedstawia ciało, znalezione w niedojrzałych jajnikach okonia: jest to t. zw. „perka-globulin“, ciało odznaczające się cierpkim, metalicznym smakiem i zdolnością strącania roztworów skrobi, glikogenu i mukoidu jaja kurzego; inny niezwykły rodzaj globulinu, to t. zw. białko Bence-Jonesa, występujące w moczu chorych na nowotwory szpikowe. Jest to białko skryształizowane, które

w moczu (więc w obecności soli i mocznika) ścina się przy 50—58°, po ogrzaniu do wyższej temperatury rozpuszcza się, a po ochłodzeniu ponownie wypada jako osad. Wspomniemy jeszcze o tyreoglobulinie tarczycowym, zawierającym jod.

Obszerniej omówimy w tym rozdziale globuliny roślinne, do których później nie będzie już sposobności powrócić. Związki te należą do najlepiej znanych białek; doniosłe ich znaczenie polega na tem, że są pierwszymi białkami, źródłem białek zwierzęcych, które powstają dopiero przez przebudowanie białek roślinnych. Przytem stanowią jako składniki nasion zbożowych i roślin motylkowatych główny składnik białkowy pokarmu roślinnego człowieka.

Pierwsze wydosobnienie i określenie tych białek zawdzięczamy Ritthausenowi; w ostatnich dziesięcioleciach badał je po mistrzowsku Amerykanin Osborne i jemu to zawdzięczamy, że między globulinami roślinnymi znamy związki, które można uważać za jednostki, zarówno pod względem chemicznym jak i biologicznym doskonale scharakteryzowane.

Globuliny roślinne różnią się od zwierzęcych pod różnymi względami. Nie rozpuszczają się w tak rozcieńczonych roztworach soli, jak globuliny zwierzęce; ażeby je rozpuścić, trzeba użyć roztworów soli kuchennej kilkuprocentowych, a niektóre globuliny roślinne wypadają już z roztworów, w których zawartość soli opadła do 3%; na tem polega sposób wydzielenia w postaci krystalicznej. Niektóre globuliny roślinne rozpuszczają się obficie w roztworach soli ciepłych (w temperaturze 50—60°) i krystalizują się po ostudzeniu; w ten sposób można je rzeczywiście przekrystalizować.

Globuliny roślinne są kwasami, ich sole (sodowe, potasowe, magnezowe) są rozpuszczalne i krystalizują się. Z kwasami tworzą sole, które rozpadają się podczas dializy, a krystalizują się z roztworów słonych. Gram edestynu wiąże 5 mg HCl.

Białka tej grupy trudno ściąć przez zagotowanie; można gotować obójny roztwór edestynu bez wpływu na rozpuszczalność i zdolność krystalizowania się; natomiast w roztworach kwaśnych i słonych można wywołać przez gotowanie ścięcie się tych globulinów.

Grupę globulinów roślinnych można podzielić na działy, obejmujące białka pochodzące z różnych roślin i zarazem o bardzo różnych własnościach.

a) Białka nasion tłustych.

Nasiona tłuste kenopi, dyni, rącznika, lnu, bawełny, migdału, sliwy, orzechy laskowe i włoskie, orzechy brazylijskie i kokosowe, słoneczniki zawierają wiele tłuszczu i białka, a mało węglowodanów*); jeżeli mąkę z tych nasion odtłuścić, to otrzymuje się mąkę bardzo obłą w białko; odtłuszczona mąka z orzechów laskowych zawiera 30% białka. Białko to można wyciągnąć zapomocą 10% roztworu NaCl i otrzymać w stanie krystalicznym. Edestyn z nasion konopnych jest może najlepiej scharakteryzowanym i najlepiej znanym białkiem.

Białka tej grupy zawierają wiele dwuaminokwasu, ćwierć zawartego w nich azotu wchodzi w skład argininy. Skutkiem dużej zawartości kwasu glutaminowego przeważa jednak charakter kwaśny. Pozatem zawierają wszystkie aminokwasy.

b) Białka nasion motylkowatych.

Tu występują w każdym nasieniu po dwa rodzaje globulinów, różne pod względem rozpuszczalności i temperatury ścinania się. Przeważa zwykle co

*) Podczas kiełkowania tych nasion odbywa się przemiana tłuszczu na węglowodany.

do ilości białko podobne do białek nasion tłustych, rozpuszczalne w roztworach soli, zawierających ponad 2%, strącalne zapomocą kwasów, nieściągające się przy gotowaniu roztworów obojętnych; do tych należy fazeolin z fasoli, oraz legumin z grochu. Drugi rodzaj stanowią białka podobne do globulinów zwierzęcych, rozpuszczalne już w roztworach NaCl 1%-owych, ściągające się w roztworach obojętnych.

Zbadano szczegółowe białka grochu, fasoli, soi, wyki, łubinu, bobu. Mąka fasolowa zawiera około 15% białka. Skład tych białek nie różni się zasadniczo od składu nasion tłustych; fazeolin zawiera bardzo mało cystyny i może służyć za wyłączny pokarm białkowy tylko z dodatkiem cystyny. Inną ważną cechą fazeolinu jest to, że staje się użytecznym dla ustroju zwierzęcego dopiero po gotowaniu w wodzie.

c) Białka zbożowe.

Wspominaliśmy już o albuminie, nazwanej leukozyna, a występującej w białku zbożowym, zawartem w kielku. W endospermie spotykany dwa rodzaje białka: globulin nierozpuszczalny w wodzie i w solach, a rozpuszczalny tylko w zasadach i w kwasach rozcieńczonych; jest to t. zw. glutenin. Drugi rodzaj, gliadyn, ma własności odrębne; jest nierozpuszczalny w wodzie i w roztworach słonych, ale tworzy z kwasami i zasadami sole rozpuszczalne. Co najciekawsze, jest rozpuszczalny w alkoholu 70%. Pokrewne białko kukurydziane, zein, rozpuszcza się nawet w alkoholu 96%.

Glutenin i gliadyn tworzą masę białkową, tak zwany gluten, pozostający z mąki po wymyciu skrobi; gluten tworzy z wodą masę lepłą, ciągnącą się, plastyczną, której własności są zuane jako własności ciasta; na zawartości glutenu w mące polega zdolność mąki do wypieku chleba.

Grupa gliadynowa obejmuje gliadyn z pszenicy i żyta, hordein z jęczmienia, awenin z owsa i zein z kukurydzy. Podobnie, jak rozpuszczalność w alkoholu charakteryzuje je pod względem fizycznym, tak pod względem chemicznym brak lizyny i ogromna zawartość kwasu glutaminowego; hordein zawiera 47% kwaśnego dwuaminokwasu, a także zawartość proliny jest w nich większą niż w innych białkach, natomiast niewiele w nich argininy. Dla całej grupy zaproponowano nazwę prolaminów*).

O własnościach gliadynu była już mowa; hordein jest doń podobny. Zein ma własności zgoła odrębne, nie zawiera tryptofanu i jest rozpuszczalny w 96% alkoholu, a strącalny z tego roztworu zapomocą eteru. Po gotowaniu w wodzie staje się niestrawny dla zaczynów trawiennych. Występuje obok gluteninu, ale nie ma własności podobnych do części składowych glutenu, przeto chlebowi kukurydzianemu brak spistości, rozpada się i kruszy. W ryżu brak zupełnie gliadynu, ciasta niepodobna otrzymać z mąki ryżowej; zato nadaje się na puder, proszek, niezlepiający się w wilgoci.

Prolaminy stanowią grupę białek niezupełnych; brak w nich lizyny, w zeinie brak ponadto tryptofanu; wobec braku tych aminokwasów, które ustrój zwierzęcy musi otrzymać z zewnątrz, białka te nie mogą służyć jako pokarm białkowy wyłączny. Zwierzęta giną, jeżeli otrzymują jako pokarm obficie węglowodany, tłuszcze i sole, ale jako białkowy składnik pokarmu wyłącznie zein. Mąki zbożowe mogą natomiast uchodzić za pokarm

*) Nazwę nietrafną, gdyż poddającą myśl o charakterze zasadowym, który właśnie w tych białkach bardzo słabo się zaznacza.

wystarczający, gdyż obok związków gliadynowych zawierają gluteniny i inne globuliny, a w tych wszelkie aminokwasy; jednak tylko pod warunkiem, że są spożywane w ilościach kilkakrotnie większych, niż ilość białka zwierzęcego, potrzebna do utrzymania równowagi azotowej w ustroju zwierzęcym. Białka nasienne zbożowe motylkowate są pod względem jakościowym białkami niedoborowemi.

III. Histony.

Związki tych białek zasadowych z kwasami nukleinowymi tworzą jądra białych krwinek, niektórych plemników i czerwonych krwinek ptasich. Właściwości chemiczne są pod każdym względem przeciwstawieniem własności globulinów.

Zawierają dużo dwuaminokwasów i aminokwasów prostych, natomiast bardzo mało aminokwasów kwaśnych.

Właściwości zasadowe histon objawiają się np. w tem, że można histonę za pomocą amoniaku wytrącić z roztworu jej soli; punkt izoelektryczny leży już w dziedzinie oddziaływania zasadowego. Osad rozpuszcza się w nadmiarze amoniaku. Histony nie ściągają się w gotowaniu. Izolowano je z grasicy, śledziony, krwinek ptasich, z plemników rybich.

Główną składnik białkowy hemoglobiny, zaliczamy również do klasy histon; głównie dlatego, że daje się strącić zapomocą amoniaku.

IV. Protaminy.

Protaminy stanowią grupę szczególnych zasad organicznych, którą zaliczamy do białek raczej ze względów historycznych, aniżeli rzeczowych. Są to związki względnie proste, wielopeptydy złożone z co najmniej 15 do 20 aminokwasów; właściwości zupełnie szczególne nadaje im skład z zaledwie czterech rodzajów aminokwasów, i to aminokwasów przeważnie zasadowych. Arginina stanowi w nich 58—84% całej cząsteczki, brak zupełnie cystyny, aminokwasów kwaśnych i aromatycznych. Właśnie z powodu tej prostej budowy udało się oznaczyć skład protamin; suma aminokwasów, otrzymanych z protamin po hidrolizie, nie przedstawia żadnych braków. Kossel, który zbadał tę grupę związków i wyjaśnił zupełnie ich budowę, nazwał je „najprostszemi białkami”; a prace jego, uwieńczone nagrodą Nobla, wywarły wielki wpływ na rozwój chemii białek.

Protaminy znajdują się w plemnikach ryb; różne rodzaje izolowano z nasienia różnych rodzajów ryb i nazwano podług pochodzenia. Tak więc salminę z plemników łososia (*salmo*), elupeinę ze śledzia (*elupea*), sturynę z jesiotra (*accipenser sturio*), skombrynę z makreli (*scomber*).

Protaminy są mocnemi zasadami organicznemi, które podobnie jak amoniak barwią lakmus na niebiesko i przyciągają kwas węglowy z powietrza. Odczynniki alkaloidowe strącają je nawet przy oddziaływaniu zasadowem. Zasadowość protamin pozwala miareczkować je zapomocą kwasu; zasadowość salminy jest przytem nie mniejsza, niż zasadowość argininy, wchodzącej w jej skład, a ten fakt wykazuje, że grupy — NH₂ — zasadowe argininy pozostają w cząsteczce protaminowej w stanie wolnym i że zasadowość białka zależy właśnie od takich grup zasadowych.

Protaminy nie ściągają ani nie denaturują się przy gotowaniu. Z białkami tworzą osady przy oddziaływaniu słabo kwaśnem; osady takie mają wiele własności wspólnych z histonami.

Wspomniano już, że protaminy składają się głównie z argininy; salmina np. składa się z

10	cząsteczek	argininy
2	"	seryny
2	"	proliny
1	"	waliny;

nie zawiera oprócz tych żadnych aminokwasów: ani histydyny, ani lizyny.

Pepsyna nie trawi protaminów; natomiast trypsyna rozkłada je na związki proste „protony“, pochodne dwuargininy. Zarówno protaminy jak i histony nie występują w naturze jako związki wolne, lecz tylko w połączeniu z kwasami nukleinowymi albo z białkami kwaśnymi.

V. Skleroproteidy.

Jest to ważna i liczna grupa, obejmująca białka różnorodne pod względem składu i własności chemicznych. Nie spełniają one w ustroju funkcji chemicznych, jak białka komórek i soków, lecz mają sprawy wyłącznie mechaniczne: z nich to są zbudowane elementy podporowe tkanek i ustrojów całych i one to nadają tkankom zwierzęcym stan skupienia podobny do stałego. Białka tej grupy sprawują więc w ustrojach zwierzęcych uogół podobne funkcje, jakie w świecie roślinnym sprawuje błonnik (celuloza).

Wspólną własnością tych białek jest nierozpuszczalność i stan skupienia stały, w którym występują w ustrojach: stan stały pomimo nasiąknięcia wodą. Ich własności fizyczne można określić jako własności elastycznych żelów koloidowych: uzmysłwić je sobie najlepiej przez własności gąbki lub włosów, struny, żyły, ścięgna lub kości słoniowej. Pomimo nierozpuszczalności w wodzie, roztworach słonych i rozcieńczonych kwasach lub zasadach nie są to związki bez powinowactwa wobec wody: osobliwe ich własności mechaniczne są nawet związane z pewnem nasiąknięciem (napełnieniem) wodą; a nawet najbardziej nierozpuszczalne (keratyny) są wybitnie higroskopijnymi związkami; włosy służą przeciwieź do konstrukcji hygrometrów.

Pod względem chemicznym cechuje skleroproteidy to, że są złożone przezwaznie z aminokwasów prostych: w nich właśnie występuje obficie glikokol, a zatem ten aminokwas, którym ustrój zwierzęcy najobficiej rozporządza; do celów specjalnych użyta jest cystyna.

Z liczby związków, należących do tej klasy, wyliczymy kolagien, białko włókienek tkanki łącznej, wchodzące w skład kości, chrząstek i wiązadeł; z kolagenu powstaje przez działanie wrzącej wody klej, czyli glutyn, białko zdenaturowane, rozpuszczalne w wodzie, żelatynujące się w niskich temperaturach. Białka te zawierają wiele glikokolu, nie zawierają ani tyrozyny, ani tryptofanu.

Z tymi związkami pokrewny jest retykulin, białko tkanki siateczkowej; elastyn, składnik tkanki sprężystej.

Tkanki zrogowaciałe zawierają różne rodzaje keratynów; z keratynu składają się włosy, paznokcie, rogi, kopyta, naskórek, szyldkret, fiszbin. Keratyn zawiera wiele siarki, a całą siarkę w formie cystyny; keratyny różnych zwierząt różnią się między sobą pod względem zawartości siarki.

Pod względem własności fizycznych keratyn jest podobny do neurokeratynu z tkanki nerwowej. Osłonki jaj ptasich składają się z t. zw. owokeratynu, zrogowaciała powłoka żołądka ptasiego z koilinu.

Wielką różnorodność substancyj tej grupy napotykaemy u zwierząt bezkręgowych. Z białek, zawierających jod w postaci 3.5 dwujodotyrozyny, budują swoje szkielety gąbki (spongina) i korale (gorgonin).

Z białka wreszcie utworzone są cienkie, mocne i elastyczne przedziwa, wydzielane przez mięczaki (bisior) i owady (jedwab, pajęczyna). Przedziwo owadów, np. jedwab, składa się z warstwy zewnętrznej, rozpuszczalnej w gorącej wodzie, z serycynu, i z nierozpuszczalnej, odpornej z fibroinu; jedwab surowy składa się z obydwu składników, serycyu usuwa się przed barwieniem i preparowaniem jedwabiu.

VI. Mucyny czyli białka śluzowe.

Mucyny odznaczają się zarówno własnościami fizycznymi jak i chemicznymi. Zawierają wiele glukozyminy, dlatego odczyn węglowodanowy Molischa wypada u nich bardzo intensywnie. Roztwory mucynów nawet bardzo rozcieńczone odznaczają się wielką lepkością, ciągną się; stąd lepkość różnych wydzielin, w szczególności śliny. Mucyny są kwaśne i dlatego dają się zapomocą kwasu octowego wytrącić z roztworów.

Mucyny są bardzo mało zbadane i bynajmniej nie wydosobnione w stanie czystym. Nazwy nadano im podług narządów, z których je otrzymano; nazwy te nie wyrażają niczego, prócz pochodzenia. Niektórzy autorowie nie zaliczają mucynów do białek prostych, lecz do glikoproteidów, związków złożonych z białka i węglowodanów. Ponieważ nie udało się nigdy odszczepić glukozyminy od reszty białkowej bez rozbicia całej cząsteczki, przeto odróżnienie takie wydaje nam się zbędnem.

VII. Mukoidy.

mają własności fizyczne raczej podobne do albumin, a cechuje je zawartość glukozyminy, zbliżona do zawartości w mucynach. Nie strącają się po zakwaszeniu. Mukoidy występują w białku jaja, w surowicy, w tkance szklistej, w ścięgnach i chrząstkach.

Na tem kończymy charakterystykę głównych klas białek naturalnych; o szczególnych proteidach będzie mowa w innych rozdziałach.

Podaliśmy pobieżną charakterystykę poszczególnych rodzajów białek; a ponieważ przedstawiliśmy już przedtem składniki, własności i zasadę budowy białka, przeto możemy tę charakterystykę nieco pogłębić. Tablica, którą podajemy na str. 258 i 259, zawiera dane co do składu białek z poszczególnych aminokwasów; dane bardzo ważne, na które będziemy się niejednokrotnie powoływać w innej części tej książki, zwłaszcza przy omawianiu przemiany materji białkowej. Uważne przejrzanie tej tablicy umożliwi czytelnikowi lepsze zrozumienie różnic pomiędzy białkami.

Tablica zawiera poszczególne aminokwasy w odsetkach; suma odsetek znalezionych uwidocznia w każdym wypadku, jak dalece analizę udało się przeprowadzić. Sumy te przedstawiają się raczej skromnie; była już o tem mowa. Ale niektóre aminokwasy udało się określić dokładniej; więc dwuaminokwasy, kwas glutaminowy, tyrozynę, cystynę, poniekąd także leucynę. Natomiast zawartości innych aminokwasów, przedewszystkiem zaś jednoaminokwasów alifatycznych, są obciążone błędami bardzo wielkimi; wartości znalezione są może o 30%₁₀ do 40%₁₀ mniejsze niż rzeczywiste. Polega to tylko na błędach i uiedomaganiach metody.

	Albumina surowicza krwi końskiej	Globulin surowiczy krwi	Miozyn bydlęcy	Edesytyn konopny	Ekscelzyn (orzechy z Bertholena excelsa)	Legumin (z grochu)	Glutenin (z pszenicy)	Glinidyn (z pszenicy)	Hordein (z jęczmienia)	Zoain (z kukurydzy)
Glikokol	0	3.5	0.5	3.8	0.6	0.38	0.89	0	0	0
Alanina	2.7	2.2	4.0	3.6	2.33	2.08	4.65	2.0	1.34	9.8
Walina	30	2.0	0.9	6.2	1.51	8	0.24	0.2	1.4	9.0
Leucyna		15	7.8	14.5	8.7		6.0	5.6	7.0	19.6
Izoleucyna										
Kwas asparaginowy	4.4	2.5	0.5	4.5	3.85	5.3	0.9	0.6	1.32	1.73
Kwas glutaminowy	7.7	8.5	13.6	14.5	12.94	16.97	23.4	37.3	43.2	26.2
Prolina	2.3	2.8	3.3	1.7	3.65	3.22	4.2	7.0	13.7	9
Oksyprolina	1.04									
Feniloalanina	4.24	3.8	2.5	2.4	3.6	3.7	2.0	2.4	5.0	6.6
Tyrozyna	2.1	2.5	2.2	2.1	3.0	1.55	4.25	1.2	1.7	3.6
Tryptofan	1.3	4.4	+	3.0	+	+	+			0
Histydyne			2.66	2.19	1.47	1.7	1.76	0.6	1.28	0.82
Arginina			5.06	14.17	14.3	11.7	4.72	3.16	2.16	1.55
Lizyna			3.26	1.65	1.6	4.98	1.92	0	0	0
Seryna	0.6									
Cystyna	2.5	1.2	+							
Amoniak	0.95		1.47	2.28	1.8	2.05	4.0	5.11	4.87	3.64

Zawartość aminokwasów jest podana w odsetkach białka. Pola nie wypełnione w tych wypadkach, gdzie danego aminokwasu nie określono. Znak + oznacza, że aminokwas znaleziono, ale nie określono ilościowo; znak 0 oznacza, że danego aminokwasu w białku z pewnością brak.

Globina (z hemoglobiny krwi konskiej)	Histona grasicowa	Klupaina (ze śledzka)	Staryna (z jesiotra)	Klej	Keratyn (wełna owcza)	Keratyn (rogi bydłecę)	Keratyn (z osłon jaj rekina Scylium stellatum)	Elastyn (Ligamentum nuchae bydłecę)	Jedwab (fibroina)	Kazeina (krowia)	Witelin (jaja kurzego)	Włókniak krwi konskiej	Albumina (z białka jaja kurzego)	Biała substancja mózgu
0	0.5	0	0	19.25	0.58	0.34	2.6	25.7	37.5	0	0	3.0	0	0
4.2	3.5	3	+	3.0	4.4	1.2	3.2	6.6	23.5	1	0.8	3.6	3.0	1.2
29	12	6	0	6.8	11.5	5.7	5.8	1	1.5	6.7	1.9	1.0	1	2.5
		0	+							18.3	21.4	7.9	9.9	15
		0	0							1.43				1% Norleucyny
4.4		0	0	0.6	2.3	2.5	2.3		0.75	1.2	2.1	2.0	1.5	0.15
1.7	3.7	0	0	14	12.9	14	7.2	0.76	0	10.77 ^{*)}	1.3	10.4	9.0	2.0
2.3	1.5	11	0	7.7	4.4	3.6	4.4	1.74	1.0	6.7	4.2	3.6	2.5	0.3
1.0		0	0	6.4						0.23				
4.2	2.2	0	0	wiele! +	0	3.0	3.3	3.9	1.6	3.5	2.54	2.5	4.5	0.15
1.0	6.3	0	0	0		4.58	10.6	0.34	9.8	4.5	3.4	3.5	1.0	1.0
0	1.1	0	0	0	1.2			0		2.0 ^{**)}	+	+	2.6	+
11	1.2	0	12.9	0.4		+	1.7	0.53		2.6	1.9	+		1.4
4.3	14.4	87	61.8	9.3			2.25	3.2	1.9	4.8	7.5	3.0	2.0	8.0
5.4	7.7	0	12.0	6		+	3.7	2.5		5.8	4.8	4.0	2.0	4.5
0.6		7.8	0	0.4	0.1	0.7			1.5	0.43		0.8		0.2
0.3		0	0	0(?)	7.3	6.8		0(?)		+		1.0	0.3(?)	
0.93	1.66	0	0	0.43				0.05		1.8	1.25	+		

*) Oprócz tego blisko 10% kwasu β -oksyglutaminowego.

**) Białko mleka kobyecęgo zawiera około 6% tryptofanu. Ob. O. Fürth i E. Nobel, Biochem. Zeitschrift, t. 109, str. 120 (1920). Człowiek dorosły zawiera około 115 g tryptofanu.

Dawniej zdawało się, że różnice składu pomiędzy poszczególnymi białkami są większe; ale różnice zacierają się w miarę, jak udoskonalały się sposoby wykrywania i oznaczania ilościowego poszczególnych aminokwasów. Dziś można powiedzieć że (— za wyłączeniem protamin —) białka zawierają wszystkie naturalne aminokwasy: wyjątki są nieliczne, ale bardzo ważne. Brak glikokolu w kazeinie, w albuminach, w globulinie; brak tyrozyny w kleju, tryptofanu w zelnie i kleju; brak lizyny w gliadynie, hordeinie, zelnie

Jeżeli przypatrzmy się budowie białka z poszczególnych aminokwasów i zastanowimy nad funkcją tych białek i kolejami ich składników w przemianie materji, to musi wzbudzić podziw przedziwne dostosowanie. Białka przeznaczone na tworzywo tkanek, jak kazeina, albumina mleka, albumina i witelin jaja ptasiego, wreszcie i albumina surowicy nie zawierają glikokolu, tego aminokwasu, który może łatwo powstać z innych; zato sernik i laktalbumina zawierają wiele tryptofanu, tyrozyny i lizyny, więc tych aminokwasów, które ustrój zwierzęcy musi otrzymać z zewnątrz. Z punktu widzenia fizjologicznego nazywamy grupe związków, wytwarzanych przez ustrój zwierzęcy, ciałami endogenicznymi, grupe drugą, której ustrój zwierzęcy niezdolny jest sam wytworzyć, ciałami egzogenicznymi; z pojęciami temi spotkamy się często w nauce o przemianie materji. Z endogenicznego glikokolu ustroje budują wielką część kolagenu, elastynu, jedwabiu, białek o funkcjach mechanicznych, nie biorących udziału w życiu protoplazmy. Spotykamy tu przedziwne rozwinięta ekonomje.

Należy przypuszczać, że niemożliwym byłoby zbudowanie białka o własnościach mechanicznych, nadających je na tworzywo mocnych, elastycznych, nierozpuszczalnych włókien lub błon, bez udziału dwóch egzogenicznych aminokwasów, mianowicie tyrozyny i cystyny; więc tych aminokwasów, których obecność we wielopeptydach obniża rozpuszczalność tych związków w wodzie. W keratynie włosów jest wiele cystyny, w keratynie rogowej mniej cystyny, zato sporo tyrozyny; w jedwabiu przeważnie wiele tyrozyny, podobnie także w materiale twardych, pergaminowych osłonek jaj rekina.

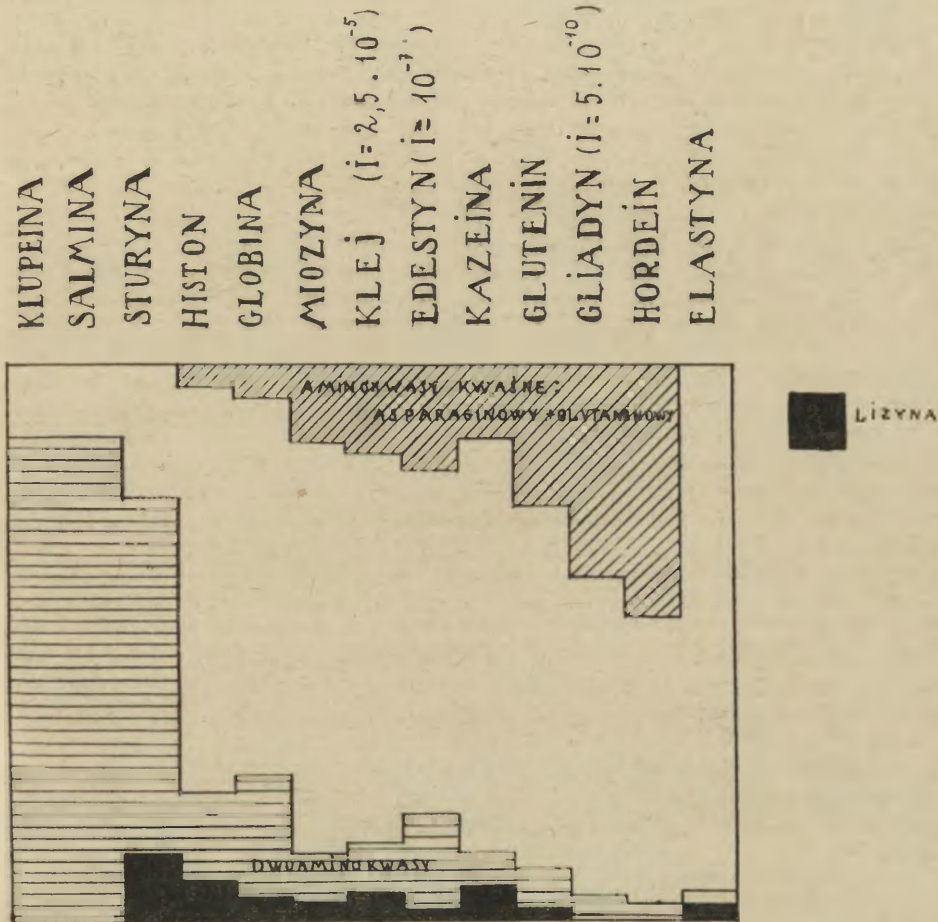
Nagromadzenie kwasu glutaminowego w białkach zapasowych nasion zbożowych ma bez wątpienia jakieś proste, określone znaczenie. Być może, że zależy głównie na zamagazynowaniu azotu w postaci związku takiego, który może związać drugą cząsteczkę amoniaku i dać związek obojętny, nadający się do transportu azotu w życiu rosnącej rośliny tak, jak asparagina lub glutamina.

Udział dwuaminokwasów i aminokwasów kwaśnych w białkach jest wykreslony w rycinie 49. Widać z wykresu, że udział ilościowy tych grup w składzie cząsteczki białkowej normuje własności kwasne i zasadowe białka.

Wyrażamy przekonanie, że każdy aminokwas, każdy kamyk w tej przedziwnej mozaice, którą jest cząsteczka białkowa, ma ściśle określone przeznaczenie, związane z funkcjami fizjologicznymi danego białka; ale daleko nam do zrozumienia szczegółowego funkcji i do ogarnięcia funkcji i osobliwości poszczególnych białek.

Z tablicy wynika, że grupy naszej klasyfikacji zawierają ciała różnorodne pod względem składu chemicznego: keratyny różnych zwierząt różnią się pomiędzy sobą, a nawet najprostsze związki białkowe, jak protaminy, są u różnych ryb rozmaicie zbudowane. Podział taki białek jest bez wątpienia jak najgrubszy. Podział na zasadzie zawartości aminokwasów jest racjonalniejszy, ale niepraktyczny; uwydatnia jednak wiele nowych szczegółów. Ale różnorodność białek jest większa, aniżeli różnorodność składu aminokwasów. Zaznaczono już, jak niesłychanie wielką może być liczba związków, zbudowanych z dwudziestu cząsteczek a 16 rodzajów aminokwasów!

Różnice niewykrywalne przez zwykłe metody fizyczne i chemiczne wychodzą na jaw w reakcjach białek między sobą oraz w oddziaływaniu ustrojów zwierzęcych i roślinnych na białka ustrojów obojęt. Jeżeli do krwi królika wstrzyknąć nieco surowicy baraniej, to surowica krążąca w naczyniach królika nabiera po jakimś czasie własności zupełnie nowej. Jeśli upuścić takiemu królikowi krwi i oddzielić surowicę, to można się przekonać, że surowica jest



Ryc. 49.

swoistym odczynnikiem na surowicę barania: po zmieszaniu obydwu surowic powstaje osad; osadu takiego nie tworzy z krwią barania surowica królika nienastrzykniętego, ani też w surowicy królika nastrzykniętego krwią barania nie powstanie osad za dodaniem surowicy innej, niż barania. Zapomocą odczynu precypitynowego można odróżnić białko krwi jednego zwierzęcia od białka krwi zwierząt innych; okazało się, że białka każdego zwierzęcia są swoiste, a także między globulinami roślinnymi wykazano zapomocą teje metody różnice gatunkowe, których metody chemiczne nie zdołały wykryć.

Jeżeli zwierzęciu nastrzykniętemu białkiem obcym zastrzyknąć po kilkunastu dniach to samo białko, wtedy nastąpi nagły spadek temperatury ciała i parcia krwi, rozedma płuc i śmierć: jest to wstrząs anafilaktyczny. Nie wywoła takich skutków białko inne, aniżeli wstrzyknięte poprzednio. Takie oddziaływanie ustroju zwierzęcego pozwala stwierdzić różnorodność i swoistość białek u poszczególnych, nawet blisko pokrewnych rodzajów zwierząt i roślin.

Wyłożyliśmy, na jakich czynnikach polega różnorodność: a możliwości dane w budowie białka ilustruje porównanie, które przytaczamy, łagodząc nieco zawartą w oryginale przesadę: „Jest równie nieprawdopodobnem, ażeby drogą syntetyzowania bezplanowego wielopeptydów dojść do białka rodzimego, jak nieprawdopodobnem jest, ażeby z liter wyciętych, pomieszanych i wysypanych na stół, otrzymać słowa i zdania z jakimkolwiek sensem“ (Fürth)*.

H. Pochodne białkowe,

Podamy kilka ważniejszych pochodnych białkowych; związki aromatyczne i rodniki aminowe, zawarte w białku, można zmienić przez działanie chemiczne, a cząstka białka może pozostać przytem nierozprzężona. Układy benzolowe, zawarte w tyrozynie, fenilalaninie i tryptofanie dają związki z chlorowcami, dają się także nitrować; rodniki aminowe wolne dają się (przez działanie kwasu azotawego) wymienić na wodorotlenowe, dają się również metylować, lub przez działanie aldehydu mrówczanego zobojętnić.

Pomiędzy pochodniami białka chlorowcowemi są szczególnie ważne białka jodowane: otrzymuje się je przez działanie jodu, względnie jodanu i jodku potasowego na białko. W cząsteczce tyrozyny, histydyny i tryptofanu łatwo wprowadzić jod; z takich jodowanych aminokwasów zbudowano sztuczne jodopeptydy.

Białka jodowane mają własności białek kwaśnych. Dają odczyn biuretowy i ksantoproteinowy, nie dają natomiast ani odczynu Millona ani Adamkiewicza-Hopkinsa; miejsca, w których zaczepia w tyrozynie lub tryptofanie azotan rtęciowy względnie kwas glioksyłowy, są już widocznie zajęte przez jod. Odczyn cystynowy nie występuje w białkach jodowanych; być może, że siarka jest utleniona i że stąd wynika także istota kwaśniejsza tych białek.

Jod jest związany mocno: nie jest zjonizowany, daje się wykryć dopiero po spaleniu białka. Morze zawiera wielkie ilości jodu w postaci związków organicznych, głównie białek jodowanych zwierząt i roślin morskich; z popiołów tychże otrzymuje się jod.

Białka jodowane zawierają 7 do 14% jodu; niektóre preparaty, z których część jodu odszczepia się bardzo łatwo, zawierają do 18% jodu; preparaty takie wyrabia się fabrycznie do celów leczniczych.

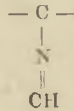
Wspomniane drobnoustroje morskie zawierają wiele białek jodowanych, chlorowanych, bromowanych, głównie w szkieletach, których substancja organiczna zawiera do 4·2% bromu i do 8% jodu. Korale Gorgonia cav. zawiera białko gorgoninę, z którego otrzymano dwujodotyrozinę; z bromowanego tryptofanu pochodzi zapewne purpura ślimaków morskich.

Ważnym dla fizjologii związkiem białka jodowego jest tyreoglobulin, zawarty w tarczycy, a zawierający 1·75% jodu; obok niej jodotyryn, otrzymany również z tyreoglobulinu. Jodotyryn zawiera 14·2% jodu i posiada fizjologiczne działanie tyreoglobulinu i tarczycy.

*) W oryginale powiedziano: „piękny poemat“.

Białka nitrowane, w których grupa NO_2 wstąpiła w tyrozyne, tryptofan, fenilalaninę lub argininę, nie przedstawiają nic ciekawszego, prócz tego, że powstają w odczynie ksantoproteinowym.

Białka metylenowe otrzymuje się przez działanie aldehydu mrówczego na białko; grupy zasadowe $-\text{NH}_2$ — wiążą się z grupami CH_2 ; powstają obojętne grupy:



Białka tracą pod działaniem formaliny własności zasadowe, stają się kwasami. Zdolność ścinania się zanika u nich.

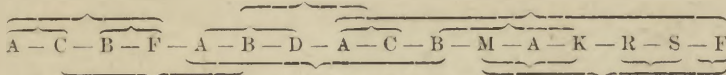
Utrwalenie tkanek zapomocą formaliny zamienia białka tkankowe na białka metylenowe: przez to potęguje się ich kwasowość; białka takie barwią się lepiej zapomocą barwników zasadowych.

O dezamino-białkach, w których rodniki aminowe zamieniono przez działanie kwasu azotowego HO.N:O na wodorotleny, można również powiedzieć, że nie są to już związki amfoteryczne, lecz poprostu słabe kwasy.

O innych związkach rodzimych, które powstają z ciał chemicznie tak czynnych jak białka i innych związków organicznych i nieorganicznych, będzie mowa w tych rozdziałach, w których zwrócimy uwagę na własności fizjologiczne takich proteidów.

J. Albumozy i peptony.

Rozszczępienie cząsteczki białka na aminokwasy jest wynikiem nawodnienia (hidrolizy) wielu wiązań peptydowych; polega zatem na szeregu osobnych reakcyj z których każda rozprzega wiązanie pomiędzy dwoma aminokwasami, ale które bynajmniej nie odbywają się jednocześnie. Cząsteczka białkowa nie rozpada się na aminokwasy naraz, ani też rozkład nie odbywa się w ten sposób, że na obwodzie olbrzymiego kompleksu odpadają kolejno aminokwasy: rzecz ma się raczej tak, że w obrębie cząsteczki istnieją liczne loci minoris resistantiae, wiązania szczególnie łatwo ulegające rozprzężeniu przez nawodnienie i że cząsteczka białkowa rozpada się w tych właśnie miejscach. Jeżeli rozkładamy białko przy pomocy łagodniejszych czynników nawadniających, przez działanie kwasów rozcieńczonych i w niskiej temperaturze, albo przy pomocy zaczynów trawiennych, wtedy z cząsteczek białka powstaje nader złożona mieszanina fragmentów tych cząsteczek i fragmenty te mogą być mniej lub więcej pod względem wielkości oddalone od białka rodzimego. Wyobraźmy sobie taki proces podług schematu:



Zupełny rozkład dałby mieszaninę aminokwasów A, B, C, D, F, M, K, R, S, T; rozkład niezupełny może dać kombinacje: (A—C), (A—C—B—F), (B—F—A—B), (A—B—D), (A—B—D—A—C—B), (A—B—D), (B—M—A—K), (M—A—K), (A—B—D—A—C—B), (R—S), (F), (M—A—K—R—S—F), (A—C—B—M—A—K—R—S—F), oznaczone we wzorze przez klamry, ale ponadto jeszcze wiele innych.

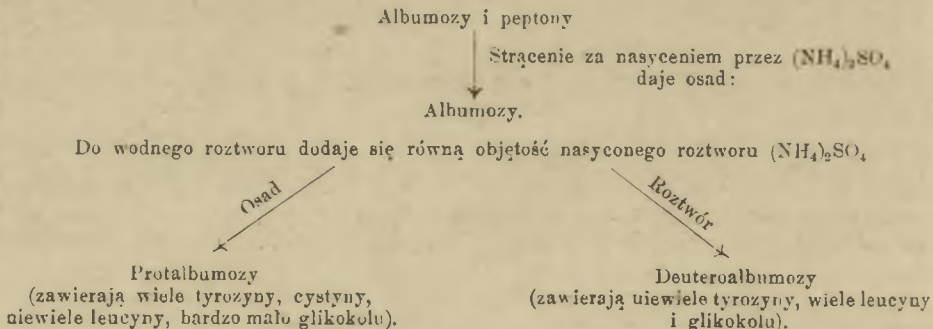
Fragmenta cząsteczek białkowych, poczynając od fragmentów bardzo wielkich, bliskich acydalbuminów, a skończywszy na tych, które były tu traktowane jako dwutroj — i t. d. peptydy, znano zdawna jako albumozy i peptony. Nazwa peptonów jest ogólniejsza; jako albumozy określano takie peptony, które pod względem rozpuszczalności bardziej są zbliżone do białka; szczególnie strącalność przez sole rozstrzygała, czy dana frakcja mieszaniny należy do albumoz, czy też do peptonów. Strącalność uważano za sprawdzian wysokiego ciężaru cząsteczkowego, zbliżonego do białka; późniejsze badania nad własnościami wielopeptydów syntetycznych wykazały, że na wysolenia wpływa nie tyle liczba aminokwasów, wchodzących w skład cząsteczki, ile ich rodzaj. Peptydy, złożone z wielu grup glikokolu, alaniny lub proliny, nie dają się wysolic, natomiast liczne grupy tyrozynowe i cystynowe czynią peptydy trudniej rozpuszczalnymi, umożliwiając wysolenie. Podziału na albumozy i peptony nie można uważać za podział racjonalny, lecz za tymczasową grubą klasyfikację, której działły określają złożone mieszaniny ciał.

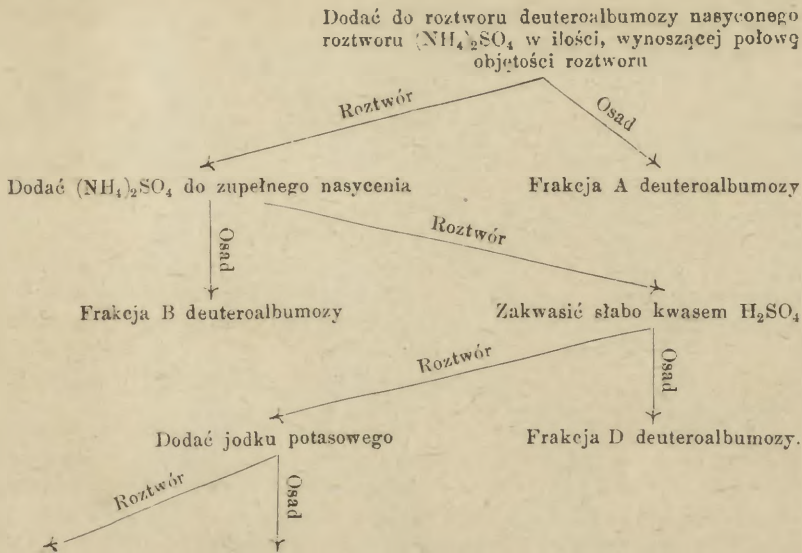
Jeżeli białko (mięso, białko jaja, surowiec lub włóknik) strawić przez działanie pepsyny i kwasu solnego, to otrzyma się mieszaninę białka, acydalbuminów, albumoz i peptonów, w której przeważają albumozy. Jeśli roztwór zobojętnić i zagotować, to białko niezmienione zetnie się, pozostanie mieszanina albumoz i peptonów. Taką mieszaniną jest up. znany pepton Wittego, fabrykowany na wielką skalę jako pożywka dla drobnoustrojów. Z takiej mieszaniny można strącić albumozy przez nasycenie roztworu siarczanem amonowym.

Mieszaninę niższych peptonów otrzymuje się przez działanie trypsyny — zaczynu trawiennego trzustki — w roztworze zasadowym, albo przez działanie kwasu rozcieńczonego w temperaturze niezbyt wysokiej.

Albumozy zawierają siarkę — jest to poprostu wynikiem strącalności wyższych peptydów cystynowych zapomocą siarczanu amonowego. Albumozy rozpuszczają się w wodzie, w rozcieńczonych kwasach, zasadach i solach, nie ściągają się i dają wszystkie odczyny barwne białka, z którego powstały, o ile te odczyny zależą od rodzaju aminokwasów i od sprzężenia peptydowego. Dają się wysolic przez sole obojętne, strącić przez alkohol, tworzą osady z odczynami alkaloidowymi. Osady powstałe w roztworach albumoz z kwasem azotowym stężonym, żelazocyjankiem i kwasem octowym, oraz kwasem sulfosalicylowym, rozpuszczają się na gorąco, wypadają ponownie po ostudzeniu płynu.

Podział albumoz na grupy mniejsze albo na jednostki chemiczne był przedmiotem mozolnych poszukiwań W. Kühnigo, Neumeistra, E. P. Picka, Haslama i E. Žunza. Podajemy schemat podziału według Picka-Hofmeistra.





Dalsze frakcjonowanie albumoz na podstawie strącalności zapomocą kombinacyj soli metalów ciężkich i siarczanu amonowego, strącania soli miedziowych, cynkowych, żelazowych nie doprowadziło do jasnych wyników; możemy je pominąć.

Peptony zawierają niewiele siarki, albo też nie zawierają jej wcale, są rozpuszczalne w wodzie, nie ścinają się; można je strącić zapomocą alkoholu, albo przez odczynniki alkaloidowe. Odczyn barwne białka zależą u peptonów od aminokwasów w nich zawartych; odczyn biuretowy wypada w barwie bardziej czerwonej, niż u białek.

Dawniej wyobrażano sobie, że rozkład białka (np. w trawieniu trzustkowym) odbywa się stopniowo, że białko rozpada się na albumozy, albumozy na peptony, peptony na aminokwasy. Według Kühnogo pepton rozkłada się na: hemipepton i na antypepton; hemipepton rozpada się szybko na dalsze składniki, z niego to odszczepia się tyrozyna, natomiast antypepton jest odporny na działanie zczynn trzustkowego. Dzisiaj zapatrujemy się na proces trawienia inaczej. Wiemy, że z cząsteczki białkowej odpadają odrazu niektóre aminokwasy: jeżeli trawić kazeinę trypsyną, to rychło zjawia się odczyn bromowy tryptofanu wolnego i wkrótce krystalizuje się tyrozyna; później dopiero odszczepia się leucyna i alanina; peptydy, złożone z glikokolu, proliny i fenilalaniny, pozostają nierozłożone. Takie peptydy tworzą ową mieszaninę, określoną przez Kühnogo jako antypepton. Trwale na działanie trypsyny peptydy rozpadają się łatwo pod działaniem hydrolizy kwasowej, albo też pod działaniem fermentu jelitowego, erepsyny.

Była już mowa o tem, że z przetworów hydrolizy białka udało się odosobnić znane dokładnie w swej budowie dwu- i trójpeptydy. Stwierdzenie tych ciał w przetworach trawienia stanowiło ważny dowód na istnienie peptydów i wiązań peptydowych w cząsteczce białka. Pozatem usiłowania, zmierzające do wyodosobnienia z mieszanin peptonowych grup albo jednostek dobrze scharakteryzowanych, dały dotąd skąpe wyniki. Wspomnijmy grupę zasadowych peptydów, które udało się izolować z przetworów trawienia włókniaka, sernika i kleju, jeśli trawiono przez kilka tygodni kwasem solnym w temperaturze 30—38°. Peptydy

takie otrzymały nazwę kiryn. Mają one masę cząsteczkowa względnie niską, rozpuszczają się w wodzie, składają się przeważnie z dwuaminokwasów, podobnie jak protaminy. Kiryna kazeinowa zawiera jedną cząsteczkę argininy, dwie lizyny, jedną kwasu glutaminowego. Odczyn biuretowy kiryn ma odcień czerwony winny.

Powrócimy jeszcze do peptonów, kiedy będzie mowa o sprawach trawiennych.

Zakończymy rozdział krótkim zarysem przemian białka w świecie organicznym i tych kolei, którym ulega w ustroju zwierzęcym.

Nawiązując do przemian i krążenia azotu, wyłożonych w rozdziale II (str. 36—43), przypominamy, że białko powstaje w roślinie zielonej samożywej, z reszt organicznych przyswojonych, natomiast w grzybach i drobnoustrojach-saprofitach z reszt organicznych, przejętych od roślin samożywnych: źródłem azotu jest amoniak; rośliny zielone zużytkowują jednak z większą korzyścią azotany, z których redukcja śródkomórkowa wytwarza grupy aminowe, wchodzące w skład aminokwasów.

Roślina zielona wytwarza cały poczet aminokwasów, które wchodzi w skład białka, i buduje z nich swoje białka komórkowe. O białkach komórkowych roślinnych niewiele wiadomo. Z aminokwasów powstaje w roślinie wielka liczba zasad roślinnych, alkaloidów. Niektóre z nich wywodzą się od aminokwasów drogą reakcyj zupełnie prostych i pozostają wobec swoich substancji macierzystych w stosunku betainy do aminokwasów; pochodzenie innych alkaloidów daje się wyobrazić tylko w drodze przemian bardziej złożonych. Traktując o poszczególnych aminokwasach, zwracaliśmy uwagę na ważniejsze alkaloidy, które się z nich wywodzą.

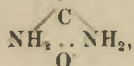
Roślina składa część substancji białkowych w nasionach; skład aminokwasów w białkach nasiennych nie odpowiada składowi białek w substancji żywej, gdyż brak w nim niektórych ważnych aminokwasów, a inne przeważają jednostronnie. Białka nasienne są złożone tak, że stanowią dla rośliny kielkującej źródło azotu i takich grup, z których mogą powstać doraźnie cukry: z danego azotu roślina syntetyzuje mocą swych zdolności syntetycznych wszelkie aminokwasy, które są dla niej potrzebne.

Z obumieraniem tkanki roślinnej białko ulega rozkładowi, w którym pośredniczą drobnoustroje gnilne, i wraca w ziemi poprzez formę mineralną do obiegu roślinnego.

Białko roślinne jest źródłem białka zwierzęcego. Zwierzęta roślinożerne spożywają białko roślinne, części jako zupełne, doborowe pod względem składu, białka komórkowe liści, części jako niedoborowe, ale bardziej skoncentrowane białka nasienne; wybierając ze składu aminokwasowego tych białek takie aminokwasy, które są dla nich potrzebne, syntetyzują białka w składzie właściwym swoim tkankom i wydzielinom. Z innych aminokwasów ustroje zwierzęce wytwarzają:

1. Ciała azotowe użyteczne dla narządów oraz składniki wydzielin wewnętrznych i zewnętrznych, zasady organiczne, jak cholinę, adrenalinę, kreatynę, oraz zasady wyciągu mięśniowego; prawdopodobnie również zaczyny trawienne, część barwnikową hemoglobiny i jej pochodnych, barwniki ciemne skóry i barwniki moczowe. Pozatem odbywa się przemiana niektórych aminokwasów na aminokwasy inne, potrzebne dla odnowy białek ustrojowych, w zakresie skromnych możliwości ustroju zwierzęcego.

2. Druga część rozkładu jest związana z oszczędzeniem grup azotowych, które oddzielone jako amoniak, zamieniają się w mocznik



najgłówniejszy przetwórczo ostateczny przemiany białkowej. Jeśli zwierzę pozostaje w stanie równowagi azotowej, kiedy ilość azotu spożytego równa się ilości azotu wydalonego, wtedy około 85% azotu wydalą się jako mocznik.

Reszta węglowodorowa, pozostająca z aminokwasów po odszczepieniu reszty aminowej, zamienia się w wielkiej części na cukier i zużywa się, spalając się w ustroju tym samym tokiem, co węglowodany. Druga część spala się podobnie, jak tłuszcz, dając pośrednio kwas octowy.

3. Część białka spożytego ulega już w przewodzie pokarmowym procesom gnilnym, które przetwarzają aminokwasy na odpadki bezużyteczne dla ustroju zwierzęcego: merkaptan i siarkowodor z cystyny, metan, metylaminę z glikokolu; kwasy tłuszczowe; indol i skatol z tryptofanu; fenol, kresol z tyrozyny.

4. Białka, które weszły w skład białek tkankowych ustroju zwierzęcego, spalają się i rozkładają może inaczej, niż białko, którego części składowe dostają się do ustroju jako przetwory strawiane przez przewód pokarmowy, i które są przeznaczone na doraźne spalenie. W przemianie endogenicznej białka — np. w stanie głodu lub głodu białko — powstaje mniej mocznika, a więcej kreatyny, niż w przemianie egzogenicznej. Być może, że niewyjaśnione dotąd ciała kwasne, zawarte w moczu, które na podstawie zawartości azotu uważa się za przetwory przemiany białkowej, wywodzą się z przemiany białkowej endogenicznej. Mamy na myśli ciała, zbadane dotąd niedokładnie, zarówno pod względem chemicznym, jak i fizjologicznym, t. zw. kwasy oksyproteinowe, (odkryte przez Bądzynskiego i Gottlieba), oraz barwniki moczowe (urochrom, uromelanie i t. p.).

Jeśli białko tkanki zwierzęcej ulega po śmierci działaniu drobnoustrojów gnilnych, albo jeśli przemianom takim ulegają wydaliny azotowe zwierzęce, wtedy azot białkowy powraca do stanu mineralnego i wchodzi ponownie w obieg krążenia.

Białko tkankowe zwierząt roślinożernych jest źródłem zarówno białka pędnego, jak i białka tkankowego zwierząt mięsożernych. Kolejne białka w tych ustrojach nie są pod względem jakościowym różne od przemian białka w ustroju roślinożerców.

Krążenie białka między ustrojami roślinnymi a zwierzęcymi wyobrażono w następującym — oczywiście niezupełnym — schemacie (na str. 268).

Podany wreszcie — nieco bardziej szczegółowo — kolejno białka w ustroju zwierzęcym:

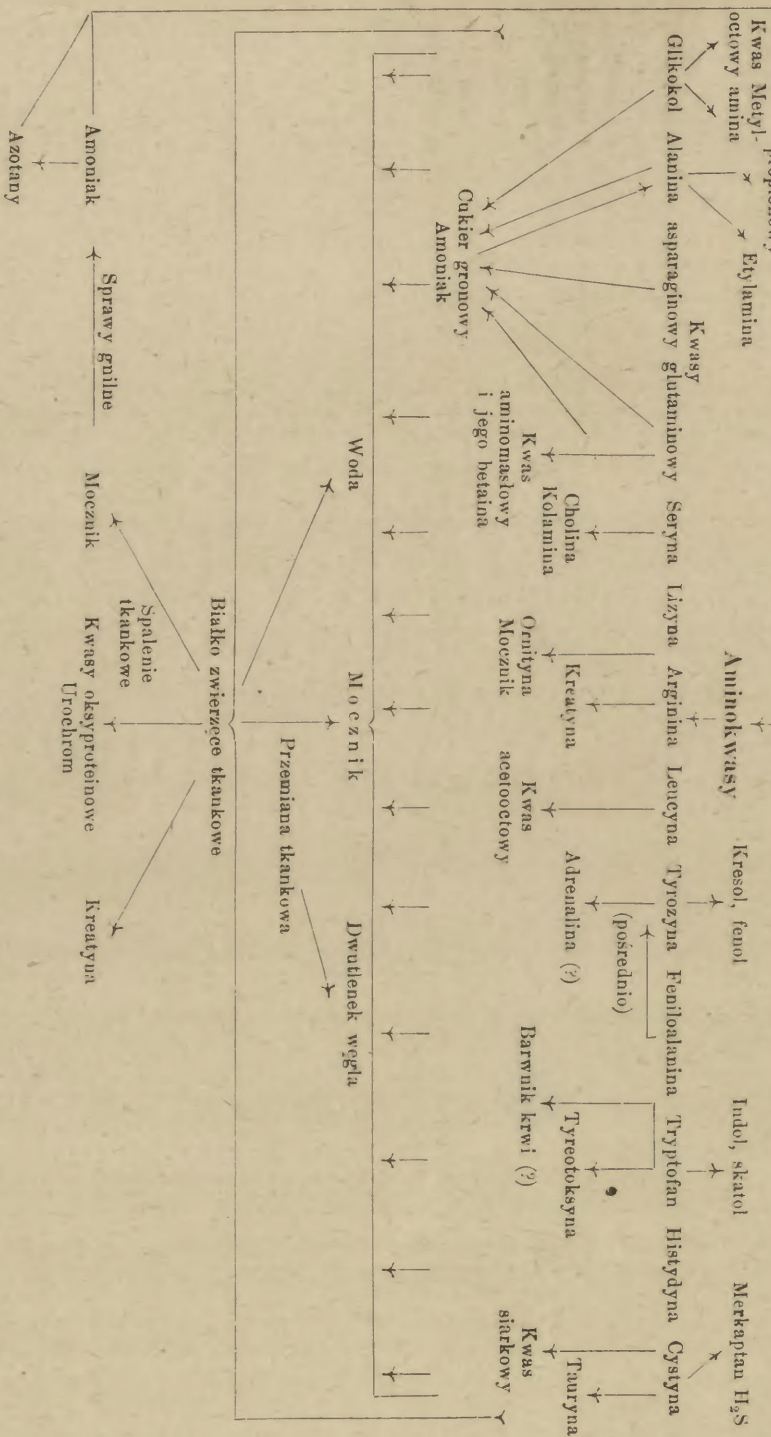
Przemiana przygotowawcza rozpoczyna się w żołądku: działanie pepsyny i kwasu solnego zamienia nierozpuszczalne albo koloidalne, wielkie cząsteczki białkowe na mniejsze, rozpuszczalne fragmenta, na albumozy i peptony, przygotowując je w ten sposób pod działanie zacynu trzustkowego, trypsyny. W dalszym następnym rozpoczyna się (przy oddziaływaniu zasadowym, przechodzącym stopniowo w obojętne) rozkład albumoz i peptonów na peptony niższe, peptydy i aminokwasy. Ciała te ulegają wssaniu, w nabłonku jelitowym działa na nie zacyn erepsyna, rozkładając peptydy na aminokwasy. Jednocześnie odbywa się częściowo dezaminowanie aminokwasów: z krwią żyłą wrotnej płyną do wątroby aminokwasy i amoniak, oraz bezazotowe fragmenta cząsteczek aminokwasowych.

W wątrobie odbywa się reorganizacja i głębokie przekształcenie tych surowców. Amoniak przetwarza się w mocznik, który płynie do nerki i tam wydalą się z moczem. Z części aminokwasów powstaje cukier, z innych kwas octowy; amoniak odszczepiony znowu przerabia się na mocznik. Aminokwasy aromatyczne — feniloalanina i tyro-

Roszlina zielona

Białko roślinne

(w przewodzie pokarmowym zwierzęcym)



Piśmiennictwo.

O dawniejszym stanie nauki (1887) informuje artykuł:

1. Marcelego Nenckiego w Handwörterbuch der Chemie, wyd. przez Fehlinga, tom II, 137, także w Opera omnia, tom I, str. 294.

Nowy okres rozpoczyna:

2. F. Hofmeister, „Bau und Gruppierung der Eiweißkörper“, Ergebnisse der Physiologie, tom I, 1 (1902).

Doskonałe nowoczesne przedstawienie chemii białek dają następujące książki:

3. O. Cohnheim, „Chemie der Eiweißkörper“, 3 wyd., 1911 (ogólne, obszerna systematyka), krócej w Handwörterbuch der Naturwissenschaften, tom III, 1913.

4. Plimmer (R. H. A.), „The chemical constitution of Proteins“, 2 tomy, 2 wyd., 1912, to samo po niemiecku 1914: ogólna chemja, budulec i budowa cząsteczki białkowej.

5. P. Rona, „Allgemeine Chemie der Eiweißkörper“ w Handbuch der Biochemie, wyd. przez Oppenheimera, tom I, oraz Ergänzungsband, 1908 i 1913.

6. W. Pauli, „Die kolloiden Zustandsänderungen der Eiweißkörper“, w Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung, tom IV, str. 223, 1912.

6a. W. Pauli, „Kolloidchemie der Eiweißkörper“, I część. Dreźnie 1920.

7. S. B. Schryver, „The general characters of the proteins“ (1909). Książki 5, 6, 7 traktują o fizycznej chemii białka; książki 7 nie polecamy.

Przed płytką a nieściągą książka:

8. Robertson, „The physical chemistry of the proteins“ (1912) (także w tłumaczeniu niemieckim, 1912)

ostrzegamy czytelnika.

O pracach syntetycznych nad białkiem, peptydami i t. p. szczególnie:

9. Abderhalden, „Lehrbuch der physiologischen Chemie“, wyd. 4, tom I, 1920.

Obszerniej w Handbuch der Biochemie, tom I, 1909, oraz — szczegółowo — w Biochemisches Handlexikon, tom IV, 1911.

Oprócz tego w zebranych pracach E. Fischera p. t.:

10. E. Fischer, „Untersuchungen über Aminosäuren. Polypeptide und Proteine“ (1899—1906), 1906.

O białkach roślinnych traktują:

11. F. B. Osborne, „The vegetable proteins“ (1909); po niemiecku: Ergebnisse der Physiologie, tom X, 1910.

O przemianie materji białkowej obacz w cytowanym już podręczniku Abderhaldena (9), tudzież w

12. P. Cathcart, „The physiology of protein metabolism“, 1912.

13. Dakin, „Oxydations and reductions in the animal body“, 1912.

O alkaloidach powstałych z aminokwasów:

14. Barger, „The simpler natural Bases“, Londyn 1914.

15. M. Guggenheim, „Die biogenen Amine“, Berlin 1920.

O asymilacji azotu w ustroju roślinnym:

16. A. Mayer, „Lehrbuch der Agrikulturchemie“, wyd. 6, 1905, tom I.

17. Ed. I. Russel, „Soil conditions and Plant Growth“, 1912, także po niemiecku p. t. „Boden und Pflanze“, 1915.

ROZDZIAŁ IV.

A. Węglowodany.

Nazwa węglowodanów obejmuje wielką grupę związków organicznych, złożonych z węgla, wodoru i tlenu. Tworzą one cząsteczki rozmaitej wielkości; węglowodany o wielkich masach cząsteczkowych można przez działanie czynników hydrolizujących zamienić na jednostki węglowodanowe prostsze, złożone z pięciu lub sześciu atomów węglowych. Z kilkunastu rodzajów węglowodanów prostych składają się związki rodzime bądźto czysto węglowodanowe, wielocukry, bądź też połączenia węglowodanów z ciałami innymi, glukozydy.

Użyteczność węglowodanów w ustrojach polega na różnych funkcjach tych ciał. Przedewszystkiem stanowią pierwszy przetwórcy przyswajania roślinnego, pierwsze tworzywo, z którego substancja żywa roślin zbuduje wszystkie inne związki organiczne. W ustroju zwierzęcym i roślinnym wchodzi one w skład pierwszorzędných składników substancji żywej, mianowicie kwasów nukleinowych i cerebrozydów; w ustroju roślinnym tworzą ponadto jako błonnik i podobne ciała główną masę struktur podporowych. Stanowią główny materiał pędny ustrojów zwierzęcych i roślinnych; w tym celu są złożone w tkankach jako związki zapasowe — skrobią i podobne u roślin, glikogen u człowieka —; krążą, jako węglowodany proste, mianowicie glukoza, we krwi zwierzęcej; gromadzą się jako wielocukry prostsze — cukier trzcinowy, laktoza — w niektórych tkankach i użytecznych wydzielinach roślinnych; wreszcie tworzą liczną grupę glukozydów roślinnych o nieznaną bliżej sprawię fizjologiczną, a wielkiej dla człowieka pożyteczności leczniczej i użytkowej.

Niektóre z węglowodanów występują w przyrodzie w ilościach wielkich i należą do najdawniej znanych związków organicznych: technika chemiczna nie wyrabia żadnego innego produktu masowego w tak czystym stanie, jak cukier trzcinowy. Cukier trzcinowy wyrabiano od niepamiętnych czasów w Indjach ze soku trzciny cukrowej (*sakkara*), służył on w Europie jako kosztowna używka*), aż w końcu XVIII wieku stał się dzięki odkryciu tego ciała w burakach i dzięki rozwojowi przemysłu cukrowniczego na kontynencie europejskim tak ważnym środkiem spożywczym.

Obok cukru trzcinowego znano oddawna cukier gronowy, mniej słodki, otrzymywany ze soku winnego; cukier mleczny, odkryty w r. 1619 w mleku.

Inne znane węglowodany nie miały wspólnych z cukrami własności fizycznych i chemicznych, przedewszystkiem różniły się od nich smakiem niesłodkim i nierozpuszczalnością. Mamy na myśl skrobię i błonnik. Błonnik występuje w świecie roślinnym (np. w bawelnicie) w postaci niemal zupełnie czystej; skrobię umieli już dawni Grecy dobywać w stanie czystym zapomocą tych samych gospodarskich sposobów, które się dziś stosuje.

*) Do tej niemal roli powrócił cukier trzcinowy w dniach dzisiejszych.

Analiza pierwiastkowa stwierdziła już w swych początkach podobieństwo składu tych różnorodnych związków. Postęp w zrozumieniu sprowadziło w r. 1811 odkrycie przez Kirchhoffa hidrolizy skrobi na cukier gronowy; ten sam badacz odkrył później w słodzie djastazę, rozkładającą skrobię na cukier gronowy, a w r. 1819 zdołał przez gotowanie z kwasem siarczanym otrzymać ten sam cukier z błonnika. A że także cukier trzciniowy i mleczny udało się rozłożyć na cukier gronowy, przeto cukier gronowy wydawał się substancją macierzystą całej grupy węglowodanowej; zwłaszcza, gdy odkryta w r. 1856 przez Cl. Bernarda skrobja zwierzęca, glikogen, okazała się również złożona z cukru gronowego. Ale kiedy zastosowano do analizy cukru zdolność skręcania płaszczyzny polaryzacji światła, wtedy rychło natrafiono na trop innych cukrów; Dubrunfaut (1847) wykrył w inwertowanym cukrze trzciniowym lewoskrętny cukier owocowy, lewulozę; Pasteur odkrył galaktozę w inwertowanym cukrze mlecznym; ten sam cukier izolował już przedtem z wyciągów mózgowych*) Thudichum. Przekonano się, że cukier gronowy, czyli glukoza, lewuloza i galaktoza, mają jednakowy skład chemiczny. Dalszą izomerą naturalną glukozy była sorboza (Pelouze 1852) i mannoza (Fischer 1888).

Pominiemy narazie dalsze odkrycie w tej dziedzinie, zarys systematyki cukrów podamy później; teraz postaramy się o wyjaśnienie budowy i własności węglowodanów na klasycznym przedstawicielu tej grupy: na cukrze gronowym.

B. Cukier gronowy.

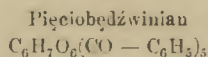
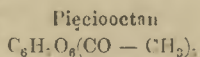
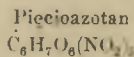
Cukier gronowy jest synonimem dekstrozy i glukozy; będziemy się posługiwać najczęściej nazwą glukoza.

Skład chemiczny glukozy odpowiada wzorowi $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, właściwy większości węglowodanów; ponieważ ciężar cząsteczkowy wynosi 180, przeto przypisujemy glukozie skład:



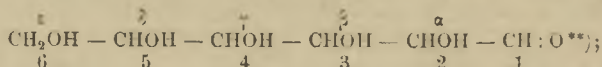
Przez redukcję z pomocą stężonego jodowodoru otrzymano z glukozy normalny jodek heksylowy: $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{J}$; stąd wiadomo, że glukoza jest pochodną normalnego łańcucha węglowego.

Pięć atomów tlenu daje się w glukozie związać z kwasami, zestryfikować; znamy np.:



glukozy; stąd przypisujemy pięciu atomom tlenu w glukozie funkcję wodorotlenową. Szósty zachowuje się podobnie jak aldehydowy; można bowiem przez redukcję zamienić glukozę na alkohol sorbit $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, który zawiera o dwa atomy wodoru więcej; natomiast przez utlenienie na jednozasadowy kwas glukonowy $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$, zaś przez mocniejsze utlenienie na dwuzasadowy kwas cukrowy $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$.

Te wszystkie własności wyraża wzór:

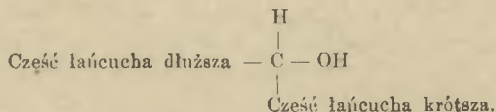


*) Opisał go pod nazwą cerebrozy.

***) Zaznaczamy w nim obydwa stosowane sposoby oznaczenia atomów węglowych. wzgl. grup w cząsteczce cukru.

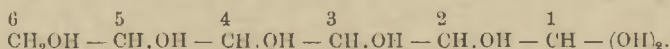
ten sam wzór odnosi się także do galaktozy i manozy, które jednak dają się zredukować na inne alkohole o tym samym składzie; mianowicie na dulcyt i manit ($C_6H_{14}O_6$), a utleniają się na kwas galaktonowy i manonowy ($C_6H_{12}O_7$), względnie śluzowy i manocukrowy ($C_6H_{10}O_8$).

Glukoza zawiera na sześć atomów węgla cztery niesymetryczne; wyobraża je schemat:

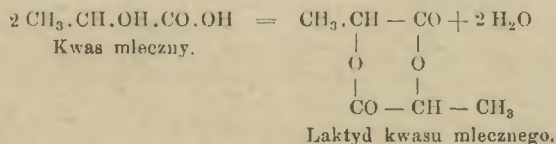


Przytem utrzymujemy narazie założenie, że tlen związany z atomem (1) jest tlenem aldehydowym. Aczkolwiek glukoza daje wiele reakcyj aldehydowych, to jednak jej grupa aldehydowa jest znacznie mniej czynna niż w innych aldehydach: wynika to z porównania własności glukozy i własności np. formaliny, CH_2O , lub aldehydu glikolowego $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}:\text{O}$, wreszcie i glicerynowego: $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}\cdot\text{CH}:\text{O}$; gdy tamte redukują w roztworze alkalicznym zimnym tlenki metalów szlachetniejszych, to glukozę trzeba ogrzewać do wrzenia, ażeby np. otrzymać reakcję Trommera, a przebieg reakcji wskazuje na to, że rozbitcie cukru na niższe oksyaldehydy poprzedza działanie redukujące. Co ważniejsza, owe niższe oksyaldehydy działają szkodliwie na substancję żywą, która znosi je tylko w największych rozcieńczeniach: aldehyd glikolowy np. niszczy krew, zamieniając, jak aldehydy w ogóle, oksyhemoglobinę na methemoglobinę. Takiego działania nie ma zupełnie cukier owocowy.

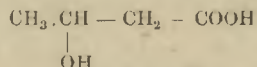
Pozorną sprzeczność, polegającą na tem, że glukoza reaguje pod pewnymi względami jak aldehyd, zaś pod innymi zachowuje się inaczej, wyjaśnia wzór glukozy, podany przez Tollensa. Wyobraźmy sobie wzór podany powyżej, ale w postaci aldehydu uwodnionego:



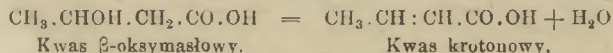
Otóż zachodzi pytanie, czy woda musi się odszczepić z wodorotlenów grupy 1, czy też z wodorotlenów grupy 1 i wodorotlenów grupy innej? Przypomnijmy podobny poniekąd wypadek u kwasów tłuszczowych, zawierających grupę wodorotlenową w pozycji α , β albo γ . W α -oksykwasach wodorotlen jest nader trwały, a czynniki odwadniające łączą dwie cząsteczki w laktidy:



β -Oksykwas, jak nader ważny w fizjologii kwas β -oksykwasowy



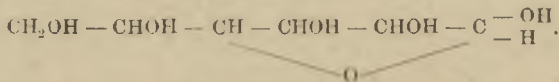
ubezwadniają się bez udziału grupy karboksylowej; odszczepiając wodę dają kwasy nienasycone, np.



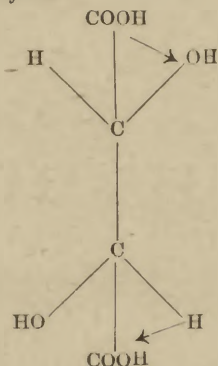
Natomiast γ -oksykwas odszczepiają z największą łatwością wodę z wodorotlenem karboksylowego i z wodorotlenem grupy γ , dając estry wewnętrzne, czyli laktony: takie kwasy

Glukoza α i glukoza β nie muszą bynajmniej powstać w ilościach równych, jak związki racemiczne z ciał, które zawierają tylko węgle symetryczne: w uwa-
żanym wypadku gotowe węgle niesymetryczne wywierają wpływ na kon-
figurację układu niesymetrycznego, tworzącego się na nowo.

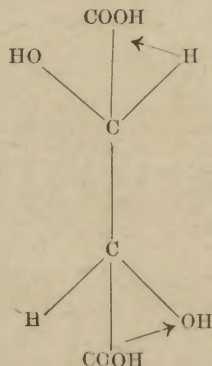
Glukoza zawiera zatem jeden układ niesymetryczny zmienny; jest to układ tej grupy, która tworzy grupę karbonylową w formie aldehi-
dowej glukozy. Pozostałe cztery układy są — o ile narazie sądzić można —
trwałe: w ich konfiguracjach polegają różnice między własnościami glukozy
a innych cukrów, które również odpowiadają wzorowi:



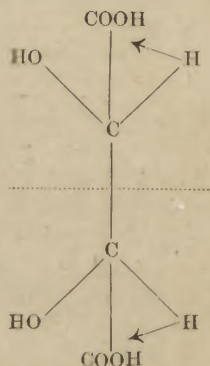
Przypominamy, że związki, zawierające jeden węgiel niesymetryczny, istnieją w dwóch
odmianach, różniących się między sobą przez równą pod względem wielkości
a przeciwną co do kierunku zdolność skręcania płaszczyzny światła
spolaryzowanego, oraz przez postaci kryształów, które mają się do siebie podobnie, jak
przedmiot do obrazu w zwierciadle. Poza tem niema między nimi ani różnic chemicznych, ani
fizycznych. Jeżeli jednak ciało zawiera dwa układy niesymetryczne, wtedy istnieją
w trzech odmianach: dwie odmiany są optycznie czynne, pod względem własności chemicznych
i fizycznych równe, zaś optycznie symetryczne, jak przedmiot i obraz zwierciadlany; odmiana
trzecia jest chemicznie od nich różna, ale optycznie nieczynna, gdyż jest w swej budowie
symetryczna.



Kwas winny prawoskrętny *).



Kwas winny lewoskrętny *).

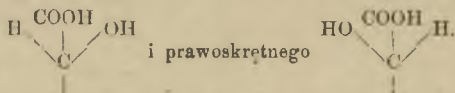


Kwas mezowinny *).

Stosunek trzech odmian uwidacznia się w układach trzech odmian kwasu winnego; odmiana
czwarta, kwas gronowy, jest mieszaniną, względnie luźnym związkiem racemicznym
kwasu prawoskrętnego i lewoskrętnego. Kwas prawy i lewy są w sobie niesymetryczne, ale
względem siebie podobnie symetryczne, jak przedmiot i obraz w zwierciadle; stąd wynika czynność
optyczna równa a symetryczna; odległości atomów w cząsteczce są jednakowe, stąd jednakowe
własności fizyczne i chemiczne. Kwas mezowinny jest w sobie symetryczny, stąd nieczynny**);

*) Strzałki zaznaczają kierunek, w którym trzeba się poruszać, ażeby od wodoru przejść
przez karboksyl do wodorotlenku. Łatwo dostrzec, że kierunek ten w obydwu układach kwasu
prawoskrętnego odpowiada kierunkowi wskazówki zegarowej, w lewoskrętnym jest przeciwny;
że w kwasie mezowinnym jest w jednym układzie przeciwny kierunkowi w drugim.
Zaznaczono przez kreskę przerywaną płaszczyznę symetrii dla kwasów prawo- i lewo-
skrętnego, płaszczyznę symetrii wewnętrzną kwasu mezowinnego.

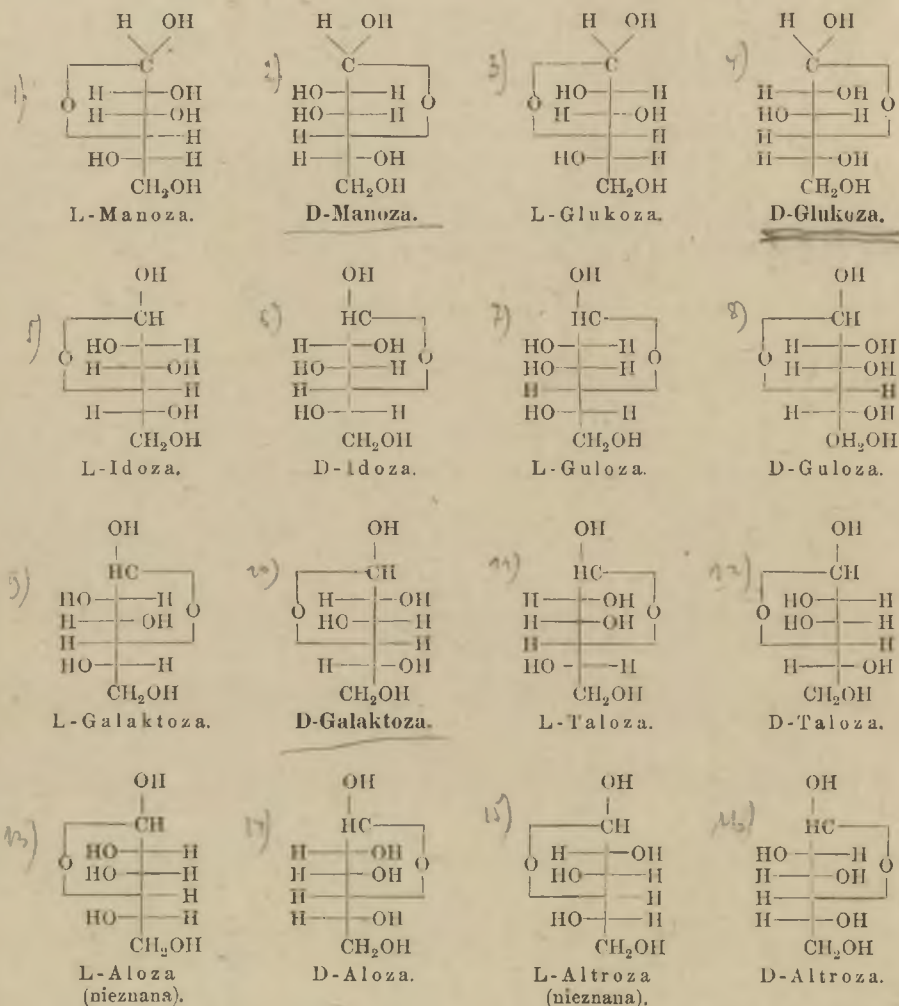
**) Możemy to objaśnić przez wyrównanie śródcząsteczkowe skręcania: kwas mezowinny
jest złożony z układu lewoskrętnego



Skręcenie wywołane przez jeden układ wyrównuje się przez równe a przeciwne drugiego.

fizycznych i chemicznych, a symetrycznej formie kryształów i symetrycznej czynności optycznej. Związków w sobie symetrycznych nie może być między nimi: wszystkie są optycznie czynne.

Z tych 16 stereoisomerów znamy 14, z tych 3 naturalne, reszta sztuczne. Tablica następująca zawiera ich wzory:



W każdej z ośmiu par oznaczono symetryczne związki przez znaki L i D. Znaki te nie oznaczają kierunku skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego. Zgodzono się na wniosek E. Fischera, ażeby w grupie cukrowej oznaczać przez znak d takie cukry, które układem swoim najbardziej są podobne do d-glukozy, które stosunkowo łatwo dają się w glukozę zamienić. Tak d-manoza o strukturze

$\begin{pmatrix} 2 & 3 & 4 & 5 \\ - & + & + & + \\ 2 & 3 & 4 & 5 \end{pmatrix}$ różni się tylko przez konfigurację dookoła węgla (2) od d-glukozy $\begin{pmatrix} 2 & 3 & 4 & 5 \\ + & - & + & + \\ 2 & 3 & 4 & 5 \end{pmatrix}$, a d-galaktoza $\begin{pmatrix} 2 & 3 & 4 & 5 \\ + & - & - & + \\ 2 & 3 & 4 & 5 \end{pmatrix}$ tylko przez układ (4). Ażeby zaś uniknąć

nieporozumień, któreby mogły wynikać z tożsamości znaku d — (prawoskrętny) i d — (przynależny do glukozy prawoskrętnej), zaproponowano, ażeby kierunek skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego oznaczać przez d — i l —, zaś przynależność do glukozy lewej lub prawej przez wielkie litery L — lub D —. To właśnie mianownictwo przyjmujemy w tej pracy.

Objasnimy później, na jakiej podstawie E. Fischer*) wyprowadził wzory stereochemiczne cukrów. Narazie powrócimy do naturalnej d -glukozy i objasnimy na tym przykładzie własności cukrów sześciatomowych aldehydowych czyli *aldohexoz*.

D -Glukoza przedstawia się jako biały krystaliczny proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, nierozpuszczalny w eterze. Z roztworów wodnych wydziela się z związaną luźnie cząsteczką wody.

D -Glukoza jest optycznie czynna. Jeżeli rozpuścić stałą, czystą glukozę w zimnej wodzie i zmierzyć skręcanie właściwe, to znajdziemy wartość:

$$[\alpha]_D = +106^{0**}).$$

Jeżeli roztwór zagotować, zadać odrobiną ługu, albo poprostu pozostawić przez 24 godzin, wtedy kąt skręcania wynosi:

$$[\alpha]_D = +52.5^0.$$

Zjawisko to nazywa się mutarotacją***). Udało się jednak otrzymać także glukozę o skręcaniu właściwym

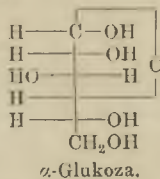
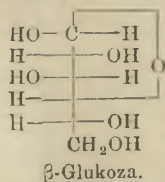
$$[\alpha]_D = +19^0;$$

wykrystalizowano ją z wodnych roztworów w temperaturze powyżej 98^0 . Takie preparaty zwiększają swoje skręcanie właściwe; ich mutarotacja podnosi się do wartości:

$$[\alpha]_D = +52.5^0.$$

Mamy zatem przed sobą dwa izomery D -glukozy, które teoria pozwoliła przewidzieć: α -glukozę, o skręcaniu właściwym $+110^0$, która krystalizuje się z 70% alkoholu w temperaturze pokojowej, i β -glukozę o skręcaniu właściwym $+19^0$; roztwór wodny o skręcaniu 52.5^0 zawiera obydwie glukozy, a mianowicie roztwór 10% wy: 37% α -glukozy, 63% β -glukozy (Tanret).

Przyjmujemy dla izomerów D -glukozy następujące wzory †):



*) Wielki chemik niemiecki († 1919), którego prace mają dla chemii fizjologicznej szczególne znaczenie, gdyż wyjaśnili budowę i przeprowadzili w wielu razach syntezę grupy kwasu moczowego cukrów, glukozydów, garbników, peptydów. Ob. szczególnie dzieła E. Fischera p. t.:

1. Untersuchungen über die Kohlehydrate und Fermente, 1909 (912 str.).
2. Untersuchungen über die Harnsäuregruppe (1909).
3. Untersuchungen über die Aminosäuren, Polypeptide und Proteine (1909).
4. Untersuchungen über Depside (1919).

**) Skręcanie właściwe dla światła linii D (sodowej) oznacza się przez

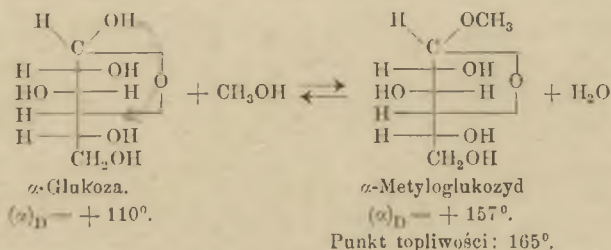
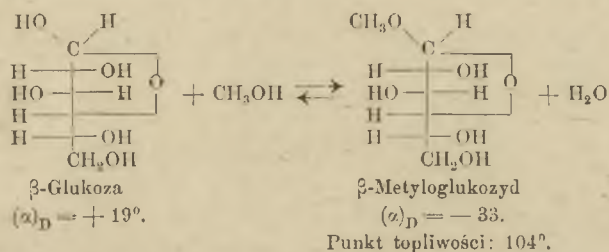
$$[\alpha]_D; [\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \cdot d} = \frac{100 \alpha}{l \cdot c} = \frac{100 \alpha}{l \cdot p \cdot d} = \frac{100 \alpha \cdot v}{l \cdot g};$$

gdzie α oznacza kąt odchylenia odczytany, l — długość rurki polarymetrycznej w dm; d — ciężar właściwy roztworu; p — zawartość odsetkową substancji optycznie czynnej; c — stężenie roztworu w 100 cm, czyli zawartość procentową pomnożoną przez ciężar właściwy; g — zawartość gramową substancji czynnej w v cm³ roztworu.

**) Albo birotacja, a także multyrotacja.

†) Por. domówienie tego rozdziału.

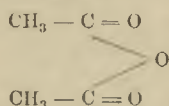
Przejdźmy do pochodnych glukozy. Przez ogrzewanie D-glukozy w alkoholu metylowym CH_3OH otrzymuje się dwa trwałe estry glukozometylowe, t. zw. metyloglukozydy:



Zastąpienie wodorotlenu przez metoksył wzmacnia trwałość pierścienia γ -tlenkowego; glukozydy metylowe są związkami bardzo trwałymi, a w roztworze wodnym nie dają otwartej formy wodzianowej. Metyloglukozydy były pierwszymi ciałami, w których ujawniło się istnienie w cukrach pierścienia zamkniętego (Fischer, 1893), przypuszczanego już poprzednio przez Tollensa w glukoze.

Glukozydy metylowe są prototypami licznej grupy związków naturalnych, w których wodorotlen grupy (1) jest związany z resztami najróżnorodniejszego rodzaju: z fenolami, alkoholami, aldehydami, kwasami, oksykwasami, oksychinonami, flawonami, olejkami gorzynnymi, zasadami purynowymi, indoksylen, wreszcie ze związkami niepoznanymi bliżej. Glukozydy te rozkładają się podobnie jak metyloglukozydy na swoje składniki pod działaniem wody i kwasu. Podobny rozkład jednych glukozydów odbywa się również pod działaniem pewnych fermentów, w szczególności maltozy, którą otrzymuje się z drożdży, inne glukozydy rozkładają się pod działaniem emulzyny, fermentu zawartego w migdałach gorzkich. Można podzielić glukozydy na dwie grupy: jedne rozkładają się podobnie jak β -metyloglukozyd, pod działaniem emulzyny, drugie, jak α -metyloglukozyd, pod działaniem drożdży. Dzięki tym różnicom można w wielu wypadkach rozstrzygnąć, czy dany glukozyd jest α -glukozydem, czy β -glukozydem. Glukozydy i ich hidroliza zajmie nas jeszcze przy omówieniu fermentów.

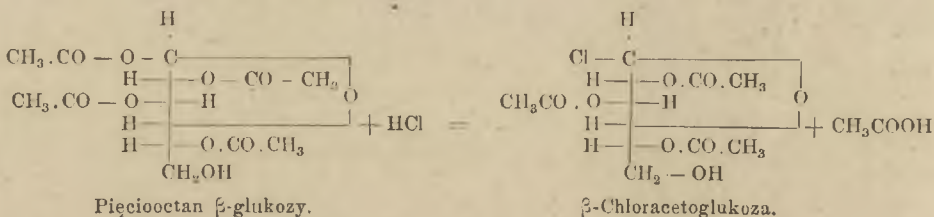
Także inne pochodne glukozy występują w dwóch izomerach, odpowiadających glukozom α i β . Przez działanie np. bezwodnika octowego



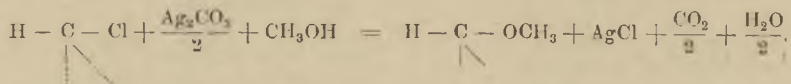
na glukozę w obecności ZnCl_2 otrzymuje się pięciooctan α -glukozy; przez acetylowanie glukozy zapomocą bezwodnika octowego i octanu sodowego otrzymujemy pięciooctan

β -glukozy. W pięciooctanach wszystkie wodorotleny glukozy są zajęte przez grupy acetylowe $\text{CH}_3\text{C}-$, ale acetyl związany z węglem (1) jest ruchliwszy niż pozostałe. Daje się bardzo

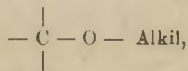
łatwo zastąpić przez chlorowiec, lub resztę $-\text{NO}_2$: jeżeli działać na pięciooctan β -glukozy chlorowodorem lub bromowodorem, albo roztworem tych ciał w odcie lodowatym, to powstaje chloracetoglukoza lub bromacetoglukoza.



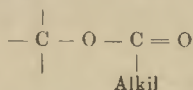
Z chloracetoglukozy można otrzymać glukozydy. Działając na ten związek alkoholem metylowym i węglanem srebrnym, odbiera się chlor, na którego miejsce wstępuje metoksył $\text{CH}_3\text{O}-$:



Jest to metoda podstawowa syntezy β -glukozydów. Można bowiem łatwo usunąć grupy acetylowe, zmydlając je, jak zwykłe estry, przez wodorotlenek sodowy; nie narusza się przez to wiązania eterowego $\text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2$, które jest odporne na działanie zasad, a daje się rozłożyć tylko przez kwasy. Ta różnica między wiązaniami eterowymi:



a estrowymi:



jest bardzo ważną i należy ją zapamiętać: pierwsza rozkłada się tylko pod działaniem kwasu, a jest zupełnie odporna na zasady, druga zmydla się także pod działaniem zasad. Wielocukry i glukozydy zawierają cukry przez wiązania eterowe, odporne na działanie zasad; stąd odporność np. glikogenu na mocny ług; własność, która umożliwiła wykrycie tego związku.

Przez zmydlenie metylo-czteroacetyloglukozy zapomożą sody żrącej otrzymano β -metyloglukozyd.

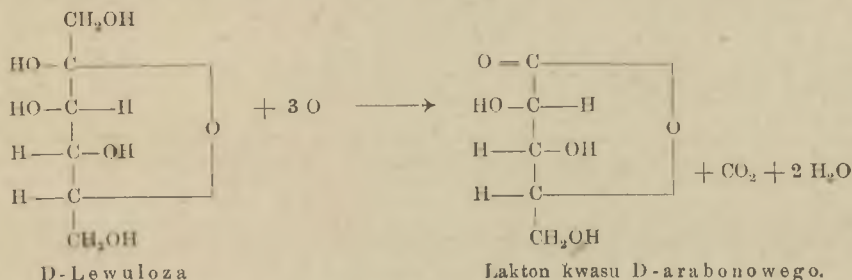
Przedstawimy na D-glukozie zasadnicze zagadnienia i pojęcia o budowie cukru, rozszerzymy zakres rozpatrywań na pokrewne cukry: na dwie aldohexozy, mianowicie manozę i galaktozę, oraz na cukier ketonowy, mianowicie lewulozę czyli cukier owocowy; chemja tych pokrewnych czterech cukrów jest tak powiązana, że z korzyścią tylko wspólnie traktowana być może. Kilka uwag o pochodzeniu i własnościach tych cukrów:

D-Manoza nie występuje w przyrodzie w stanie wolnym, lecz tylko jako składnik wielocukrów, zwanych manozanami; otrzymuje się ją przez hydrolizę t. zw. kości słoniowej roślinnej (materiał zapasowy orzechów słoniorośli [*Phytelphas macrocarpa*], służący do wyrobu guzików).

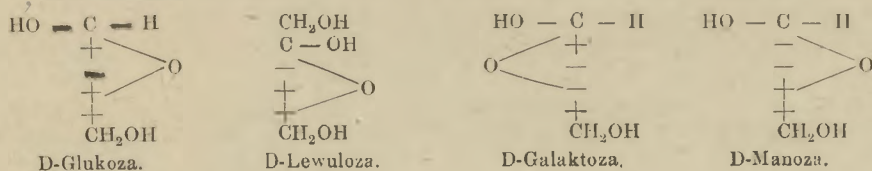
D-Galaktoza występuje rzadko w stanie wolnym (jak np. na jagodach bluszczu po pierwszym mrozie, a długiej, suchej jesieni), ale jest niezmiernie rozpowszechniona jako część składowa wielocukrów i glukozydów, które określa się przez nazwę galaktozydów. Takim galaktozydem jest cukier mleczny, złożony z galaktozy i glukozy; galaktozydami są ważne składniki tkanki nerwowej, cerebrozydy czyli galaktolipiny; wreszcie roślinne saponiny. W świecie roślinnym występuje galaktoza głównie jako składnik wielocukrów, galaktanów, z których składają się słuzy roślinne.

D-Lewuloza znajduje się wraz z glukozą w sokach owoców i w miodzie: tworzy z glukozą najważniejszy dwucukier użyteczny, sacharozę czyli cukier trzcinowy, a wraz z glukozą i galaktozą wchodzi w skład trójcukru rafinozy. W bulwach znajduje się podobny do skrobi wielocukier inulin, który daje pod działaniem kwasu lub fermentów właściwych lewulozę.

D-Lewuloza skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego na lewo: $(\alpha)_D = -93^\circ$. Budowa lewulozy jest zasadniczo odmienna od glukozy, manozy, galaktozy: lewuloza jest cukrem ketonowym. Nie atom węgla (1) jest związany z dwoma tlenami, lecz atom (2). Wynika to stąd, że utlenienie nie zamienia lewulozy w kwas o sześciu atomach węgla, jak glukozę, lecz w kwas o pięciu atomach węgla, mianowicie kwas arabonowy; silniejsze utlenienie daje kwas trójoksyglutarowy, optycznie czynny.



Zestawmy wzory:



Bliskie pokrewieństwo D-glukozy, D-manozy oraz D-lewulozy rzuca się w oczy: konfiguracje grup, obejmujących atomy węgla 3, 4, 5, są w nich jednakowe, mianowicie: $-\text{+}+\text{+}$. Stąd wynika spójność wielu reakcyj u tych trzech cukrów, w szczególności takich reakcyj, które zmieniają zupełnie albo przemijająco niesymetryczność układu atomów (1) i (2).

Już w tem miejscu zaznaczymy, że są to jedyne heksozy fizjologiczne ustrojów zwierzęcych.

C. Odczyny cukrów.

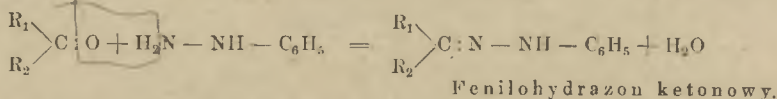
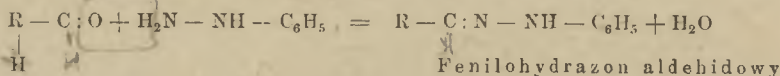
Rozpoczniemy od odczyny cukrów z fenilohydrazyną, a to ze względu na rolę tego odczynu w dziejach badań nad cukrami. Związki cukrów z fenilohydrazyną umożliwiły E. Fischerowi otrzymanie z cukrów prostych związków nierozpuszczalnych w wodzie, krystalizujących się z rozpuszczalników organicznych, a posiadających określony punkt tania. Cukry proste natomiast rozpuszczają się w wodzie, a nie w rozpuszczalnikach organicznych; rozkładają się łatwo przy ogrzewaniu, a z mieszanin trudno się krystalizują; trudno je przeto rozdzielić i scharakteryzować.

Fenilohydrazyna jest zasadą aromatyczną, której budowę wyraża wzór:

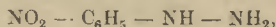


jest bardzo jadowitą i ma charakterystyczną, przykrą woń.

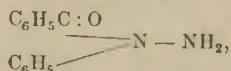
Fenilohydrazyna jest odczynnikiem na grupy aldehydowe i ketonowe, z którymi daje fenilohydrazony:



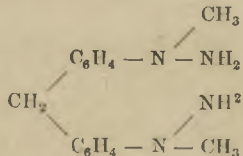
Prócz fenilohydrazyny używa się do podobnych celów także o-nitro-fenilohydrazyny



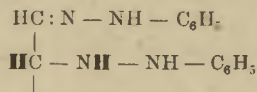
benzoilofenilohydrazyny



dwufenilohydrazyny, o-metylofenilohydrazyny i innych hydrazyn, które dają pochodne charakterystyczne z takimi cukrami, wobec których fenilohydrazyna zawodzi; szczególnie dwuhydrazynę dwufenilometano-dwumetylową (J. Braun)*

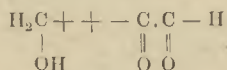


Fenilohydrazyna reaguje z glukozą w ten sposób, że najpierw powstaje z tautomeru aldehydowej hydrazonu; znany hydrazony glukozy, manozy, galaktozy, a szczególnie charakterystycznym jest bezbarwny, nierozpuszczalny w wodzie hydrazon manozy. Jeżeli do roztworu glukozy dodać nadmiaru fenilohydrazyny, wtedy druga cząsteczka fenilohydrazyny wiąże się wodorotlenem grupy (2) i utworzy fenilohydrazyt. Na ten hydrazyt hydrazon działa trzecia cząsteczka fenilohydrazyny utleniająco: dwa atomy wodoru grupy (2)



*) Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, tom 41, str. 2170, 2148 (1908).

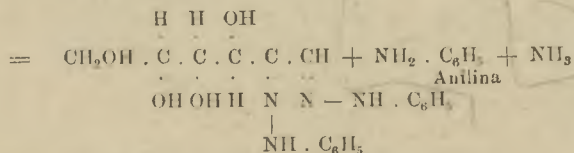
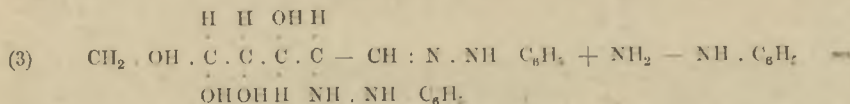
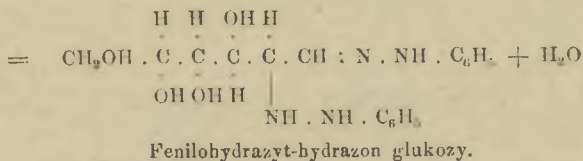
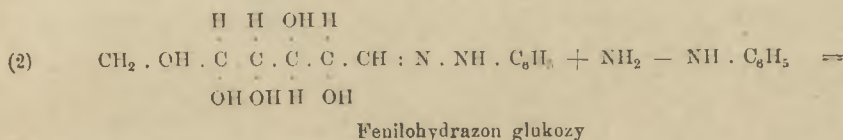
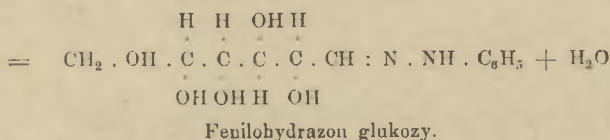
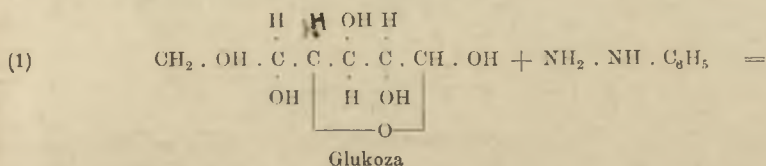
redukuje trzecią cząsteczkę na anilinę i amoniak, a glukoza zamienia się na dwuhydrazon ketoaldehydu (1, 2), czyli oszonu:



Glukoson.

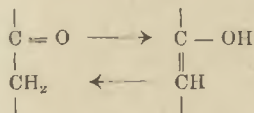
Takie dwufenilohydrazony ketoaldehydowe nazywa się osazonami.

Przebieg całej reakcji przedstawiają równania:



Glukosazon, czyli feniloosazon glukozy tworzy nierozpuszczalne w wodzie, żółte igiełki, połączone w snopy lub pęczki; utworzenie tego związku przy ogrzewaniu w łaźni glukozy z nadmiarem fenilohydrozyny (czyściej) i kwasu octowego stanowi jeden z najpewniejszych odczynów heksozowych.

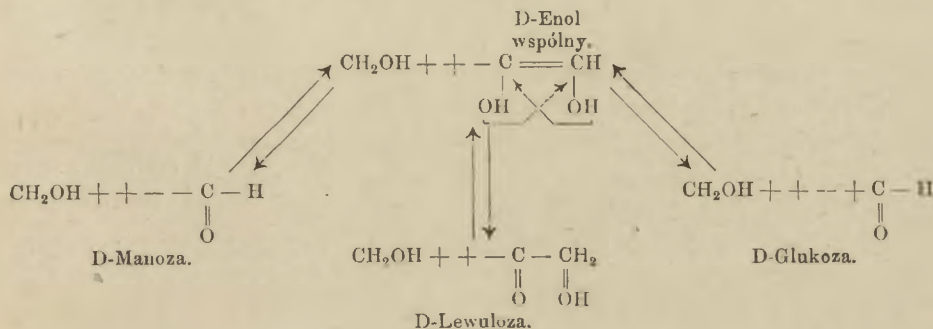
tak, że powstaje równowaga:



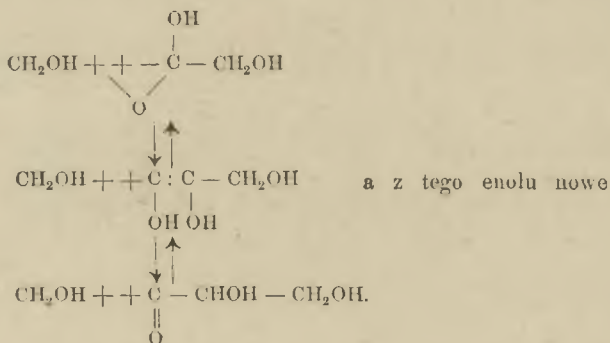
Taka równowaga panuje np. w kwasie acetoocetowym, który składa się z mieszaniny kwasu β -oksykrotonowego i β -ketomasłowego:



Podobnie ma się rzecz z cukrami: wspólna forma enolowa nie zawiera układów niesymetrycznych (1) i (2), musi przeto, jeśli układ (2) ponownie stanie się niesymetrycznym, dać zarówno układ $\text{H} - \text{C} - \text{OH}$ jak i $\text{HO} - \text{C} - \text{H}$. Przemianę taką wyjaśnia wzory:



Podobnie powstaje z fruktozy nowy enol:



izomery, m. i. glutoza:

Ketozę tę wykrył Lobry de Bruyn w przetworach przemiany glukozy. Jak niezmiernie złożone są przekształcenia glukozy: słabo zasadowy roztwór D-glukozy zawiera glukozę α i β , manozę w obydwu odmianach, podobnie lewulozę; tautomery aldehydowe i ketonowe tych cukrów, glutozę w trzech odmianach, dwa rodzaje formy enolowej, wodziany aldehydowe; wszystko związki powstałe z glukozy i wody.

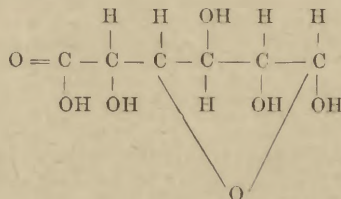
Niema podstawy do przypuszczenia, że kwas glukonowy odgrywa w przemianie zwierzęcej lub roślinnej jakąkolwiek rolę. W syntezie sztucznej cukrów odgrywały natomiast wielką rolę kwasy glukonowy i manonowy, których laktony łatwo zredukować zapomocą amalgamatu sodowego i rozcieńczonego kwasu i otrzymać tą drogą aldozy.

Kwasy dwuwartościowe powstają z cukru przez utlenienie energiczniejsze (np. z pomocą kwasu azotowego), a mianowicie

kwas cukrowy z glukozy,
kwas manocukrowy z manozy,
kwas śluzowy z galaktozy;

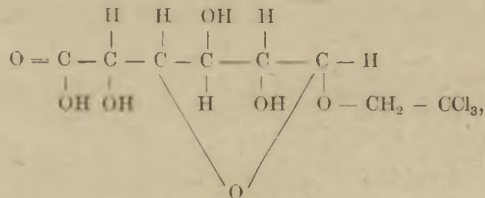
nie mają one, o ile dotąd wiadomo, znaczenia fizjologicznego.

Natomiast doniosłe znaczenie ma kwas, powstający z glukozy przez utlenienie skrajnej grupy alkoholowej (6), bez zmiany w grupie aldehydowej: mianowicie kwas glukuronowy:



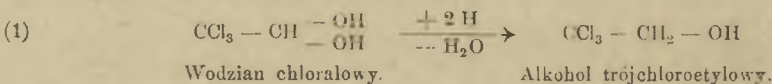
Kwas D-glukuronowy.

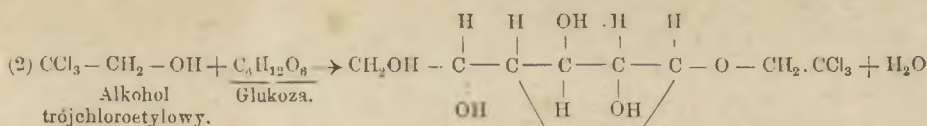
Kwas glukuronowy (odkryty przez Schmiedeberga i Meyera) wydziela się w moczu zwierzęcym w różnorodnych połączeniach glukozydowych. Jeżeli zażywać np. chloralu $\text{CCl}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$, wtedy w moczu wydziela się kwas urochloralowy



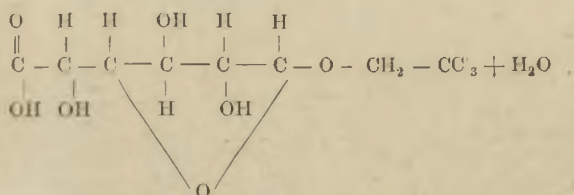
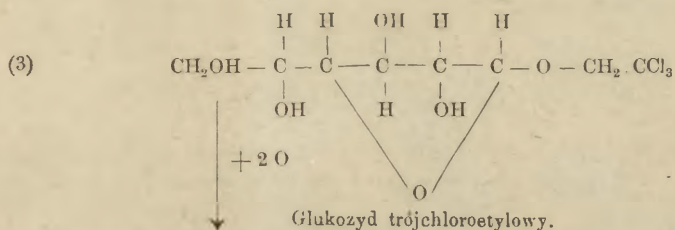
związek kwasu glukuronowego z alkoholem trójchloroetylowym ($\text{CCl}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$).

Ustrój zamienia na glukurozydy takie związki, których nie umie spalić, jeżeli zawierają grupę wodorotlenową; glukozidy, w których grupa aldehydowa cukru jest już ochroniona przed utlenieniem przez eteryfikację, zamienia ustrój na kwas, utleniając końcową grupę alkoholową; w ten sposób powstały związek łatwo wydala się jako sól sodowa. Takie związki, które zawierają grupę ketonową albo aldehydową, ustrój redukuje na alkohole: tak np. chloral lub kamforę; inne, nie zawierające tlenu, utlenia, wprowadzając wodorotlen: tak np. benzol (Nencki), naftalin, które zamieniają się na fenol. wzgl. naftol, a potem łączą częściowo z kwasem glukuronowym, częściowo z siarczanym. Skutkiem tych przekształceń powstają ze związków jadowitych lub leczniczych, w każdym razie obcych ustrojowi, ciała niewinne i łatwo wydalane. Syntezę kwasu urochloralowego wyobrażamy sobie w sposób następujący:





Glukozyd trójchloroetylowy.



Podobnie łączą się z kwasem glukuronowymi i wydalają z moczem:

Alkohol izopropylowy,
Chloral butylowy,
Dwuchloroaceton,
Bromal,
Fenol wzgl. benzol,
p-Amidofenol wzgl. nitrobenzol,
Anilina,

Resorecyna,
Tymol,
Naftol wzgl. naftalin,
Kamfora,
Mentol,
Antipyryna,
Terpentyna

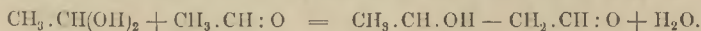
i niezliczone inne związki.

Wszystkie te związki, które zwiemy glukurozydami, skręcają płaszczyznę światła spolaryzowanego na lewo. Jeżeli je ogrzewać z kwasem mineralnym, to rozkładają się podobnie, jak glukozydy, dając związki, z których powstały, i kwas D-glukuronowy. Kwas D-glukuronowy jednocyfrowy lakton, redukuje tlenki metalów (miedzi) podobnie, jak cukier. Skręca na prawo: $(\alpha)_D = +19.5^\circ$.

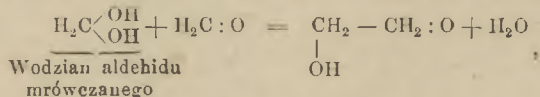
Kwas galakturonowy, który ma się tak do galaktozy, jak glukuronowy do glukozy, jest składnikiem związków pektynowych.

Zanim się zajmniemy sprawą rozkładu cukrów prostych, musimy się zatrzymać nad sprawą syntezy cukru, w szczególności syntezy sztucznej. Pierwszym produktem sztucznym, podobnym do cukru, był syrup, który Butlerow otrzymał (w r. 1861), działając na aldehyd mrówczany wodorotlenkiem wapniowym. Tożsamości składników owej mieszaniny ze znanymi cukrami nie umiano podówczas wykazać. Sprawę posunęły naprzód dopiero badania E. Fischera.

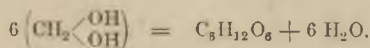
Podstawą syntezy jest zawsze kondensacja alkoholowa niższych oksyaldehydów; wiadomo, że aldehydy, np. aldehyd octowy, ulegają pod działaniem zasad kondensacji, t. j. skojarzeniu cząsteczek przez nowe wiązania pomiędzy atomami węgla.



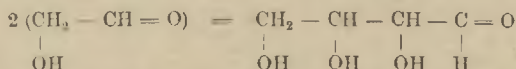
Podobna synteza zamienia dwie cząsteczki aldehydu mrówczanego w aldehyd glikolowy:



albo sześć cząsteczek aldehydu mrówczanego w heksozę:



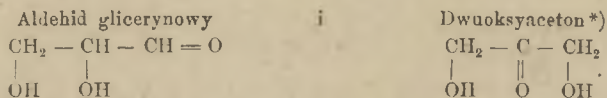
Podobnie kondensują się dwie cząsteczki aldehydu glikolowego, tworząc tetrazę:



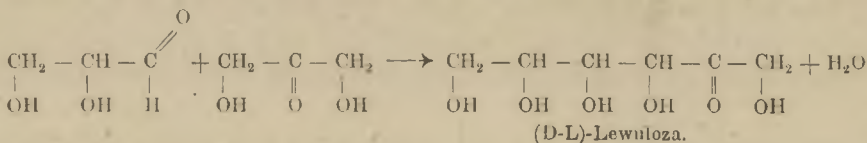
albo też kondensują się trzy, tworząc heksozę:



Otóż głównym punktem wyjścia syntez Fischera była t. zw. gliceroza, mieszanina otrzymana z gliceryny przez utlenienie i zawierająca aldehyd oraz keton glicerynowy: mianowicie



Ciała te przypominają własnościami swemi cukru, a kondensując się pod wpływem sody żrącej, dają t. zw. akrozę; akroza zawiera między innymi mieszaninę D-lewulozy i L-lewulozy:



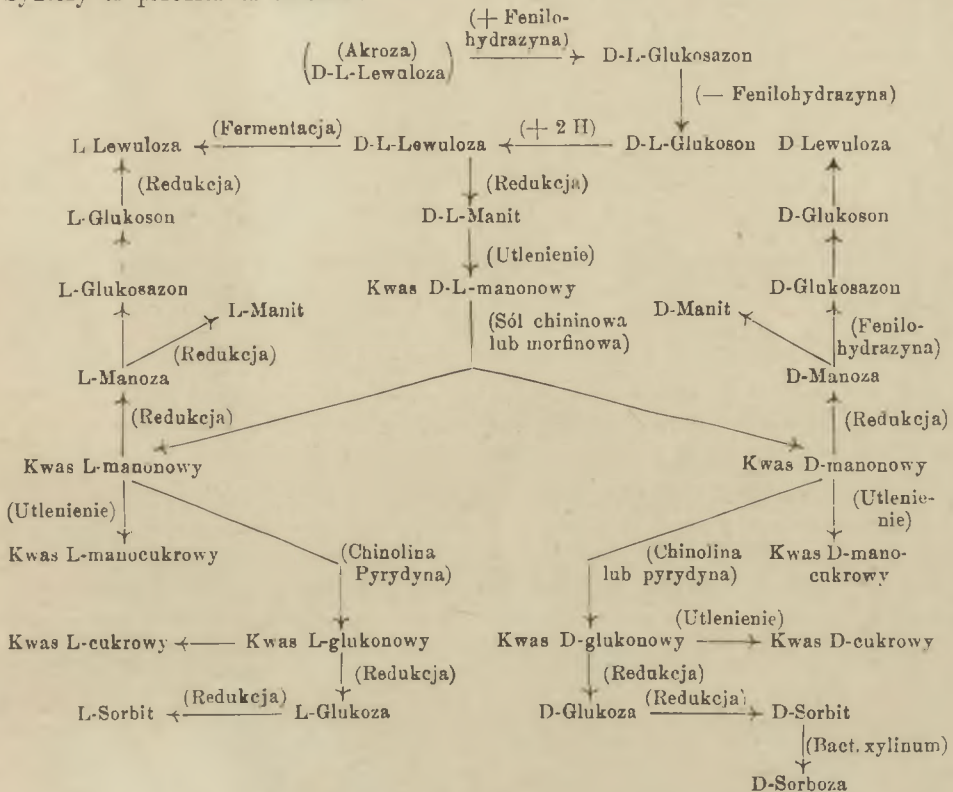
Oczywista, że mieszanina ta jest optycznie nieczynną. Z tego materiału wyszła synteza D- i L-glukozy, D- i L-lewulozy, D- i L-manozy, oraz odpowiadających im alkoholów i kwasów.

Z akrozy otrzymano przez działanie fenilohydrazyny D-L-glukosazon, rozłożono go na D-L-glukoson, z którego otrzymano przez redukcję czystą (D-L)-lewulozę. Część tej (D-L)-lewulozy fermentowano z pomocą drożdży, które rozłożyły D-lewulozę, pozostawiając czystą L-lewulozę (nienaturalną).

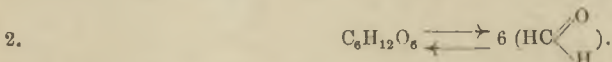
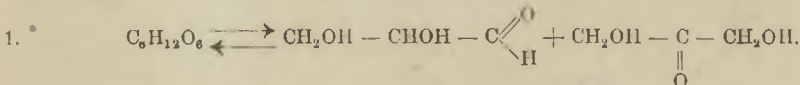
Część (D-L)-lewulozy poddano redukcji i otrzymano D-L-manit, który zamieniono na kwas (D-L)-manonowy. Kwas (D-L)-manonowy zdołano rozłożyć na izomery optyczne, zużytkowując rozmaite rozpuszczalności soli chininowych i morfinowych, otrzymano zatem osobno kwas L-manonowy i kwas D-manonowy. Z kwasu D-manonowego otrzymano przez utlenienie kwas D-manocukrowy, przez redukcję

*) Dwuoksyaceton otrzymuje się pod działaniem bakterium xylinum na glicerynę.
Ob. str. 288.

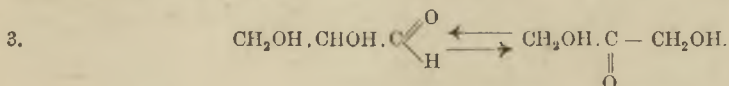
laktonu D-manozy i D-manit; z D-manozy i fenilohydrazyny otrzymano D-glukosazon, z tegoż D-glukoson, a przez redukcję osonu D-lewulozę. Działanie gorącej chinoliny zamienia kwas manonowy części w D-glukonowy: ten kwas utleniono na D-cukrowy, redukcja zaś dała D-glukozę i sorbit. Syntezy te przedstawia schemat:



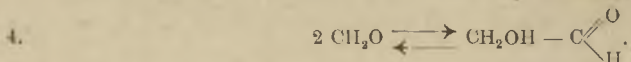
Założenie, że zarówno kondensacja glicerozy jak i aldehydu mrówczanego jest reakcją odwracalną, ułatwia zrozumienie rozkładu heksoz, a szczególnie rozkładu fizjologicznego. Z tego założenia wynika bowiem, że w zasadowym roztworze glukozy — zawierającym także lewulozę, manozę i glutozę — znajduje się również i aldehyd glicerynowy, dwuoksyaceton i aldehyd mrówczany, ponadto także aldehyd glikolowy:



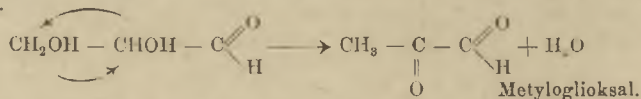
Aldehyd glicerynowy i dwuoksyaceton pozostają w równowadze chemicznej, podobnie jak glukoza i lewuloza:



Aldehyd mrówczany i glikolowy pozostają również w równowadze:

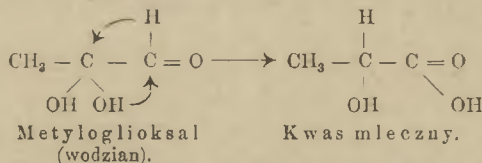


Aldehyd glicerynowy ulega dalszym przemianom. Przez przesunięcie wodorotlenów na węgiel środkowy zmienia się ketoaldehyd propylowy, metylogliksal*).



Metylogliksal łatwo otrzymać przez destylację zakwaszonych roztworów aldehydu glicerynowego lub dwuoksyacetonu, albo przez działanie łągu na glukozę; izolujemy go jako nitroosazon, który powstaje, jeśli do roztworu dodać p-nitrofenilohydrazyny.

Pod wpływem zasad odbywa się dalsze przestawienie wewnętrzne wodorotlenów w metylogliksalu, wodorotlen przesuwają się z węgla środkowego na skrajny, powstaje kwas mleczny:



Suma tych reakcji przedstawia się jako przemiana cukru na kwas mleczny:



Taka przemiana odbywa się w roztworach glukozy, zadanych np. 5% w wodorotlenkiem potasowym; powstaje kwas mleczny, optycznie nieczynny. Z roztworu, zadanego jednoprocetowym wodorotlenkiem potasowym, glukoza znika w temperaturze 40° już po sześciu dniach.

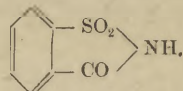
Przemianą zupełnie podobną jest fermentacja mleczna, polegająca na działaniu drobnoustrojów, zamieniających cukier w kwas mleczny**). Zdolność zamieniania cukru w kwas mleczny jest niemal ogólną reakcją substancji żywej; zużytkowanie cukru rozkładowe odbywa się niemal zawsze na tej drodze. Tylko niektóre drobnoustroje zbaczają z tej drogi. Rozkład schodzi wtedy na drogę inną i już z metylogliksalu powstają produkty odmienne. W ustroju zwierzęcym stanowi jednak główny szlak rozkładowy cukru takie następstwo reakcji, w którym kwas mleczny zaznacza się jako wyraźny etap.

Skutkiem działania zasad na glukozę powstaje obok kwasu mlecznego kwas sacharynowy***). tłumaczymy jego powstawanie przez kondensację aldehydu glicerynowego z kwasem mlecznym albo z metylogliksalem; jest on jakoby świadkiem pośredniego w rozkładzie cukru powstawania tych ciał:

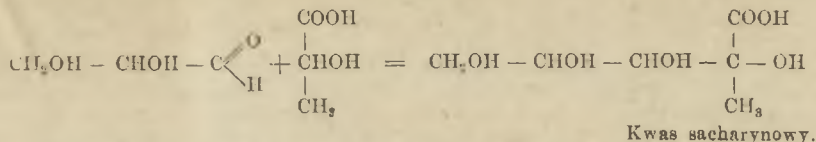
*) Jest to ciało wybitnie tautomeryczne: możemy przypisać mu następujące wzory: 1. $\text{CH}_3.\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{CH}:\text{O}$; 2. $\text{CH}_3.\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{OH})_2.\text{CH}:\text{O}$; 3. $\text{CH}_3.\overset{\text{O}}{\text{C}}.\text{CH}:(\text{OH})_2$; 4. $\text{CH}_3.\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{OH})_2.\text{CH}:(\text{OH})_2$.

***) Prawie żadnej ze znanych grup bakterji nie braknie w zupełności zdolności wytwarzania kwasu mlecznego. Kruse, Mikrobiologie, 1910, str. 290.

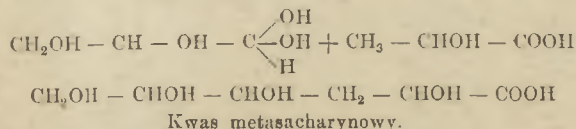
****) Ciało to nie ma nic wspólnego z sacharyną, która jest imidem kwasu o-benzosulfonowego:



Lakton kwasu sacharynowego otrzymał również nazwę „sacharyny“.

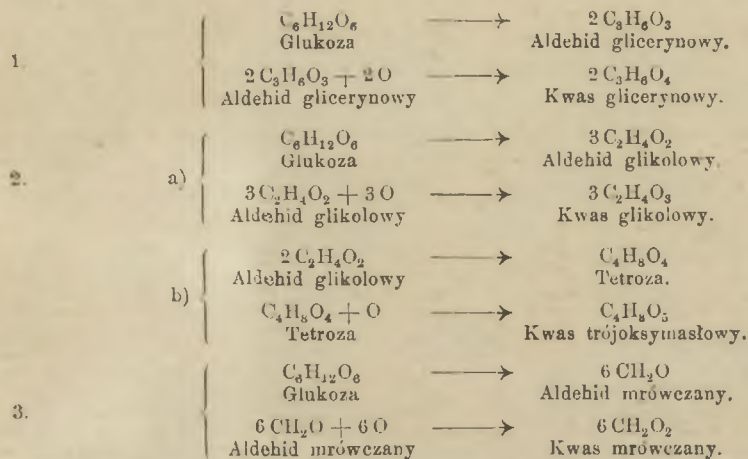


Z galaktozy powstaje ponadto kwas metasacharynowy:



Ogrzewanie cukru z zasadą służy niekiedy jako próba rozpoznawcza do wykrywania cukru: powstaje przytem brunatne zabarwienie. Łatwo zrozumieć, jak niezmiernie złożone procesa muszą przytem zachodzić.

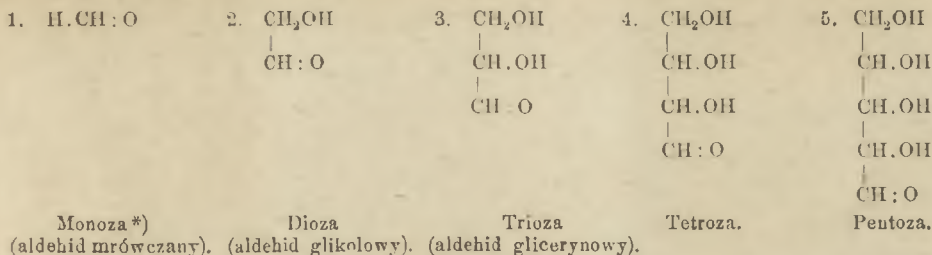
Jeżeli działanie zasady skombinować z działaniem utleniającem tlenku miedziowego, to można utrwalić prawie wszystkie produkta rozkładu zasadowego cukru; powstaje wtedy kwas mrówczany, kwas glicerynowy, kwas glikolowy, kwasy trójoksy masłowe:



Obok tych ciał powstają drobne ilości CO_2 (skutkiem rozkładu kwasu mrówczanego) oraz kwasu szczawiowego (skutkiem rozkładu aldehydu glikolowego).

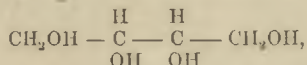
Rozkład cukru z pomocą wodorotlenku sodowego i wodorotlenku miedziowego jest ważnym odczynem, często stosowanym w badaniach fizjologiczno-chemicznych. Substancje organiczne, zawierające kilka rodników wodorotlenowych, mają własność tworzenia rozpuszczalnych w wodzie związków z tenkami metalowymi, jak tlenkiem miedzi, rtęci, bizmutu; dlatego osad wodorotlenku miedziowego nie powstaje w ich roztworach, lecz tworzy się niebieski rozczyń. Jeżeli tedy zadać nadmiarem ługu sodowego roztwór siarczemu miedziowemu, zawierający glicerynę, manit, kwas winny lub cukry, a niebieski roztwór, zawierający cukier gronowy, ogrzewać do wrzenia, wtedy następuje redukcja tlenku miedziowego i wydziela się żółto-pomarańczowy wodorotlenek lub czerwony tlenek miedziawy. Jeżeli bada się płyn na zawartość cukru, wtedy dodaje się Na.OH , zadaje dopoty roztworem CuSO_4 , dopóki rozpuszcza się wypadający biały osad Cu(OH)_2 ; odświeższy ewentualny nadmiar wodorotlenku, ogrzewa się aż do wrzenia niebieski plyn, pochynając od górnej warstwy; pomarańczowy osad wykazuje obecność cukru*). (Odczyn Trommera.)

*) Ob. Parnas, Wskazówki i objaśnienia, 1919, str. 28, 29. Sposoby ilościowe, str. 115, 120.



Uważamy takie pojmowanie cukrów za nieracjonalne: pojmujemy bowiem cukry jako pochodne tlenku czwórmetylenowego i sądzimy, że do cukrów należy zaliczyć tylko takie związki, w których układ γ -tlenkowy istnieje. Aldehyd mrówczany, glikolowy, glicerynowy są ważne w przemianie cukrowej, ale nie występują w ustrojach nigdzie jako trwalsze stany układów chemicznych, za które uważamy cukry. W przyrodzie występują tylko takie wielooksyaldehydy i ketony, w których jest zawarty układ tlenku czwórmetylenowego, i to przez ubezwodnienie karbonilu z drugorzędową grupą alkoholową: tylko takie ciała zaliczymy zatem do cukrów.

A więc nie ma w naturze ani aldehydu, odpowiadającego glicerynie, ani czworo-oksycybutanowi, choć gliceryna jest w ustrojach zwierzęcych powszechną, a normalny cztero-oksycybutan, czyli erytryt,



jest składnikiem glonów, w których znajduje się bądźto w stanie wolnym, bądź też jako ester kwasu orselinowego.

Już u erytrozy brak typowych odczynów aldehydowych, które daje jeszcze aldehyd glicerynowy: stanowią one przejście między niższymi oksyaldehydami, a właściwymi cukrami γ -tlenkowymi.

Pentozy stanowią grupę cukrów prostych, bardzo rozpowszechnioną w przyrodzie: arabinoza występuje w moczu chorych na pentozurję, d-ryboza jest częścią składową kwasów nukleinowych roślinnych; l-ksyliza jest budulcem pentozanów, t. j. wielocukrów, z których składają się (między innymi) błony komórek roślinnych, jak drzewo, słoma, tkanki glonów; l-arabinoza powstaje łatwo z kwasu d-galakturnowego, który znowu jest składnikiem związków pektynowych.

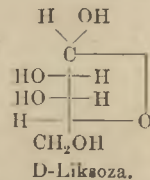
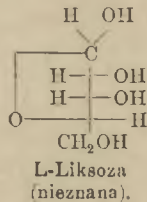
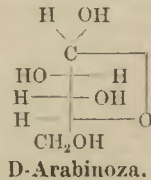
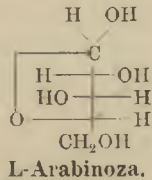
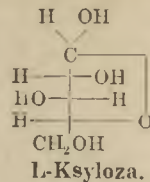
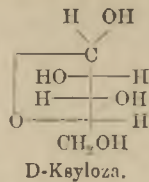
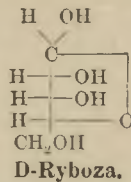
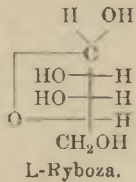
Łatwo oznaczyć lub wykryć pentozy, gdyż zamieniają się pod działaniem gorącego (25%) kwasu siarczanego lub solnego na lotny furfuroł, który można oddestylować. Piękne zabarwienie czerwone, które daje furfuroł z octanem anilinowym służy do wykrycia furfurołu i pentoz**), natomiast nierozpuszczalny zielono-czarny związek furfurołu z floroglucyną pozwala określić wagowo furfuroł, a stąd pośrednio pentozy***).

Teoria przewiduje ośm rodzajów aldopentoz, w tem cztery pary symetryczne:

*) Nazwy trioza, tetroza są dwuznaczne, gdyż stosuje się je w chemii wielocukrów dla określenia takich cukrów, których cząsteczka jest złożoną z trzech lub czterech cząsteczek cukru prostego. Monoza jest także używana jako synonim cukru prostego.

**) Por. Parnas, Wskazówki i objaśnienia. 1919, str. 32, 33.

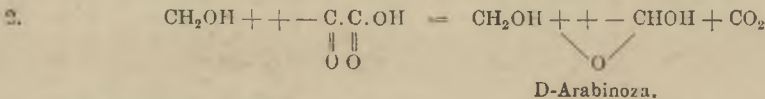
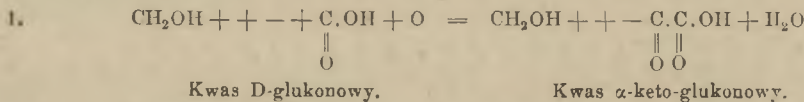
***) Por. Marchlewski, Podręcznik do badań fizjologiczno-chemicznych, 1916, str. 214—225.



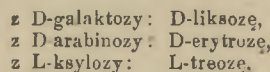
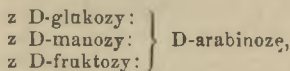
A ponieważ i u pentoz istnieje mutarotacja, przeto przyjmujemy i u nich istnienie α - i β -izomerów; do nich i do pentozydów odnosi się pod tym względem to samo, co i do heksoz.

Otóż pentozy są z heksozami, a także i z tetrozami związane przez syntezę i rozkłady, które odegrały doniosłą rolę w dziejach badań nad budową cukrów.

A mianowicie udało się z pomocą różnych metod (które zawsze prowadziły do tego samego wyniku) utlenić kwasy, odpowiadające heksozom (więc glukonowy, manonowy, galaktonowy) w taki sposób że jeden skrajny atom węgla odszczepił się jako CO_2 ; otrzymano niższy cukier, pentozę. Glukoza daje kwas D-glukonowy; ten zamienia się przy elektrolizie swej soli miedziowej pośrednio na kwas α -keto-D-glukonowy, poczem odszczepia się CO_2 i powstaje D-arabetoza

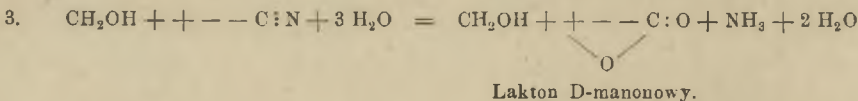
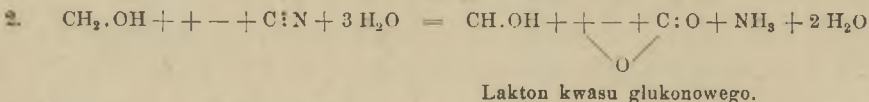
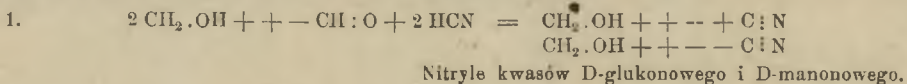


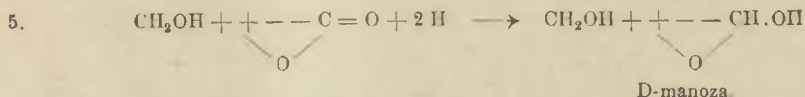
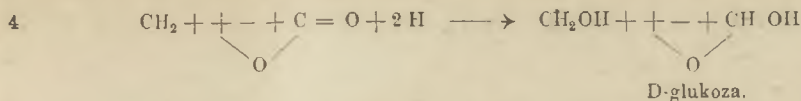
W ten sposób otrzymano:



(przez redukcję otrzymano z treozy: L-erytryt).

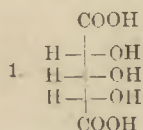
Natomiast można przejść z danej aldozy do następnej wyższej z pomocą syntezy cyjanhydrinowej, o której była mowa już przy syntezie leucyny; kojarząc aldopentozę z kwasem pruskim, otrzymuje się cyjanek oksykwasu wyższego:





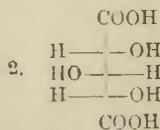
W ten sposób powstaje z D-arabinozy: D-glukoza i D-manoza,
z L-arabinozy: L-glukoza i L-manoza,
z L-ksylozy: L-guloza i L-idoza,
z D-rybozy: D-aloza i D-altroza.

Przez dalsze utlenienie pentoz otrzymuje się kwasy trójoksyglutarowe, a mianowicie:



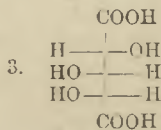
z rybozy

(optycznie nieczynny).



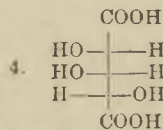
z ksylozy

(optycznie nieczynny).

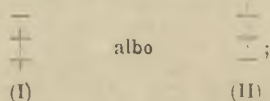


z L-arabinozy

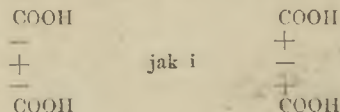
(optycznie czynny).



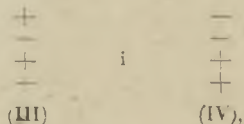
Kwasy te mają wyższy stopień symetrii, niż odpowiadające im aldozy, gdyż na miejscu dwóch różnych grup (alkoholowej i aldehydowej) stoją dwie równe (karboksylowe). Ponieważ z arabinozy otrzymuje się kwas optycznie czynny, przeto wzór arabinozy zawiera układ



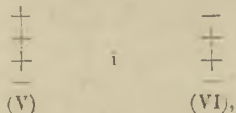
każda inna możliwość jest wykluczona, gdyż zarówno



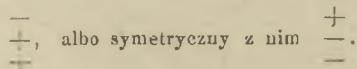
są symetryczne, zatem optycznie nieczynne. Przejdźmy od D-arabinozy przez syntezę cyjanhydrinową do aldoheksoz i utleńmy aldoheksozy na kwasy cukrowe: otrzymamy z D-arabinozy kwas glukocukrowy i manocukrowy, obydwa optycznie czynne. Z układu I wynikałyby kwasy, zawierające układy:



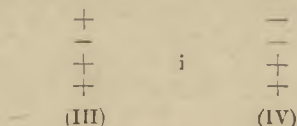
które muszą być optycznie czynne. Z układu II wynikałyby



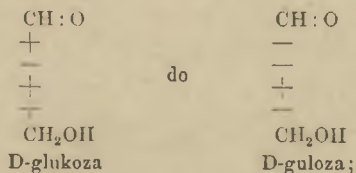
z których VI dałby kwas cukrowy nieczynny: a zatem układ (VI) nie może być zawarty w arabinozie, lecz jedynie tylko:



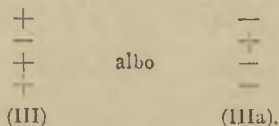
Dla kwasu cukrowego i manocukrowego mamy zatem do wyboru wzory



oraz ich obrazy zwierciadlane; każdy inny układ jest wykluczony. Z tych wzorów obrano dla kwasu D-cukrowego wzór III, gdyż kwas ten powstaje nie tylko z D-glukozy lecz także z innej aldohexozy, a mianowicie D-gulozy: jest to możliwe tylko w układzie aldohexoz takich, które mają się do siebie jak:



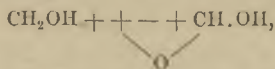
zatem dla kwasu manocukrowego pozostaje wzór IV. Dla kwasu D-cukrowego pozostaje zatem do wyboru tylko:



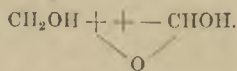
Z pomiędzy tych wzorów Fischer wybrał dowolnie dla:

Kwasu D-cukrowego: $\text{COOH} + + - + \text{COOH}$;
 a dla Kwasu L-cukrowego: $\text{COOH} - - + - \text{COOH}$.

Jest to jedyna niepewność w stereochemii cukrów; a jeżeli przyjmiemy, że kwas D-cukrowy ma konfigurację $\text{COOH} + + - + \text{COOH}$, wtedy struktura D-glukozy musi odpowiadać wzorowi:



a struktura D-arabinozy wzorowi:

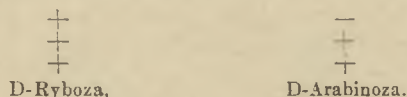


Na takich rozumowaniach oparł E. Fischer stereochemię cukrów i zdołał podać i udowodnić dla wszystkich pentoz i heksoz, o których tu mowa, wzory, nie zawierające już żadnych więcej dowolnych założeń*).

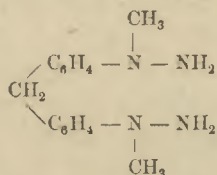
Wspomnieliśmy, że jedynie D-arabinoza występuje w przyrodzie w stanie wolnym, a mianowicie w moczu chorych na osobliwą chorobę przemiany materji, na pentozurję. W ustroju roślinnym, zwierzęcym i w pokarmie zwierząt znajduje się duża ilość pentozy w kwasach nukleinowych, które są związkami

*) Zupełne wyprowadzenie wzorów dla wszystkich aldoz, kwasów i alkoholów cukrowych znajdzie czytelnik szczególnie w: Meyer und Jacobson, *Lehrbuch der organischen Chemie* wyd. 2, tom 1, 2, str. 984-994 (1913). Także w *Chemii organicznej* L. Marchlewskiego (1908).

D-rybozy z kwasem fosforowym i zasadami purynowymi i pyrimidynowymi. D-Arabinoza i d-ryboza pozostają w podobnym pokrewieństwie, co mannoza i glukoza:

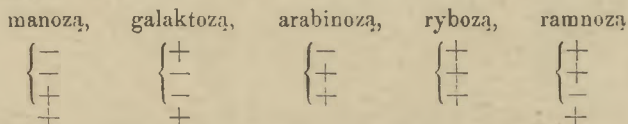


Istota pentozy monowej była przez długi czas nieznaną, podobnie, jak i istota pentozy nukleinowej. Udało się ją ustalić zapomocą ciekawej reakcji, w której martwy odczynnik okazał się równie wybrednym ze względu na konfigurację

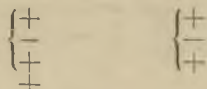


Dwuhydrazyna dwumetylo-dwufenilometanowa.

stereochemiczną, jak uważane poprzednio laseczniki sorbozy. Dwuhydrazyna dwumetylo-dwufenilometanowa daje hydrazony tylko z takimi aldozami, w których na trzy sąsiadujące z grupą aldehydową układy (OH — C — H) przynajmniej dwa sąsiadujące ze sobą mają jednakołą konfigurację, a zatem z

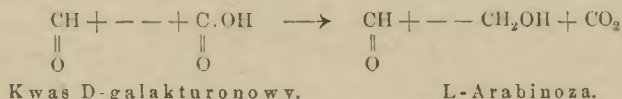


natomiast nie łączy się ani z glukozą, ani z ksylozą

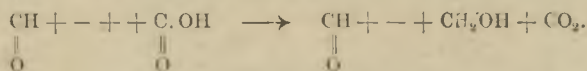


(J. Braun).

Pochodzenie L-arabinozy i L-ksylozy, zawartych w roślinach, było zagadkowe, zwłaszcza, że zresztą zupełnie brak w przyrodzie heksoz szeregu L. D-Arabinozę znaleziono tylko w pentozydach: aloinie i barbaloinie. Pochodzenie L-arabinozy wyjaśnił niedawno F. Ehrlich wykazując, że ciała pektynowe, z których przez intensywną hidrolizę otrzymuje się L-arabinozę, zawierają kwas D-galakturnowy; z tego kwasu powstaje przez odszczepienie CO₂ L-arabinoza:

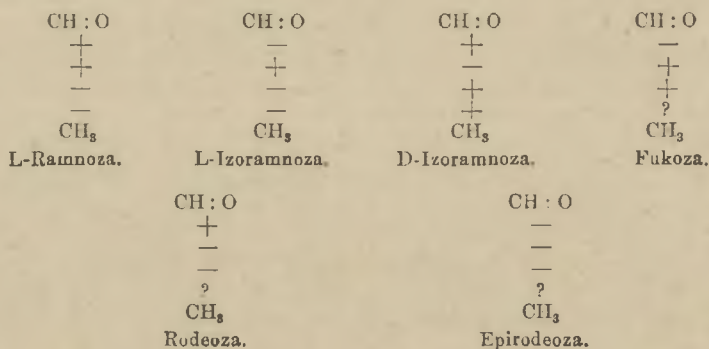


W podobny sposób powstanie z kwasu D-glukuronowego L-ksyloza



Dlatego należałoby ze stanowiska genetycznego zaliczyć naturalną arabinozę i ksylozę raczej do szeregu D-, aniżeli do szeregu L-glukozy.

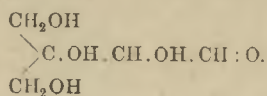
W świecie roślinnym są bardzo rozpowszechnione metylopentozy: są to cukry, które zamiast skrajnej grupy alkoholowej pierwszorzędowej zawierają grupę metylową. Reprezentantem tej grupy cukrów jest L-ramnoza, występująca w licznych glukozydach roślinnych. Teoria przewiduje też metylopentoz, co aldoheksoz, zatem 16; znamy dotąd sześć. Podajemy wzory skrócone:



Streszczamy w tablicy dane, służące do scharakteryzowania ważniejszych cukrów.

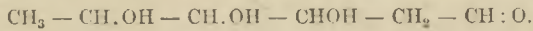
	$(\alpha)_D$	Punkt topliwości f. hydrazonu	Punkt topliwości f. osazonu
d-Glukoza	+ 52.5	—	208°
d-Manoza	+ 14	186—188°	208°
d-Galaktoza	+ 81	158°	193°
d-Lewuloza	— 93	—	208°
l-Ramnoza	+ 9	—	—
l-Ksyloza	+ 19	—	—
l-Arabinoza	+ 104	151—153°	160°

Wspomniemy jeszcze, że istnieje cukier naturalny prosty o szkieletcie rozgałęzionym, odpowiadającym szkieletowi waliny: jest nim apioza, znaleziona w selerze (*apium graveolens*):

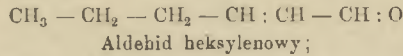


Redukcja apiozy daje kwas izowalerjanowy.

Innym ciekawym cukrem jest digitoksoza, wchodząca w skład glikozydów naparstniczy:



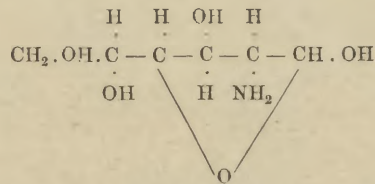
Metylopentozy i digitoksoza są może „świadkami” przemian, które odpowiadają w swej istocie utworzeniu kwasu mlecznego z aldehydu glicerynowego; nie wiadomo, do jakiego celu zmierzają te przemiany, ale znamy ich prawdopodobny przetwórcę, odkryty w liściach zielonych aldehyd heksylenowy:



być może, że jest to substancja pośrednia w przemianie cukrów na tłuszcz lub parektropja, wynikająca z tej przemiany.

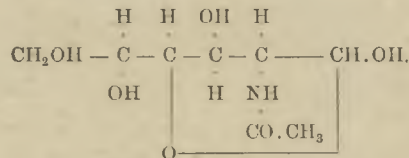
W związku z cukrami prostymi uwzględnimy niektóre ciała pokrewne, choć właściwie do cukrów nie należące: glukozaminę oraz inozyt.

D-Glukozamina $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ jest substancją zasadową, o budowie podobnej do D-glukozy; rodnik wodorotlenowy grupy (2) jest zastąpiony przez grupę aminową:



D-Glukozamina.

D-Glukozamina nie występuje w stanie wolnym ani w świecie zwierzęcym, ani w roślinnym, lecz stanowi składnik wielocukru chityny, osobliwej substancji szkieletowej, z której składają się pancerze stawonogich (więc owadów i skorupiaków). W pancerzach raków chityna jest inkrurowana węglanem wapniowym, który rozpuszcza się przy moczeniu pancerzy w kwasie solnym; otrzymuje się w ten sposób czystą chitynę, a hydrolicząc gorącym a stężonym kwasem solnym, rozkłada się ją na D-glukozaminę i kwas octowy. W chitynie glukozamina jest związana z kwasem octowym, występuje zatem jako acetyloglukozamina:



Z przetworów hidrolizy chityny otrzymuje się glukozaminę jako sól chlorowodorową $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$, która krystalizuje się w pięknych, lśniących, słodkich kryształach.

Chityna nie ogranicza się do świata zwierzęcego: występuje obficie w grzybach, tworząc błony komórkowe i zastępując w ten sposób błonnik. Celuloza natomiast występuje niekiedy w świecie zwierzęcym, gdzie znaleziono ją w płaszczach osłonic (tunicata). Chityna jest ciałem nader odpornym na wpływy chemiczne, wynika to m. i. z faktu, że znaleziono ją w skamieniałościach epoki sylurowej.

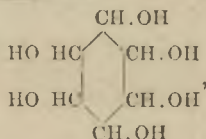
Budowa D-glukozaminy wynika z identyczności feniloosazonu z D-feniloglukosazonem oraz z syntezy glukozaminy: z D-arabinozy, kwasu pruskiego i amoniaku otrzymano cyjanek kwasu glukozaminowego, z cyjanku: lakton tegoż kwasu, a przez redukcję laktonu: D-glukozaminę samą.

D-Glukozamina wchodzi w skład wszystkich białek, w których z pomocą reakcji Molischa można wykazać węglowodany; w szczególności mucyny i mukoidy zawierają wiele glukozaminy. Ponadto D-glukozamina jest składnikiem kwasu chondroitynosiarczanego i to jako acetyloglukozamina, podobnie jak w chitynie. Kwas chondroitynosiarczanym, w którego skład wchodzi także kwas glukuronowy, jest składnikiem tkanki chrząstkowej.

W okresie, kiedy wiedziano, że w ustroju zwierzęcym powstaje z białka cukier, ale kiedy nie znano jeszcze przemiany poszczególnych aminokwasów na glukozę, dopatrywano się w glukozaminie substancji, zajmującej stanowisko jakoby pośrednie między aminokwasami a cukrami; myślano nawet o tem, że glukozamina białkowa jest substancją macierzystą cukru, powstającego z białka. Taka „dedukcja chemiczna“ okazała się błędna, gdyż eksperymenta wykazały tworzenie cukru w ustroju zwierzęcym z alaniny, kwasu asparaginowego i glutaminowego, ale nie zdołały wykazać powstania cukru z glukozaminy.

Wreszcie należy wspomnieć o wieloalkoholu hydroaromatycznym, który ma taki sam skład chemiczny, co aldoheksozy i podobne własności fizyczne. Jest to inozyt czyli cukier mięśniowy.

Inozyt jest sześciohydrokso-cykloheksanem:



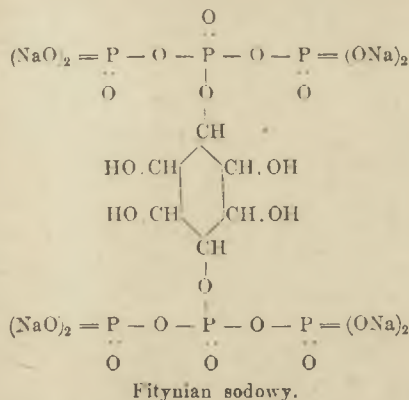
bezbarwną, pięknie skryształizowaną, słodką substancją. Znajduje się szczególnie obficie w mięśniach, ale i w innych tkankach; inozyt można niemal zawsze odnaleźć w moczu. Nie udało się określić źródła i przemiany inozytu w ustrojach zwierzęcych. Izomerem inozytu jest scyllit, znaleziony w mięśniach rekinów.

W roślinach występują estry metylowe inozytu: a mianowicie w kauczukach znaleziono jednoester metylowy (bornezyt) i dwuester metylowy (dambonit).

Pochodną inozytową, której przypisuje się wielkie znaczenie w sprawach odżywiania roślin i zwierząt, jest kwas fitynowy czyli ester sześcioposforowy inozytu. Ciało to znajduje się w liściach i w nasionach; ustroje zwierzęce przyswajają prawdopodobnie w tej formie część fosforu, a roślinne transportują ten pierwiastek.

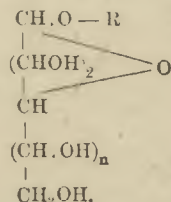
Kwas fitynowy znajduje się w roślinach jako sól wapniowo-magnezowo-potasowa, sól tę nazwano fityną.

Kwas fitynowy zawiera na 6 atomów fosforu 8 wartościowości kwaśnych: sole zawierają ośm atomów metalu jednowartościowego. Przypuszczamy, że w kwasie fitynowym tylko dwa wodorotleny inozytowe są zestryfikowane ze złożonymi kwasami fosforowymi; wyraża to wzór fitynianu sodowego.

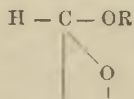


D. Dwucukry.

Następujący schemat przedstawia ogólny wzór glukozydów:

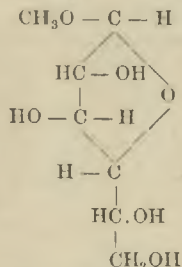


Zależnie od konfiguracji stereochemicznej grupy acetalowej*)

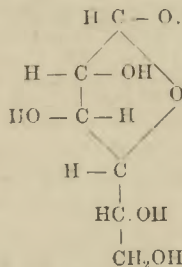


rozdziela się glukozydy α i glukozydy β ; biorąc pod uwagę najprostsze glukozydy metylowe, przypisujemy

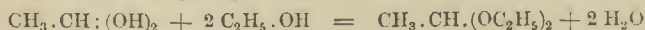
β -glukozydowi wzór:



zaś α -glukozydowi wzór:



*) Jako acetale określa się estry aldehydowo-alkoholowe:

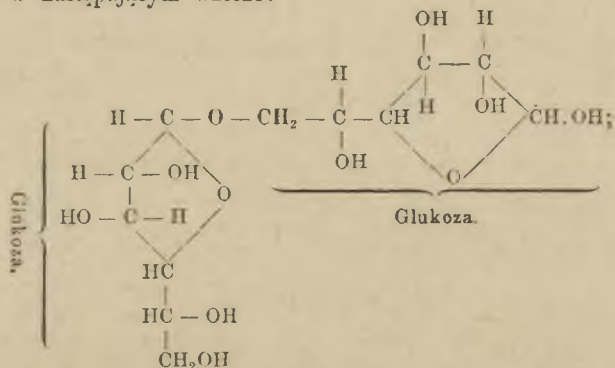


Aldehyd octowy. Alkohol etylowy. Acetal etylowy aldehydu octowego.

Acetale są zupełnie trwałe wobec działania zasad, ale rozkładają się łatwo pod działaniem wodnych roztworów kwasów.

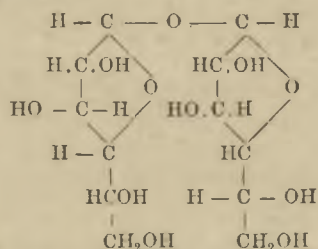
Przypominamy, że α -glukozydy rozkładają się pod działaniem maltazy, zaczynu dobytego z drożdży, natomiast β -glukozydy rozkładają się pod działaniem emulzyny, fermentu gorzkich migdałów.

Niechaj wodorotlen, zawarty w grupie aldehydowej aldozy, utworzy przez ubezwodnienie z grupą alkoholową drugiego cukru glukozyd, jak uwidoczniło w następującym wzorze:



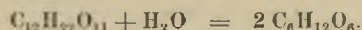
Z dwóch cząsteczek glukozy powstanie związek, który jest zarazem glukozydem i cukrem: jedna grupa aldehydowa pozostała, druga jest podobnie unieruchomiona, jak w glukozydzie metylowym. Związek taki jest dwucukrem aldehydowym, α -glukozydem glukozy i odpowiada pod względem składu i konfiguracji maltozie.

Dwie cząsteczki glukozy mogą się jednak w taki sposób skojarzyć, że obydwie grupy aldehydowe zamkną się wzajemnie: przedstawimy ten sposób skojarzenia w następującym wzorze:

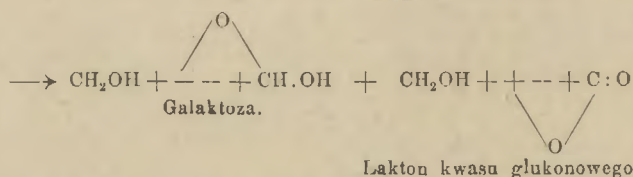
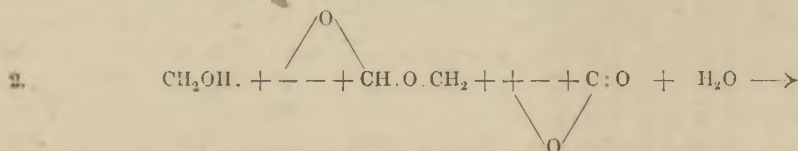
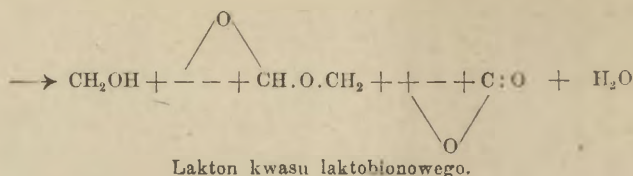


Mamy tu szczególny rodzaj dwuglikozydu glukozy, który już nie da odczynów cukrowych; wzór powyższy jest wzorem dwucukru trehalozy, nie zawierającego grupy aldehydowej i nie dającego odczynów, charakterystycznych dla cukrów prostych.

Wiązanie eterowe, a raczej półacetalowe pomiędzy dwoma cukrami rozpada się łatwo pod działaniem kwasów: z dwucukru powstają wtedy cukry proste. — Tak powstaje z maltozy, izomaltozy lub trehalozy — glukoza



Z rozróżnienia dwucukrów, zawierających grupy aldehydowe, od takich, które grup aldehydowych nie zawierają, wynika podział dwucukrów. Pierwsze, zawierające grupę aldehydową, dają odczyny cukrowe, a zatem redukują zasadowe roztwory miedzi i tworzą własne fenilohydrazony i osazony; rozszczepienie hydrolityczne zwiększa u nich zdolność do redukowania i daje inne cukry, o innych osazonach oraz innych produktach utlenienia.



Kolejność cukrów prostych w cząsteczkach wielocukrów wyjaśniono w pewnych przypadkach przez studia nad działaniem zaczynów sacharolitycznych. Weźmy jako przykład czterocukier, stachiozę, złożoną z glukozy, lewulozy i galaktozy. Inwertaza (jeden z zaczynów drożdżowych, rozkładający cukier trzcinowy) rozkłada stachiozę na lewulozę i manotriozę. Przez nawodnienie manotriozy otrzymuje się glukozę i dwie cząsteczki galaktozy; po utlenieniu (Br) kwas manotriozowy, który można rozłożyć na cząsteczkę kwasu glukonowego i dwie cząsteczki galaktozy. Budowa manotriozy odpowiada zatem wzorowi: galaktoza — galaktoza — glukoza. A ponieważ stachioza jest cukrem nieredukującym, przeto budowa jej odpowiada wzorowi: galaktoza — galaktoza — glukoza — fruktoza, gdzie wodorotlen aldehydowy glukozy jest związany z ketonorodnym lewulozy.

Tablica 38 zawiera dane chemiczne i fizyczne ważniejszych dwucukrów, trójcukrów i czterocukrów.

Tablica 38.

I. Dwucukry, zawierające wolną grupę aldehydową.

Nazwa	Charakterystyka chemiczna	σ_D	
Maltoza czyli cukier słodowy	α -Glukozyd glukozy	+ 138°	Znajduje się w słodzie, powstaje ze scukrzenia skrobi, glikogenu, dekstrynów
Izomaltoza	β -Glukozyd glukozy	—	Powstaje z glukozy pod działaniem HCl albo maltazy
Gencjobjoza	β -Glukozyd glukozy	+ 9.6°	W korzeniach goryczek jako trójcukier (gencjanoza)
Celobioza	β -Glukozyd glukozy	+ 34.6°	Otrzymano sztucznie jako przetwór hydrolizy błonnika

N a z w a	Charakterystyka chemiczna	α_D	
Laktoza czyli cukier mleczny	β -Galaktozyd glukozy	+ 52.5°	W mleku
Melibioza	Galaktozyd glukozy	+ 143°	Skojarzona z lewulozą tworzy trójcukier, rafinozę
Turanoza	Glukozyd lewulozy	+ 71.8°	Skojarzona z glukozą tworzy trójcukier, melicytozę, znajdująca się w mannie modrzewiowej
Wicjanoza	Arabinozyd glukozy	—	Otrzymano z glukozydu wicjaniny, znajdującego się w nasieniu wyki

II. Dwucukry, nie zawierające grup aldehydowych ani ketonowych.

N a z w a	Charakterystyka chemiczna	α_D	
Cukier trzcinowy czyli sacharozą	Glukoza — lewuloza	+ 66.5	W soku trzciny cukrowej oraz buraków cukrowych
Trehaloza	Glukoza — glukoza	+ 197°	Typowy dwucukier grzybów

III. Trójcukry aldehydowe.

N a z w a	Charakterystyka chemiczna	α_D	
Mannotrioza	Glukoza + galaktoza + galaktoza	+ 167°	W stachiozie, cukrze, zawartym w korzeniach czyścica (stachis)
Ramnotrioza	Glukoza + ramnoza + ramnoza	+ 41°	W glukozydzie ksantora mni, znalezionym w jagodach szklaczka (rhamnus infectoria)

IV. Trójcukry, nie zawierające grup aldehydowych.

N a z w a	Charakterystyka chemiczna	α_D	
Rafinoza	Galaktoza + glukoza + lewuloza	+ 104°	Szczególnie w burakach cukrowych
Gencjanoza	Glukoza + glukoza + lewuloza	+ 33°	Podobnie jak gencjioza
Melicytoza	Glukoza + glukoza + lewuloza	+ 88.5°	Jak turanoza

O maltozie, cukrze trzcinowym oraz laktozie będziemy traktować obszerniej, gdyż tym cukrom przypada ważna rola w odżywianiu zwierzęcem.

Maltoza (odkryta przez de Saussure'a w r. 1819, ale scharakteryzowana dopiero przez Dubrunfaut'a w r. 1847) jest dwucukrem o wolnej grupie aldehydowej, ma zatem własności cukrów prostych: redukuje zasadowy roztwór miedziowy, tworzy fenilozoson, utlenia się na kwas maltobionowy; świeże roztwory wykazują mutarotację a mianowicie zwiększenie skręcania za dodaniem odrobiny ługu lub po zagotowaniu; daje się zamienić na ośmioacetylmaltozę, zawiera zatem ośm grup wodorotlenowych. Z ośmioacetylmaltozy można przez działanie bezwodnego HCl otrzymać chlorosiedmioacetylmaltozę, z tej przez działanie CH_3OH i Ag_2CO_3 : β -maltozyd metylowy.

Na β -maltozydzie uwydatnia się pięknie różnica między działaniem emulzyzny i maltazy: emulzyzna rozkłada β -maltozyd metylowy na maltozę i alkohol metylowy, natomiast maltoza daje β -glukozyd metylowy i glukozę.

Jedynym zaczynem, zdolnym do rozszczepienia maltozy, jest maltaza: nazwa ta oznacza grupę zaczynów, zawartych w drożdżach i w wyciągu z kiełkującego jęczmienia (słodu), w większości grzybów i w nasionach; pozatem w sokach trawiennych, krwi i narządach.

Znaczenie maltozy polega na jej stosunku genetycznym do skrobi i do glikogenu. Działanie amilaz rozkłada te wielocukry na dekstryny i maltozę, a dopiero maltaza, zawarta w soku trzustkowym, jelitowym, we krwi, leukocytach i wątrobie, zamienia maltozę w glukozę. Maltoza ulega fermentacji alkoholowej pod działaniem większości grzybków drożdżowych, gdyż niemal wszystkie zawierają maltazę. Maltoza, otrzymana przez zecukrzenie skrobi za pomocą słodu, jest najważniejszym surowcem przemysłu browarniczego i gorzelnianego.

Nie wiedzieć, który z wodorotlenów alkoholowych glukozy jest w maltozie związany z grupą aldehydową drugiej cząsteczki glukozy.

Izomaltoza powstaje skutkiem działania kwasu solnego na glukozę, prawdopodobnie także przy działaniu maltazy. Uważana za β -glukozyd, gdyż rozkłada ją emulzyzna. Zajmiemy się nią jeszcze w rozdziale o zaczynach.

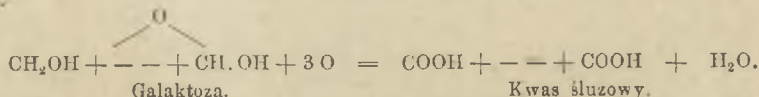
Laktoza (odkryta przez Fabriccia Bartoletti z Bolonji w r. 1617) znajduje się w mleku wszystkich zwierząt, a otrzymuje się fabrycznie z serwatki. Ma wszystkie własności, związane z istnieniem wolnej grupy aldehydowej. Utlnienie za pomocą wody bromowej zamienia ją na kwas laktobionowy, a z tego otrzymano drogą hydrolizy kwaśnej galaktozę i kwas glukonowy, co jest dowodem, że laktoza jest galaktozydem glukozy. Znany formę α - i β -laktazy, których mieszaniną w stanie równowagi jest zwykły roztwór laktazy.

Laktoza rozkłada się pod działaniem mocnych kwasów; pozatem rozkłada ją zaczyny, zwane laktazami. Laktoza jest β -galaktozydem, nie rozkłada się pod działaniem maltazy, i natomiast rozkłada ją zaczyn, zawarty w nieczyszczonej emulzyjni migdałowej, z czego bynajmniej nie wynika, ażeby ferment ten i inne laktazy były identyczne.

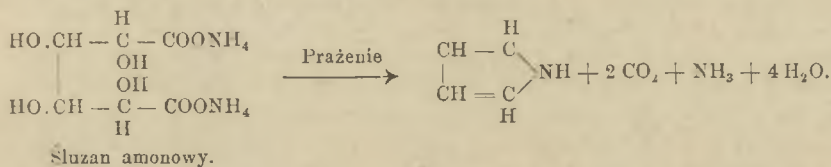
Laktazy znajdują się w jelicie młodych ssaków, brak ich w jelicie dorosłych, o ile nie żywią się mlekiem; można przez karmienie pokarmem mlecznym wywołać u dorosłych ssaków wydzielanie laktazy jelitowej. Jelito wsysa tylko produkt rozkładu cukru mlecznego, galaktozę i glukozę, ale nie wsysa dwucukru samego. Jeżeli jelito nie zawiera laktazy, to cukier mleczny przechodzi przez nie jak ciało obce a w stężeniach wyższych ściąga (mocą ciśnienia osmotycznego) płyn do jelita i wywołuje rozwolnienie, podobnie jak sole niewchłaniane; jeżeli wstrzyknięty dożylnie, to wydziela się w moczu; wypadek taki zachodzi u kobiet karmiących, gdzie laktoza, wytworzona w gruczołach mlecznych, resorbuje się niekiedy powrotnie i wydziela przez nerki, jeśli mleko niedostatecznie odpywa.

Niektóre drożdże (*Torulæ*) rozkładają laktozę i fermentują jej składniki: na tem polega fermentacja kefirowa. Laktaza jest w bakterjach nader rozpowszechniona, należy ją przypuszczać wszędzie tam, gdzie widać zdolność rozkładania cukru mlecznego. Z ziarenek zaczynu kefirowego izolował E. Fischer mocne preparaty laktazowe.

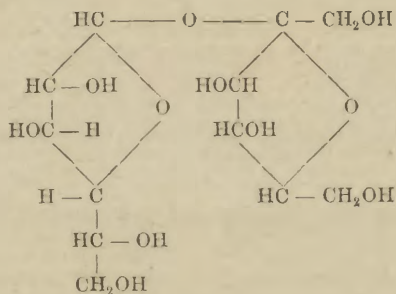
Laktozę łatwo wykazać jako osazon, który krystalizuje się w postaci poplątanych spłotów krętych i długich igiełek; albo też przez rozszczepienie i utlenienie zapomocą kwasu azotowego, przyczem powstaje z galaktozy kwas słuzowy:



Kwas słuzowy wykazuje się przez zamienienie soli amonowych w pirol; pirol wykrywa się zapomocą odczynu charakterystycznego, mianowicie czerwonego zabarwienia, które występuje na zwilżonej w HCl szczapie sosnowej, zanurzonej w parach wrzącego roztworu pirolowego:



Cukier trzcinowy czyli sacharoza jest związkim glukozy i lewulozy i nie zawiera ani grupy aldehydowej, ani ketonowej. Skutkiem tego nie redukuje roztworów zasadowych tlenku miedziowego, nie ukazuje mutarotacji, nie tworzy hydrazonów ani osazonów. Uzmysławia to wzór schematyczny:



Cukier trzcinowy.

Cukier trzcinowy krystalizuje się doskonale, lepiej, niż każdy inny cukier. Ten fakt można wytłumaczyć przez to, że cukier trzcinowy jest substancją czystsza i bardziej jednolitą, niżli inne cukry. Każdy cukier, zawierający wolne grupy aldehydowe lub ketonowe, jest mieszaniną formy α i β , formy aldehydowej i enolowej; natomiast w cukrze trzcinowym ruchliwe grupy są uieruchomione, nie można go uważać za podobną mieszaniną form tautomerycznych.

Cukier trzcinowy rozkłada się łatwiej, niż każdy inny cukier lub glikozyd pod działaniem rozcieńczonego kwasu. Powstaje przytem mieszanina równych części glikozy i lewulozy, zwana cukrem inwertowanym. Nazwa pochodzi od zachowania się skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego przy rozkładzie cukru

trzciniowego. Skręcanie właściwe cukru trzciniowego wynosi $\alpha_D = +66.5^{\circ}$, natomiast mieszanina glukozy i lewulozy, która z niego powstanie, skręca na lewo, gdyż lewuloza skręca bardziej na lewo niż glukoza na prawo. Nastąpi zatem inwersja (odwrócenie) skręcalności. Cukier inwertowany jest rozpowszechnionym w słodkich owocach, miodzie i t. p.; jest słodszy niż cukier trzciniowy.

Inwersja cukru przebiega szybko pod działaniem inwertazy czyli sukrazy, zaczyniu wydzielanego przez drożdże do płynu, w którym żyją. W ustrojach zwierzęcych inwersja cukru odbywa się w jelicie, a dopiero przetwory rozkładu ulegają wchłonięciu; cukier trzciniowy wstrzyknięty dożylnie lub podskórnie zachowuje się jak obca substancja, mianowicie uchodzi z moczem. Podobnie inwersja przez inwertazę poprzedza fermentację właściwą: grzybki drożdżowe mogą sfermentować dopiero glukozę i lewulozę, powstałe przez inwersję sacharozy, a drożdże nie wydzielające inwertazy (np. *saccharomyces octosporus*) nie umieją fermentować roztworu cukru trzciniowego.

Cukier trzciniowy jest zupełnie odporny na działanie zasad, które tak łatwo rozbijają cząsteczki cukrów prostych. Można przeto roztwory sacharozy ogrzewać do 130° z wodorotlenkiem potasowym, nie wywołując rozkładu. Jeśli mamy poszukiwać cukru trzciniowego w roztworze, to wykażemy, że dany roztwór rodzimy nie ma niezdolności redukowania zasadowego roztworu miedziowego, że jednak taka zdolność wystąpi po ogrzaniu z rozcieńczonym kwasem solnym; wreszcie zjawia się po inwersji odczyn Seliwanowa, tak charakterystyczny dla fruktozy.

Sacharoza ma własności słabo kwaśne i tworzy — zresztą podobnie jak i wszystkie inne cukry — sole z zasadami. Dla fabrykacji cukru są ważne sole wapniowe i strontowe. Jeśli do gorącego roztworu, zawierającego cukier trzciniowy, dodać $\text{Sr}(\text{OH})_2$ w ilości przeszło dwóch cząsteczek na cząsteczkę cukru, wtedy wypadnie osad nierozpuszczalny cukrzanu dwustrontowego $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{SrO})_2$, który rozłoży się w wodzie zimnej na SrO oraz $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{SrO} + 5 \text{H}_2\text{O})$, a ten cukrzany strontowy rozkłada się pod działaniem CO_2 na węgiel strontowy i cukier.

*

Trehalozę składa się z dwóch cząsteczek glukozy, których grupy aldehydowe są skojarzone za sobą; jest to charakterystyczny cukier grzybowy. Trehalozę rozkłada ją na glukozę, dlatego można izolować trehalozę tylko z grzybów świeżych. Trehalozę wykryto także w sporyszu. Nazwa pochodzi od materiału „trehala“, którego skorupki stanowią gniazdko owada (*Larinus nidificans*); skorupki składają się z około 30% trehalozy, 65% skrobji, 5% gumy.

Dotychczas nie zdołano otrzymać syntetycznie żadnego z naturalnych dwucukrów. Otrzymano dwucukry bądźto przez działanie aceto-chloroglukozy na sól sodową glukozy, lewulozy lub galaktozy, lub też odwrotnie. Galaktozyd glukozy otrzymany w ten sposób ma pewne podobieństwo do melibiozy. Wiele podobieństwa z trehalozą ma cukier nieredukujący, który otrzymano sztucznie przez działanie Ag_2CO_3 na acetobromglukozę i przez następne zmydlenie reszt acetylowych z pomocą barytu.

E. Wielocukry.

Była dotąd mowa o wielocukrach, złożonych z dwóch, trzech lub czterech cukrów prostych; wielocukry takie posiadają własności cukrów prostych podobnie, jak dwupeptydy, a następne niższe peptydy mają własności aminokwasów. Skoro jednak większe liczby cząsteczek cukrów prostych skojarzą się w jedną, wtedy powstaje substancja o własnościach fizycznych zgoła innych: ciało o własnościach cząsteczki wielkiej, zdolne do tworzenia roztworów koloidowych, jeśli są rozpuszczalne, albo też nierozpuszczalne. Takie własności nadają się szczególnie do funkcji, jakie te węglowodany sprawują w ustrojach: są one bowiem albo związkami zapasowymi, albo też podpórkowymi: zapasowymi w ustrojach zarówno zwierzęcych jak i roślinnych, podpórkowymi jedynie w roślinnych. Węglowodany, które sprawują funkcję tworzywa

podpórkowego, oznaczają się wielką odpornością chemiczną: niema obok nich w tym samym ustroju zaczynów rozkładających je. Wogóle nie poznano dotąd zaczynów zwierzęcych, zdolnych do strawienia najbardziej rozpowszechnionego wielocukru roślinnego, błonnika. Natomiast substancje zapasowe, które do czasu tylko muszą trwać, ulegają rozkładowi na cukry proste rozpuszczalne w obrębie tej samej tkanki, w której są złożone; zaczyny dla nich przeznaczone są rozpowszechnione w sokach trawiennych zwierzęcych. Węglowodany zapasowe roślin są głównym źródłem pokarmu cukrowego, głównym zapasem materiałów pędnych zarówno dla ustrojów roślinnych jak i zwierząt roślinożernych: skrobja, zawarta w bulwach kartoflanych oraz w nasionach roślin trawiastych, stanowi najważniejszy pokarm człowieka.

Odrębne stanowisko między węglowodanami zapasowymi zajmuje glikogen, jedyny cukier zapasowy zwierzęcy; znajduje się zarówno w mięśniach, jak w wątrobie i innych tkankach zwierzęcych; ponadto w tkankach grzybów, gdzie zastępuje miejsce skrobji.

Wielocukry można podzielić na następujące grupy:

Grupa I.

a) **Skrobja:** Skrobja amilodekstrynowa, dekstryny, glikogen: są to wielocukry o cząsteczkach bardzo wielkich, które bądźto stanowią cukry rodzime zapasowe roślinne (-skrobja, skrobja amilodekstrynowa, skrobja krasnorostów*) i zwierzęce (glikogen); bądź też są to pośrednie przetwory rozkładu hydrolitycznego skrobji lub glikogenu. Hydroliza z pomocą kwasu zamienia je na glukozę, zaczyny rozkładają je na maltozę.

b) **Inulin, lewuliny, lewozyn, iryzyn:** są to związki zapasowe roślinne, podobne do dekstrynów, składają się jednak z lewulozy.

Grupa II.

Związki pektynowe, gummy i śluz roślinne. Są to wielocukry, zbudowane głównie z d-galaktozy kwasu d-galakturonowego i z pentoz, po hydrolizie otrzymuje się z nich L-arabinozę i D-galaktozę. Związki pektynowe znajdują się w sokach roślinnych i wypadają z nich w postaci galaret, zawierających pektyniany wapniowo-magnezowe. Związki pektynowe stoją prawdopodobnie w ścisłym związku genetycznym z pektozami, zawartymi w związkach komórkowych; są to węglowodany nierozpuszczalne nawet w rozpuszczającym błonnik odczynniku Schweitzera**), a dające się po usunięciu błonnika zabarwić zapomocą niektórych barwników anilinowych (zielen jodowa, fiolet metylenowy, błękit naftylenowy w kwasie octowym). Pektozy zamieniają się pod działaniem kwasu na ciała pektynowe***).

W bliskim związku z ciałami pektynowymi pozostają gummy roślinne, której typowymi reprezentantami są guma arabska (z akacji) i guma czereśniowa: gummy są rozpuszczalne w wodzie, dając znany lepki roztwór. Powstają one w tkankach skałeczonych skutkiem przemiany ścianek komórkowych. Związkami o podobnych własnościach, ale raczej pęczniejące, niż rozpuszczalne, są śluz czyli kleje roślinne.

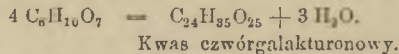
*) Krasnorosty: floridaceae.

**) Amoniakowy roztwór siarczanu miedziowego.

***) Bakterje (np. *Granulobacter pectinivorus*), rozkładające ciała pektynowe, a nie naruszające błonnika, odgrywają ważną rolę w fermentacji, której poddaje się len lub konopie, w celu wyswobodzenia włókien błonnikowych (roszenie).

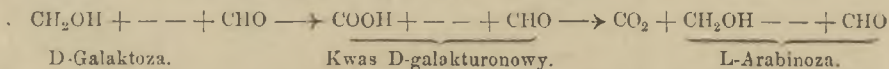
Podług nowych badań (F. Ehrlich) kwas D-galakturnowy, wywodzący się od D-galaktozy, jest głównym budulcem ciał pektynowych. Pektyna buraczana, morelowa i pomarańczowa składa się ze soli wapniowo-magnezowych kwasu pektynowego; kwas pektynowy sam jest estrem metylowym. Po zmydleniu estru otrzymano ciało kwaśne, złożone z D-galaktozy i kwasu D-galakturnowego.

Jeśli roztwór kwasu pektynowego zadać wodorotlenkiem sodowym, to otrzymuje się sól sodową nowego kwasu; z tej soli otrzymano kwas wolny, biały proszek, o wybitnej zdolności tworzenia z wodą śluzowatych galaret. Kwas ten jest prawdopodobnie ciałem macierzystym związków pektynowych. Wzór $C_{24}H_{34}O_{25}$ oraz obecność czterech grup karboksylowych wskazuje, że jest to wielocukier bezaldehydowy, powstały przez ubezwodnienie czterech cząsteczek kwasu galakturnowego:



Kwas czwórgalakturnowy rozszczepiono przez hidrolizę (zapomocą kwasu szczawowego) na kwas D-galakturnowy, o własnościach bardzo podobnych do kwasu glukuronowego.

Kwas galakturnowy jest bardzo rozpowszechniony w świecie roślinnym; stanowi budulec nie tylko wszystkich ciał pektynowych, ale także wielkiej części t. zw. pentozanów, gum, kleików, a także saponinów. Jak już wspomniano, uważa się go za substancję macierzystą pentoz rodzimych, należących do szeregu L-arabinozy: L-arabinoza wywodzi się z D-galaktozy:



Taka geneza wyjaśnia stosunek D-galaktanów, ciał pektynowych i L-arabanów, tak rozpowszechnionych w świecie roślinnym.

Grupa III.

Tak zwane **celulozy zapasowe** czyli **hemicelulozy**. Grupa ta obejmuje związki nierozpuszczalne, zbudowane z glukozy, lewulozy, manozy i galaktozy, głównie jednak z trzech ostatnio wymienionych; określa się je jako galaktany, manany, lewulo-manany, galakto-manany i t. d. Cechuje je wspólna z błonnikiem (celulozą) reakcja, a mianowicie rozpuszczalność w amoniakalnym roztworze wodorotlenku miedziowego (odeczynnik Schweitzera) oraz fiołkowe zabarwienie, występujące w zetknięciu z roztworem jodu i chlorku cynkowego. Różnią się zaś chemicznie od celulozy właściwej przez rozpuszczalność w glicerynie w temperaturze 300°, i przez to, że składnikami ich są przeważnie cukry inne niż glukoza.

Hemicelulozy zapasowe znajdują się w nasionach: galaktany są rozpowszechnione w nasionach roślin motylkowych, manany i lewulo-manany oraz galakto-manany w nasionach palmowych i m. i. w kawie. Związki takie służą kiełkującemu nasieniu za pożywienie; fermenta kielku rozmiekkają i rozpuszczają hemicelulozy twarde i podobne konsystencją do kości, zamieniając je na rozpuszczalne cukry*).

Niektóre hemicelulozy dają już ze zwykłym roztworem jodu odczyn niebieski; takie hemicelulozy określa się niekiedy przez nazwę amiloidu, nie mają one jednak nic wspólnego z amiloidem zwierzęcym patologicznym.

*) Malpigiusz mówi o kiełkującym nasieniu daktylowem: „Natura nam in palmis nucleum solidissimum et cartilagineum vegetatione emollit“.

Zwierzęta wyższe nie zużytkowują hemicelulozy, gdyż nie rozporządzają odpowiednimi zczynami trawiennymi. Takimi zczynami rozporządzają natomiast grzyby (np. grzyb domowy *Merulius lacrymans*), który rozkłada zarówno hemicelulozy jak i celulozy prawdziwe. Przenikanie grzybków przez grubą warstwę hemicelulozy do wnętrza nasienia polega na zdolności trawienia tej substancji. Liczne rodzaje bakterji rozkładają zarówno hemicelulozy jak i celulozy; na tem polega fermentacja błonnikowa, która roztwarza tkanki roślinne i udostępnia zawarte w nich substancje odżywcze w pierwszych żołądkach przeżuwaczy, oraz w ślepych kiszkaach innych roślinożernych.

Natomiast mięczaki i skorupiaki wydzielają sok, który roztwarza spożyte hemicelulozy. Szczególnie uwydatniają się te własności w soku, zawartym w żołądku głodnych ślimaków. Sok, zawarty w żołądku głodnych ślimaków, zawiera największą liczbę zczynów wielocukrowych, działanie jego strawi takie węglowodany, których nie rozłoży żaden inny ferment. Jeśli skrawek pestki daktylowej albo „roślinnej kości słoniowej“, więc gęstą masę hemicelulozową włożyć do nierozcieńczonego soku ślimaczego, to skrawek ulegnie rozpuszczeniu, które jest w istocie strawieniem; wykazano w roztworze z pomocą odczynu fenilohydrazynowego manozę, z pomocą odczynów właściwych lewulozę i pentozę. Sok ślimaczy rozpuszcza również rodzime, nie zdrewniałe błonki komórkowe.

Grupa IV.

Grupa ta obejmuje węglowodany podpórkowe, podobne własnościami do hemiceluloz przedtem omówionych. Takie hemicelulozy, pozbawione charakteru ciał zapasowych i nie zużywane w kiełkowaniu, mają funkcje wyłącznie mechaniczne i składają się przeważnie z galaktanów i pentozanów (ksylanów).

Do tej grupy zalicza się węglowodany glonów, pęczniejące i tworzące galarety; więc gelozę, czyli galaktan, zawarty w agar-agarze; rozcieńczone roztwory gelozy tworzą sztywną galaretę, używane w technice bakterjologicznej. Do niej należą laminaryna i kwas laminarowy z blaszénca, używanego w ginekologii; dalej licheniny, zawarte w porostach (np. w mchu irlandzkim), dają one z wrzącą wodą klej; wreszcie fukozan z morszczynów, dają po hidrolizie (metylopentozę) fukozę; galaktany z chrząśnicy strzępiastej (*chondrus crispus*). Ponadto należą do tej grupy:

Pentozany, szczególnie ksylany, dające po hidrolizie L-ksylozę (pochodzącą może z kwasu d-glukuronowego); znajdują się one w wielkich ilościach w drzewie, słomie, łyku, otrębach; drzewo bukowe np. zawiera 23—33% ksylanów.

Grupę V

stanowią węglowodany podpórkowe najodporniejsze, błonnik czyli celuloza, złożona tylko z glukozy, oraz wielocukier glukozaminowy, chityna. O tych ważnych związkach będzie mowa obszerniej w dalszym ciągu.

F. Skrobja.

Skrobja, krochmal czyli mączka jest najbardziej rozpowszechnionym węglowodanem zapasowym świata roślinnego; stanowi najważniejszy pokarm podstawowy, substancję macierzystą związków węglowych. z których zbudowany świat organiczny.

Skrobia jest pierwszym przetworem przyswojenia, który w roślinie daje się dostrzec: z pomocą odczynu jodowego można skrobje wykazać i stwierdzić, że skrobia powstaje i gromadzi się w liściach zielonych wtedy, kiedy liście są naświetlone w atmosferze, zawierającej dwutlenek węgłowy; jeśli pozostają w ciemności, albo w braku CO_2 , wtedy skrobia przenosi się — prawdopodobnie w stanie rozłożonym — do tkanek przeznaczonych na gromadzenie substancji zapasowej i tam osadza się ponownie. O sprawie przyswajania fotochemicznego będzie mowa osobno; prowadzi ono prawdopodobnie najpierw do cukru prostszego aniżeli skrobia, do cukru gronowego. Z tego cukru prostego roślina syntetyzuje nierozpuszczalne ziarna skrobji i w ten sposób gromadzi zasoby substancji węglowodanowej, której właściwe rozmieszczenie w ustroju rośliny jest sprawą późniejszą. Narządy przyswajające — liście — mają własną syntetyzowanie mączki z cukrów prostszych: liście zerwane, wolne od skrobji, włożone w ciemności do roztworów glukozy, fruktozy, cukru trzcinowego, manozy lub galaktozy, gromadzą skrobje, a podobnie można wytworzyć skrobje w liściach roślin, dostarczając im przez korzenie w zupełnej ciemności glukozy, gliceryny, cukru trzcinowego, inulinu lub skrobji rozpuszczalnej. Zdolność syntetyzowania skrobji jest niezależną od przyswajania.

Skrobia znajduje się w komórkach roślinnych w postaci ziaren kulistych lub elipsoidowych, jajowatych lub podłużnych o strukturze złożonej z warstw spółśrodkowych. Ziarna te leżą w amiloplastach i są właściwą ich wydzieliną; ziarna skrobji każdego rodzaju różnią się kształtem i strukturą rośliny. Jeśli prawidłowa budowa ziaren skrobji przypomina kryształ, to prawidłowość budowy nie polega na siłach i formach wewnętrznych, które uskuteczniają przyrost prawidłowy, lecz na działalności tkanki macierzystej amiloplastów, która cząsteczki i cząstki układa w sposób właściwy. Różnice struktury nie odpowiadają, o ile dotąd osądzić można, różnicom chemicznym.

Tkankami gromadzącymi skrobje są nasiona u jednych roślin, korzenie, kłącze i bulwy u innych. Nasiona zawierają najczęściej jako substancję zapasową tłuszcze; około 10% wszystkich roślin zawiera w nasionach skrobje. Szczególnie obfitują w skrobje nasiona roślin trawiastych, w zboża; endosperma kukurydzy zawiera do 93% skrobji. W bulwach ziemniaczanych skrobia stanowi do 20% wagi świeżej bulwy, do 80% wagi suchej.

Nasienie:	Kukurydzy	Pszeniczy	Owsa	Jęczmienia	Żyta
zawiera:	80—85	53—70	50—60	56—66	51—53 odsetek skrobji.

W tkankach zapasowych suchych, np. w nasionach złożona skrobia pozostaje w warunkach, w których jest zupełnie trwałą: niema tam możliwości rozkładu, gdyż brak wody. Natomiast w tkankach roślinnych uwodnionych skrobia jest raczej nietrwałą, a trwałość jej jest zależna od warunków życiowych tkanki. To też ulega w ustroju roślinnym ciągłym zmianom: skrobia młodociana, złożona w amiloplastach liści, wędruje do tkanek zapasowych, rozkładając się w narządach przyswajających, a syntetyzując ponownie w tkankach zapasowych. W obrębie tkanek zapasowych uwodnionych, np. w bulwach kartoflanych, może skrobia znacznym ulegać przemianom: w temperaturze poniżej 6° do 4° (zależnie od rodzaju kartofli) następuje przemiana skrobji (podobno na cukier trzcinowy); jest to proces odwracalny, w temperaturze wyższej cukier nagromadzony ponownie zamienia się na skrobje. Na hidrolizie skrobji w temperaturach niższych polega zeu krzenie ziemniaków przeziębionych.

Łatwo rozpoznać pod mikroskopem ziarna skrobji; łatwo też rozróżnić pochodzenie skrobji na podstawie wielkości i budowy ziarenek. Skrobja daje z jodem*) charakterystyczny odczyn, mocne, ciemno niebieskie zabarwienie; z pomocą tego odczynu łatwo wykazać skrobję, w ziarnach, w skrawkach mikroskopowych, w każdej mieszaninie, np. w kale, wreszcie w roztworze. Za istotę tego odczynu uważamy chemiczną, luźną adsorpcję jodu; szereg innych substancji daje odczyn podobny, w pewnych warunkach np. kwas cholalowy. Jeśli ogrzać skrobję zabarwioną jodem na niebiesko, to barwa zniknie, wróci zaś po ostudzeniu. Ażeby wykazać skrobję w liściach, gotuje się liść w wodzie, odbarwia się go w ciepłym alkoholu, wreszcie wkłada do roztworu J w KJ. Jeśli liść zawiera skrobję, wtedy wystąpi ciemne zabarwienie.

Skrobję izoluje się przez szlamowanie rozdrobnionych części roślinnych. Roztarte lub rozgniecione kartofle, ziarna l. p. rozciera się w wodzie; z mąki unoszą się wypłukane ziarna skrobji, pozostaje zaś lepka masa glutenu. Osadzoną z zawiesiny skrobję wymywa się wodą, ewentualnie z dodatkiem amoniaku: otrzymuje się białą mączkę, której własności są zależne od rodzaju rośliny**). Skrobja surowa zawiera 14–19% wody, $\frac{1}{2}$ –2% substancji azotowych i 0,2–0,4% popiołu, w szczególności K i H_3PO_4 , ponadto także wapno. Potasu i fosforu niepodobna oddzielić od skrobji: pierwiastki te są zapewne istotnymi składnikami skrobji. Skrobja kartoflana zawiera na 100 g 0,14–0,23 g P_2O_5 .

Jeżeli ogrzewać powoli skrobję z wodą, to w temperaturze między 60° a 70° następuje w białym proszku nagła zmiana: skrobja pęcznieje i zamienia się w lepka masę klajstru skrobjowego. Warstwy ziarenek rozdzielają się podczas pęcznienia, wreszcie całe ziarno pęka: powstaje mętna, lepka masa, wreszcie opalizujący roztwór. Chcąc otrzymać jednolity klajster skrobjowy, rozcieramy starannie skrobję w zimnej wodzie, poczem roztartą mieszaninę wlewamy powoli, mieszając ciągle, do ciepłej wody, najlepiej w tej temperaturze, w której dany rodzaj skrobji najmocniej pęcznieje. Najlepiej sporządzać klajster ze skrobji pszenicznej w temperaturze 62°, z kartoflanej w 72°. Powstawanie klajstru zależy od zawartych w skrobji, wzgl. w wodzie elektrolitów: bardzo rozcieńczone zasady, chlorek cynku, azotan wapniowy, także wodzian chloralowy wspomagają pęcznienie skrobji.

Jeżeli klajster skrobjowy stoi w chłodzie i w warunkach wykluczających zakażenie, to powoli zachodzi w nim zmiana: skrobja osadza się, następują zmiany wsteczne czyli retrogradacja klajstru. Obniżenie lepkości płynu poprzedza osadzenie się skrobji. Istotę tego procesu starzenia się roztworów skrobji wyjaśniono niedawno, stwierdzając, że równolegle ze zmniejszeniem się lepkości płynu idzie przyrost przewodnictwa elektrolitycznego, tak, jak gdyby z kompleksu koloidalnego odszczepiał się elektrolit:

P o d u i a c h	0	2	6	15	29	90
lepkość danego klajstru wynosiła	6	5·12	3·72	2·30	1·72	1·16
a przewodnictwo	0·20	0·23	0·26	0·27	0·29	0·35

Rzecz tłumaczy się prawdopodobnie w ten sposób, że skrobja jest w istocie związkami węglowodanu skrobjowego z fosforanem potasowym; roztwór tego związku rozkłada się powoli, odszczepia KH_2PO_4 , poczem część węglowodanu osadza się. Odszczepiony fosforan potasowy jest tym elektrolitem,

*) Odczyn wykonuje się przy pomocy roztworu jodu w jodku potasowym albo w alkoholu. Twierdzenie, że odczyn występuje tylko w obecności drobnych ilości HJ albo KJ, było dawniej powszechnie przyjęte. Ostatnio jednak przeczą temu.

**) Tak zwane Arrow-root, mączka z bulw maranty (maranta arundinaceae) zachodnio-indyjskiej, jest skrobją niemal czystą.

który podczas retrogradacji zwiększa przewodnictwo kłajstru. Jeżeli roztwór skrobji zamrozić, to skrobia oddzieli się: w ten sposób można skrobję czyścić.

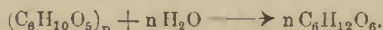
Skrobja, t. j. ziarenko skrobji, nie składa się bynajmniej z jednolitego węglowodanu. Ziarno zawiera co najmniej dwa różne węglowodany. Jedna z tych substancyj tworzy otoczkę, warstwę zewnętrzną ziarenka, druga wypełnia ziarno; substancje otoczkowe określamy podług Maquenne'a jako amylopektyń, treść ziarenka jak amylozę; przedstawiamy sprawę podług tego autora:

Te dwie substancje różnią się wybitnie między sobą; jedynie amylopektyń tworzy z wodą kłajster, a jedynie amyloza daje odczyn niebieski z jodem. Amyloza rozpuszcza się zupełnie, dając roztwór półkoloidowy, nie opalizujący i nie lepki i ten to roztwór barwi się mocno z jodem; amylopektyń nie barwi się z jodem, natomiast pęcznieje w wodzie i daje lepki kłajster.

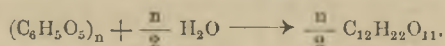
Nie wiadomo, jak wielką część ziarna skrobji stanowi amyloza, a jak wielką amylopektyń. Tak np. otrzymuje się amylopektyń sposobem Gatin-Grużewskiej*) w wydajności około 40% skrobji; podług Maquenne'a zawartość amylopektynu ma wynosić 15—20, zawartość amylozy 80—85%. Wyrażono przypuszczenie, że amylopektyń jest związkami wapniowym kwasu amylozo fosforowego; widać już z tych sprzecznych przypuszczeń, że sprawa nie jest na pewnych opartych podstawach i dopuszcza dotąd znaczne różnice zdań.

Skrobja nie zmienia się, jeśli ją ogrzewać do 110°, ale w temperaturze 130° zachodzą w niej zmiany; prażona w 150° barwi się żółto i zamienia częściowo na substancje rozpuszczalne w wodzie.

Rozkład skrobji pod działaniem czynników hidrolizujących prowadzi do szeregu przetworów pośrednich, które określamy przez nazwę dekstrynow; nazwa ta zaznacza, że są to ciała, skręcające płaszczyznę światła spolaryzowanego na prawo. Jeżeli hidrolizować skrobję z pomocą kwasu mineralnego rozcieńczonego i w temperaturze wody wrzącej, to otrzymuje się cały węgiel zawarty w skrobji jako cukier gronowy:



Jeżeli prowadzić hidrolizę z pomocą zaczynów djastatycznych, szczególnie z pomocą wyciągu słodowego, to powstaje wyłącznie maltoza.



O zaczynach djastatycznych będzie obszerniej mowa w innym rozdziale; nazwa djastazy albo amyłazy obejmuje wszelkie zaczyny, które rozkładają skrobję na maltozę.

Takie zaczyny znajdują się w tkankach roślinnych, w których są złożone zapasy skrobji: a więc w nasionach, bulwach, kłęczach. Ilość djastazy wzrasta potężnie w okresie kiełkowania nasion: komórki wydzielają wtedy zaczyn, rozpuszczający i uruchamiający nierozpuszczalne węglowodany. Stąd materiałem najobfitszym w djastazę jest sód, czyli kiełkujący jęczmień. Ze sόδu można sporządzić wyciąg, działając nań przez godzinę dziesięciokrotną ilością wody albo 2- do 4-krotną ilością 20% alkoholu; z przesącza można zapomocą dwóch objętości alkoholu strącić djastazę, której roztwór wodny rozkłada skrobję.

*) 10 g skrobji dodaje się do 500 cm³ ługu sodowego 1%owego, potem dolewa się 500 cm³ wody; ziarna pęcznią i pękają; zobojętnia się ług kwasem octowym; dodaje jeszcze litr wody; otoczki amylopektynowe osadzają się w ciągu dnia, można je oddzielić przez wirwanie. Otrzymany tak amylopektyń stanowi 40—50% użytej skrobji, ale zawiera jeszcze nieco amylozy i barwi się jodem na fioletowo. Amilozy nie można odosobnić bez znacznych strat.

Amylaza znajduje się obficie w niektórych grzybkach; z japońskiej pleśni *Aspergillus oryzae* otrzymuje się technicznie djastazę „Taka“, która energicznie scukrza skrobię; w przemyśle gorzelnianym używa się zamiast słoju do scukrzania skrobji kartoflanej niektórych pleśni, wydzielających djastazę, np. *Mucor Rouxii*.

Szczególnie obchodzą nas djastazy zwierzęce, więc takie fermenta, które rozpuszczają skrobię w przewodzie pokarmowym, albo w tkankach i sokach pokrewnej skrobji glikogen. Takie zacyny są zawarte w wątrobie, mięśniach, krwi i limfie, a wydzielają się szczególnie w ślinie i w soku trzustkowym.

Pośrednie przetwory rozkładu skrobji na maltozę określamy przez nazwę dekstrynów: nazwa ta obejmuje wiele ciał, niewyodrębnionych dotąd, ani nie scharakteryzowanych dokładnie pod względem własności, zbliżonych bądźto do skrobji, bądź też do cukrów niższych. Mieszanki dekstrynowe, trudno rozpuszczalne we wodzie zimnej i barwiące się jodem na kolor czysto niebieski, zwą się amylodekstrynami; uważa się je za ciała zbliżone pod względem masy cząstkowej do amylozy; dekstryny takie powstają pod krótkotrwałym działaniem rozcieńczonych kwasów na skrobię, albo też pod działaniem gliceryny ogrzanej do 190°, i tworzą t. zw. skrobię rozpuszczalną*). Inne, powstające pod działaniem djastazy nieco dłuższem, rozpuszczają się łatwo w wodzie, nie rozpuszczają się w 60% alkoholu, a z jodem dają zabarwienie czerwono-brunatne; nazywamy je erytrodekstrynami; do tej grupy zbliżony jest glikogen czyli skrobja zwierzęca. Trzecią grupę stanowią achroodekstryny, łatwo rozpuszczalne we wodzie, ale nie w alkoholu, nie dające już zabarwienia z jodem; malto-dekstryny, rozpuszczalne w 80% alkoholu nie dają również zabarwienia z jodem. Dekstryny redukują w słabszym lub mocniejszym stopniu zasadowy roztwór miedziowy, redukcję tę pojmują niektórzy autorowie jako wyraz zawartości maltozy i wyrażają w odsetkach maltozy: mówimy np., że maltodekstryny redukują tak, jak gdyby zawierały 26.5% maltozy.

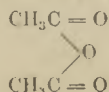
Z mieszanin dekstrynowych, powstających skutkiem działania djastaz albo kwasów na skrobię, nie udało się wyosobnić żadnej substancji, którą możnaby uważać za jednostkę chemiczną.

Udało się jednak na innej drodze otrzymać ciała, które prawdopodobnie przedstawiają skupienia węglowodanów prostych, zawarte we wielkiej cząsteczce skrobji.

Lasecznik *bacillus macerans*, odkryty przez Schardingera, fermentuje skrobię w sposób osobliwy; przedewszystkiem wytwarza z niej aceton, a po drugie wiele skryzalizowanych, doskonale dających się scharakteryzować dektrynów. Jeśli 5% kłajster ryżowy zaszczyć tyln lasecznikiem i trzymać w temperaturze 48°, to kłajster staje się ciekłym; po kilku dniach fermentacja ustaje, a jeśli plyn odsączony od wydzielonego osadu i od hodowli drobnoustroju zagęścić, zmieszać z chloroformem i pozostawić w chłodzie, to wydzieli się substancja, którą można z alkoholu wykryzalizować; substancja ta jest ośmiocukrem. Z odziedzonego od płynu kryzalizuje się po dalszem zagęszczeniu drugi dekstryn, który jest sześciocukrem; z przesącza zadanego alkoholem kryzalizuje się trzeci dekstryn, który jest czterocukrem. Substancje te nie powstają ani z glukozy, ani z maltozy, nie są zatem przetworem syntetycznym, lecz przetworem rozkładu skrobji; otrzymuje się je w równej ilości z amylopektynu i z amylozy, a także i z glikogenu.

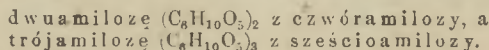
Skład chemiczny cukrów, o których tu mowa, wyraża się we wielokrotnych reszty ($C_6H_{10}O_5$): te resztki, powstające w skrobji, nazwano amylozą, a cukry rzeczone noszą nazwy: czwór amyloza ($C_6H_{10}O_5$)₄, sześci amyloza ($C_6H_{10}O_5$)₆, ośmio amyloza ($C_6H_{10}O_5$)₈. Związki te nie redukują roztworów miedziowych, nie zawierają zatem wolnej grupy aldehydowej; natomiast dają barwe związki z jodem, podobnie jak dekstryny; trójjodo sześci amyloza [$(C_6H_{10}O_5)_6 \cdot 3J \cdot 9H_2O$] kryzalizuje się w czerwono-brunatnych graniastosłupach, natomiast jodo czwór amyloza ($C_6H_{10}O_5$)₄ · 1½ J · 4 H₂O w metalicznie lśniących zielonych igiełkach.

Jeśli na czwór amylozę albo sześci amylozę działać bezwodnikiem octowym



*) Skrobię rozpuszczalną otrzymuje się także przez macerowanie skrobji kartoflanej 75% kwasem solnym w ciągu tygodnia i w temperaturze pokojowej. Potem wymywa się kwas wodą, i suszy preparat. Tak przyrządzona skrobja rozpuszcza się w gorącej wodzie, dając klarowne, płynne roztwory.

oraz chlorkiem cynkowym, to można na każdą resztę glukozy wprowadzić po trzy reszty acetylowe; przez zmydlenie tych octanów otrzymuje się jednak ciała odmienne od tych, z których się wyszło, a mianowicie ciała o masie cząsteczkowej o połowę mniejszej:



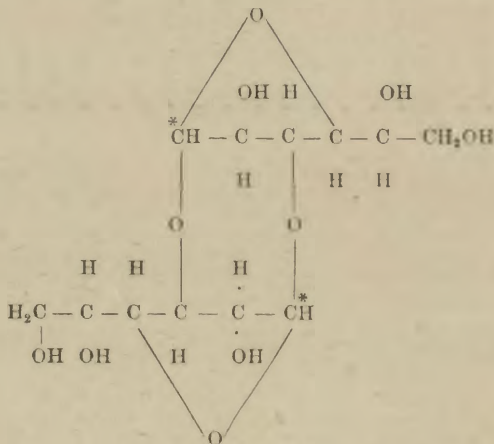
I te cukry nie redukują, a mają podobnie jak ich substancje macierzyste własność łączenia się z jodem i tworzenia związków o podobnych własnościach; jododwuamiloza krystalizuje się w zielono lśniących igłach, jodotrójnamiloza w brunatnych graniastostłupach.

A zatem depolimeryzacja nie pociągnęła za sobą ani zmiany zachowania się wobec chlorowców, ani niezdolności redukowania, a zmiana masy cząsteczkowej nie zależy od nawodnienia cząsteczki.

Te fakty rzucają światło na procesy rozkładu skrobi; w rozkładzie skrobi odbywają się procesy, polegające na depolimeryzacji, rozkładzie na drobniejsze cząsteczki bez nawodnienia i bez zwolnienia grup aldehydowych. Dopiero drugą grupę procesów stanowi nawodnienie i rozszczepienie tych wiązań, które unieruchamiają grupy aldehydowe. Rozbicie skrobi na skrobje rozpuszczalną, na amylodekstryn, może być podobnie prostą depolimeryzacją, jak rozbicie sześciuamilozy na trójnamilozę, a czwórnamilozy na dwuamilozę, a przytem reakcja wobec jodu pozostaje niezmienną, ani też nie zjawia się własność redukowania.

Z nieredukującej czwór- i sześciuamilozy udało się otrzymać substancje izomeryczne z dwuamilozą i trójnamilozą, ale redukujące; przez acetylowanie wieloamilozy nie redukujących i następnie zmydlenie powstają wielocukry redukujące, izotrójnamiloza*) i izodwuamiloza. Nie nastąpiło tu nawodnienie, ale przesunięcie śródcząsteczkowe takie, które oswobadza grupę aldehydową. I ta przemiana rzuca światło na rozkład skrobi: wykazuje istnienie dekstrynów nienawodnionych, ale już redukujących.

Uważamy dwuamilozę za kompleks zawarty w skrobi; przypisujemy jej wzór, jak następujący, przychem zupełnie nie wiadomo, które wodorotleny alkoholowe są połączone z grupami aldehydowymi (oznaczonymi gwiazdką).



Obieramy ten wzór, ażeby nie formułować układu pierścieniowego, złożonego ze zbyt wielkiej liczby członów.

Redukująca izodwuamilozę można wyobrazić jako cukier, w którym jedno z wiązań, spajających obydwie cząsteczki glukozy, nie łączy już grupy skrajnej aldehydowej z alkoholową, lecz dwie alkoholowe ze sobą. Skutkiem rozwiązania tego wiązania powstaje wreszcie maltoza.

Zaczyny djastatyczne nie rozkładają na maltozę skryształizowanych dekstrynów, o których tu mowa, jedynie ferment djastazy „Taka“ (z pleśni ryżowej) zamienia je na cukier gronowy. A zatem rozkład skrobi pod działaniem djastazy nie odbywa się przez rozszczepienie na wieloamilozy, lecz jakąś inną drogą.

*) To samo ciało otrzymano także bezpośrednio ze skrobi rozpuszczalnej przez acetylowanie i następnie zmydlenie octanu.

G. Glikogen.

Glikogen czyli skrobja zwierzęca jest jedynym węglowodanem zapasowym ustroju zwierzęcego.

Odkrycie glikogenu przez Claude Bernarda należy do najpiękniejszych czynów, których w nauce naszej dokonano. Bernard wpadł na trop substancji cukrnorodnej (*matière glycogène*) w ciągu doświadczeń nad zawartością cukru we krwi; rozpoznał z pomocą takich doświadczeń, że substancji tej należy szukać w wątrobie; odnalazł ją tam wreszcie i wyosobnił w stanie czystym.

Podajemy dzieje odkrycia glikogenu, jako szczytny wzór badań chemiczno-fizjologicznych, niemal w tych samych słowach, w których przedstawił je sam mistrz*):

„Moje badania nad wątrobą sięgają wstecz aż do r. 1847. Podówczas stwierdziło ogólnie przyjęte prawo fizjologiczne, że cukier powstaje wyłącznie w świecie roślinnym. W r. 1848 znalazłem się wobec faktów, które już nie pozwalały podzielać ogólnego mniemania; ogłosiłem wtedy doświadczenia, które wykazywały powstawanie cukru u zwierząt.“

„Jeden narząd zawsze zawiera cukier: narządem tym jest wątroba. W warunkach fizjologicznych cukier znajduje się w wątrobie, a nawet powstaje w niej, gdyż krew napływająca do wątroby nie zawiera cukru, natomiast krew odpływająca zawiera go sporo.“

„Rozumie się, że wzięto pod uwagę przypadek najprostszy, i żeby nie obciążać zagadnienia przez czynniki, nie przyczyniające się do rozwiązania, pracowałem nad zwierzętami, które nie spożywały cukru: jeśli żywiono psy wyłącznie mięsem wolnym od tej substancji, to nie dostarczano jej ani bezpośrednio, ani za pośrednictwem żadnego ze znanych procesów trawiennych.“

„Skoro raz stwierdziłem te fakty, uważałem za słuszny wniosek, że cukier, który nie istniał przedtem w wątrobie, a znajduje się u ujścia krwi z tego narządu, powstał istotnie w wątrobie.“ •

„Pierwsze doświadczenie, które naprowadziło mnie na drogę odkrycia, jaki jest mechanizm powstawania cukru, jest bardzo ciekawe, bardzo proste i daje wyniki zupełnie jasne a rozstrzygające.“

„Poznałem w doświadczeniach, w których określiłem zawartość cukru w wątrobie, że ilość cukru zależy od chwili, w której badano wątrobę: że wątroba analizowana w chwili śmierci zwierzęcia zawiera zawsze mniej cukru, aniżeli w dniu następnym.“

„Tak np. wzięłem dwie równe porcje tkanki wątrobowej z psa świeżo zabitego. Jedną porcję zagotowano natychmiast w wodzie, mętny odwar dał w fermentacji z drożdżami pewną ilość gazu**).“

„Nazajutrz otrzymano z drugiej porcji, zagotowanej z taką samą ilością wody, odwar klarowniejszy, a z tego odwaru powstała przy fermentacji z drożdżami ilość CO₂ dwa razy większa niż ta, którą dała porcja pierwsza.“

„A zatem cukier powstał w wątrobie po śmierci zwierzęcia.“

„Wczoraj zabiliśmy młodego psa podczas trawienia mięsa. Wyjęto zaraz wątrobę i przepłókiwano ją dopóty, dopóki nie usunięto z niej zupełnie cukru.“

*) Leçon sur les propriétés physiologiques et les alterations pathologiques des liquides de l'organisme. Tom 2. Wykład z dnia 30 kwietnia 1858.

***) Claude Bernard określał cukier zapomocą metody fermentacyjnej.

„Wzięto wtedy próbę wątroby wypłókanej*) i wrzucono ją do niewielkiej ilości wody wrzącej; odłożono równą ilość wątroby, której nie gotowano; oto ta próba. Porównajmy z nią próbę, zagotowaną bezpośrednio po przepłókaniu wątroby.“

„Odwar wątroby wypłókanej nie zawiera cukru i nie redukuje odczynnika miedziowo-potasowego**). Dodamy doń drożdży: fermentacja nie wykaże cukru.“

„Druga część płynu stała od wczoraj na wątrobie surowej, która nie zawierała wczoraj cukru, w chwili po wypłókaniu; dziś płyn ten redukuje obficie błękitny odczynnik.“

„Dla porównania z pierwszym odwarem wątroby sfermentujemy go; zobaczycie, że nastąpi fermentacja.“

„Cóż stało się w tych dwu płynach?“

„Zauważycie, że płyn pierwszy, otrzymany przez gotowanie bezpośrednio wątroby, a nie zawierający cukru, jest mętny i ma odcień opalizujący, mleczny; tego odcienia nie ma w płynie drugim, który zawiera cukier. Zdaje się, że istnieje zależność między znikaniem opalizowania a pojawieniem się cukru w płynie.“

„Opalescencja płynu pierwszego polega na obecności ciała podobnego do skrobji, ciała, które pod działaniem fermentu zamienia się w cukier. W odwarze wątroby wypłókanej nie odbywa się przemiana tego ciała dlatego, że zagotowanie zabiło ferment.“

„Natomiast w namoku klarownym a słodkim substancja eukrowodna i ferment pozostawały w kontakcie: przetworzenie tej materji na cukier mogło się odbyć w tym płynie.“

„Możemy teraz zamienić na cukier materję, która nadawała wczorajszemu odwarowi wątrobowemu opalescencję. Wystarczy w tym celu wystawić ją na działanie zaczynu, który rozkłada skrobję na cukier. Dodajmy śliny: płyn stanie się najpierw mętnym, potem zupełnie przezroczystym i będzie zawierał wiele cukru.“

„Te fakty doprowadziły mnie do rozpoznania, że materja skrobjasta, którą wykryłem w wątrobie, jest substancją macierzystą cukru, powstającego w tym narządzie.“

„Właściwa czynność wydzielnicza, czynność żywotna, polega na wyrobieniu tej substancji; ale wytworzenie cukru, a raczej przerobienie tej materji skrobjastej na cukier, jest zjawiskiem czysto chemicznem i odbywa się zarówno poza ustrojem, jak za życia.“

„Materja opalizująca nie wydzieliła się w wątrobie po śmierci: była tam już za życia. Po śmierci przetworzyła się tylko w cukier.“

„Tę materję można wydobyć z wątroby: nie będę zatrzymywał się na opisie przyrządzenia: przechodzę do opisu własności, którą ta substancja posiada, tak, jak ją tu widzicie.“

W innym miejscu***) Claude Bernard opisuje, jak otrzymał glikogen. Świeżą wątrobę zwierzęcia dobrze karmionego kraje się na cienkie pasma i wrzuca się do wrzącej wody; potem rozciera się rozgotowaną tkankę, gotuje ponownie, odcedza rozczyzn; oczyszcza go się z pomocą węgla zwierzęcego; wreszcie sączy. Z przesączu strąca się z pomocą alkoholu glikogen surowy jako białawy osad, a osad ten wymywa się zapomocą alkoholu.

*) Przepłókiwano przetaczając przez żyłę wrotną wodę z irygatora.

**) Odpowiadającego dziś używanemu płynowi Fehlinga, albo odczynowi Trommera.

***) Leçons sur la physiologie et la pathologie du système nerveux. Tom I, str. 467.

Bernard oczyszczał surowy glikogen z substancji azotowych i cukru przez gotowanie ze stężonym roztworem wodorotlenku potasowego: stwierdził bowiem fakt niezmiernie dla chemji ważny, a mianowicie, że glikogen nie ulega zmianie pod działaniem tej mocnej a stężonej zasady. Z roztworu zasadowego strącono glikogen ponownie z pomocą alkoholu i wymywano go: rozpuściwszy osad ponownie w wodzie, zobojętniono zanieczyszczenie węglanu wapniowego kwasem octowym i strącono ponownie. Otrzymany w ten sposób suchy glikogen przedstawia się jako „materia obojętna, bez woni, bez smaku, którą na języku odczuwa się podobnie, jak skrobię. Rozpuszcza się w wodzie, a może ściślej przechodzi w zawiesinę wodną, nadając wodzie odcień mocnej opalescencji. Obraz mikroskopowy nie przedstawia nic szczególnego. Jod barwi na kolor zmienny pod względem głębi tonu, od ciemnego fioletu do barwy jasno kasztanowej. Nie zawiera azotu. Nie redukuje soli miedziowych w roztworze wodorotlenku potasowego, nie podlega fermentacji alkoholowej, jest nierozpuszczalną w mocnym alkoholu“.

„Wszystkie bez wyjątku czynniki, które zamieniają skrobię roślinną w dekstryny i glukozę, zamieniają także glikogen wątrobowy w cukier; i to poprzez ciała pośrednie, podobne do dekstrynów. W ten sposób gotowanie z kwasem mineralnym rozcieńczonym zamienia glikogen na cukier, działanie djastazy roślinnej i wszelkich analogicznych zaczynów zwierzęcych działa podobnie, jak u skrobię: więc sok trzustkowy, ślina, krew. W chwili, kiedy ta stopniowa przemiana się odbywa, opalizujący roztwór glikogenu staje się stopniowo przezroczystym i traci zarazem zdolność barwienia się jodem. Ale rychło potem, i dopiero po definitywnej przemianie na cukier, roztwór nabiera własności redukowania soli miedziowych w roztworze zasadowym i fermentowania się pod działaniem drożdży z przemianą w alkohol i CO_2 “.

Do tego opisu przyjdzie nam niewiele dodać.

Glikogen wyosabniamy z tkanek z pomocą sposobu Pflügera, opartego na odporności tego ciała wobec działania mocnego wodorotlenku potasowego. Ponieważ niepodobna przez wyciąganie gorącą wodą wydobyć całej ilości glikogenu, zawartej i zamkniętej w białku tkankowym, przeto roztwieramy tkankę przez działanie ługu potasowego w stężeniu 30% KOH; ogrzewamy np. próbę świeżej wątroby lub mięsa z równą objętością 60% KOH. Białka, tłuszcze, ciała tłuszczowate ulegają hidrolizie, glikogen natomiast tylko się rozpuszcza. Jeśli do roztworu tkanki, rozcieńczonego przez równą objętość wody, dodać tyle alkoholu, ażeby płyn zawierał 50% alkoholu, wtedy glikogen osadzi się jako białawy, kłaczkowaty osad. Osad ten wymywa się kolejno 50%, 60%, 80%, 96% alkoholem, wreszcie eterem. Tak otrzymany proszek rozpuszcza się w wodzie, poczem strąca się przez słabe zakwaszenie towarzyszący glikogenowi barwnik; glikogen w roztworze odsączonym strąca się ponownie zapomocą alkoholu. Jeśli chcemy określić glikogen ilościowo, to można hidrolizować go przez gotowanie z kwasem solnym (roztwór powinien zawierać 2-2⁰/₀ HCl, ogrzewa się w łaźni wrzącej do 100° przez 3 godziny); w roztworze określa się cukier gronowy z pomocą jednej z metod redukcyjnych, albo też z pomocą przyrządu polaryzacyjnego. Zazwyczaj wyraża się wyniki analizy przez ilość cukru otrzymanego**).

Glikogen tworzy roztwory koloidowe, opalizujące; nie ma w tych roztworach wyraźnego charakteru elektrochemicznego, jest substancją obojętną, ulega jednak kataborezie ku anodzie, można przez słabe zakwaszenie wstrzymać tę kataborezę.

*) Leçons sur le système nerveux. T. I, str. 420.

***) Obacz przepis np. w książce Pflügera p. t.: Das Glykogen, 2 wyd., 1905, str. 135. Przepis metody, opracowanej przez St. Przyłęckiego, służącej do analizy drobnych ilości tkanki; por. Parnas, Wskazówki i objaśnienia (1919), str. 129.

Wodny roztwór glikogenu skręca na prawo: ($\alpha_D = +196.6^\circ$; można oznaczać ilościowo glikogen przez oznaczenie skręcalności, przyczem opalescenię roztworów daje się usunąć przez nasycenie roztworu rodankiem potasowym.

Wzór glikogenu wyrażamy przez wielokrotność $(C_6H_{10}O_5)_n$; wielkości masy cząsteczkowej nie znamy.

Jako odczynnik jakościowy, stosowany także przy poszukiwaniach mikroskopowych, służy zabarwienie z jodem. Cl. Bernard zaznacza, że zabarwienie to nie wypadła zawsze jednakowo; zwykle znajduje się u glikogenu mięśniowego zabarwienie fioletowe, u glikogenu wątrobowego kasztanowate. Być może, że między glikogenami różnie się barwiącymi zachodzi różnica masy cząsteczkowej, albo też pewne różnice w ciałach z nimi związanych. Zabarwienie jodowe znika w cieple.

Drugim odczynem stosowanym w histologii jest barwienie glikogenu na czerwono przez roztwór karminowy podług Besta.

Rozpowszechnienie glikogenu w świecie zwierzęcym jest bardzo wielkie. Znajdujemy tę substancję u wszystkich rodzajów zwierząt, które dotąd badano.

Największe ilości znajdują się w wątrobach kręgowców: u psów nakarmionych obficie węglowodanami znaleziono 18% glikogenu w wątrobie. Glikogen znajduje się pozatem w nerkach i płucach, jądrach i jajnikach, w mięśniach gładkich, sercowych i prażkowanych, w mózgu, chrząstkach, leukocytach, nabłonkach.

W świecie roślinnym również spotykamy glikogen, który odgrywa w grzybach rolę cukru zapasowego. W drożdżach, u których przemiana materji pod wieloma względami przypomina przemianę zwierzęcą, znajdujemy glikogen, który może wynosić do 32% wagi suchej! Glikogen gromadzi się w drożdżach podczas fermentacji w płynach cukrowych, zużywa się natomiast w braku cukru.

O powstawaniu glikogenu będzie mowa w innych rozdziałach. Narazie wy-starczy nadmienić, że glikogen powstaje w narządach — szczególnie w wątrobie — z cukru gronowego, fruktozy lub maltozy, i z każdej substancji, która na te cukry, w ustroju przemienić się może. Ubezwodnienie cukru i kondensacja w cząsteczkę glikogenową jest czynnością życiową substancji żywej i wymaga wykonania pracy wewnętrznej — (jak mówi Cl. Bernard: wydzielania). Podobnie jest związane z życiem utrzymanie glikogenu w komórce, wobec wielkich ilości wody i zaczynów djastatycznych; w komórce martwej glikogen ulega doraźnej hidrolizie.

Hidroliza glikogenu pod działaniem zaczynów odbywa się zupełnie podobnie, jak hidroliza skrobi. *Bacillus macerans* wyrabia z glikogenu podobne cukry skrzystalizowane, co ze skrobi. Można stad wnosić, że budowa chemiczna glikogenu jest podobna do budowy skrobi, względnie wyższych dekstrynów.

H. Błonnik czyli celuloza.

Przez nazwę błonniku albo celulozy określamy węglowodany, które stanowią główne tworzywa podporowe ścianek komórkowych roślinnych. Niemal zupełnie czysty błonnik mamy w bawelnie; inne włókna roślinne, lnu, konopi lub juty, składają się z błonniku komórek łykowych, oczyszczonych z pozostałych składników tkankowych przez działanie drobnoustrojów w procesie „moczenia“ albo „roszenia“. Błonnikowi, zawartemu w komórkach, towarzyszą inne węglowodany, należące do grupy hemiceluloz; z tych substancyj składa się „tkanka“ ścianek komórkowych. A ta dopiero tkanka jest „inkrustowana“ przez lignon, pochodną celulozy, zawierającą grupy acetylowe CH_3CO — i metoksyłowe CH_3O —.

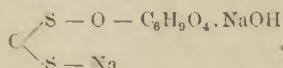
Skład tych substancyj w drzewie wynika z następującego zestawienia zawartości procentowych:

	Pentozany	Hemicelulozy		Lignon	Błonnik czysty
		heksozany	pentozany		
Drzewo sosnowe . .	11.48	13.58	8.67	29.17	40.62
Drzewo brzoźowe . .	25.86	4.61	23.20	23.27	41.85

Celulozę wyrabia się z drzewa albo słomy do celów przemysłowych, więc dla fabrykacji papieru, środków wybuchowych, sztucznego jedwabiu i innych sztucznych przedziw; z trocin drzewnych wyciąga się ciała towarzyszące błonnikowi, gotując pod ciśnieniem z wodorotlenkiem sodowym (14%, NaOH, 6—8 atmosfer) albo też z siarczynem wapniowym CaSO_3 . Przednie gatunki bibule do sączenia oraz dobrą watę można uważać za niemal czystą celulozę.

Błonnik jest nierozpuszczalny we wszystkich rozpuszczalnikach organicznych i mineralnych; jedynie tylko wodny roztwór wodorotlenku miedziowego w amoniaku (odezynniki Schweitzera) rozpuszcza celulozę. Z takiego roztworu strąca się przez zakwaszenie niezmienny błonnik.

Estry celulozy z kwasem azotowym mają wielkie znaczenie jako bawelna strzelnicza, złożona z wyższych estrów, zawierających do 6 reszt kwasu azotowego na 12 atomów węgla. Niższe estry rozpuszczają się w mieszaninie alkoholu i eteru, tworząc t. zw. kolodium. Nitrocelulozy (kolodium, celodyna) służą do fabrykacji sztucznego jedwabiu; do podobnych celów estry ksantogenowe, otrzymywane przez działanie wodorotlenku sodowego oraz siarczku węgla na błonnik:



Przez działanie na błonnik bezwodnika octowego ($\text{CH}_3\text{CO.O.CO.CH}_3$) w obecności substancyj, odszczepiających wodę (jak $\text{CH}_3\text{CO.ONa}$, ZnCl_2 , H_2SO_4), otrzymuje się octany błonnikowe o składzie $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5[\text{CH}_3\text{CO}]_3)_n$, zawierające po 3 reszty acetylowe na resztę cukrową. Octany takie mają rozmaite wielkie masy cząsteczkowe: najniższym z nich jest octan dwucukru celobiozy, powstający przy acetylowaniu błonnika w obecności H_2SO_4 . Celobioza $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ jest dwucukrem, podobnym do maltozy, i stoi do błonnika w podobnym stosunku, co maltoza do skrobi i glikogenu.

Hydroлиза na ziarno z pomocą bardzo stężonego, bo 40% dymiącego kwasu solnego, daje po 30 minutach nieredukujące dekstryny błonnikowe, ale po upływie dnia celuloza jest zamieniona na glukozę. Gotowanie z rozcieńczonymi kwasami pod wysokim ciśnieniem zamienia celulozę na glukozę; otrzymuje się w ten sposób bądźto syrop, sztuczny miód i t. p., bądź też fermentuje się otrzymany roztwór cukru na alkohol etylowy.

Błonnik jest odporny nie tylko na działanie czynników chemicznych, lecz także na działanie czynników rozkładowych, działających w ustrojach żywych. Ani zaczyny roślin wyższych, ani zaczyny zwierzęce nie rozkładają celulozy: skutkiem ustawicznej produkcji ogromnych mas tej substancji musiałaby ona na powierzchni ziemi gromadzić, gdyby nie działanie grzybów i bakteryj, jedynych, które umieją błonnik rozłożyć; pomimo to gromadzą się znaczne jej ilości w postaci torfu, a przetworami zaległych mas błonniku są węgle kamienne i brunatne.

O zupełnej niestrawności błonniku można się przekonać z pomocą następującego doświadczenia: w zamkniętym słoju umieszczamy na wilgotnej bibule do sączenia dżdżownicę; dżdżownice zaczynają bibulę spożywać, a po kilku dniach można stwierdzić, że bibula przechodzi przez przewód pokarmowy robaków zupełnie niezmienną, tylko rozszarpaną na włókienka.

Rozkład błonniku przez grzyby i drobnoustroje odbywa się w rozmaitych warunkach. Na czystej bibule, zwilżonej pożywką mineralną, słabo zakwaszoną przez kwasny fosforan potasowy, rozwijają się w temperaturze 24° pleśnie, między niemi

rodzaje podobne do drzewoniszczów i hubek (merulius, polyporus); te pleśnie rozkładają energicznie błonnik. Podobnie rozkładają błonnik bakterje tlenowce i inne; drobnoustroje żyjące w glebie spalają błonnik kosztem saletry, którą redukują na azot wolny. W bagnach, stawach, kałużach oraz w kiszce roślinożerców odbywa się na wielką miarę fermentacja błonnikowa, przyczem zachodzą dwa odrębne procesy, wywołane przez różne ustroje: fermentacja metanowa, w której powstaje metan (CH_4), dwutlenek węgla (CO_2), wielka ilość kwasu masłowego, ponadto kwas mrówczany, octowy, propionowy; drugą jest fermentacja wodorowa, w której zamiast metanu powstaje wodór. W fermentacji metanowej powstaje: 43·5% CO_2 ; 6·5% CH_4 ; 50% kwasów w fermentacji wodorowej: 29% CO_2 ; 4% H_2 ; 67% kwasów (Omeljański).

Rozkład błonnika przez drobnoustroje odbywa się niewątpliwie w dwóch etapach: pierwszym jest rozkład na cukry niższe (roztworzenie błonnika), drugim fermentacja cukru. Udało się rozdzielić obydwaj procesa: zadano jodoformem zacier błonnikowy, poddany fermentacji metanowo-masłowej, i wstrzymano w ten sposób fermentację cukrów, natomiast rozkład celulozy postępuje dalej: w płynie, który nabrał własności redukcji tlenu miedziowego, znaleziono glukozę i celobiozę.

Z cukrów, odszczepionych przy roztwarzaniu celulozy przez jedne drobnoustroje, mogą tedy w roli korzystać inne; inne znowu mogą użytkowywać kwasy tłuszczowe. Na tej podstawie rozwijają się doniosłe symbiozy między drobnoustrojami, wiążącymi azot, a tymi, które rozkładają błonnik. Jeśli na błonniku zasiać jedne i drugie, wtedy nie nagromadzą się w pożywece kwasy tłuszczowe, jak w zwykłej fermentacji metanowej; natomiast przyswoi się wiele azotu: drobnoustroje, przyswajające azot, dostarczają ciała azotowych ustrojom rozkładającym błonnik, zaś te nawzajem dostarczają węglowodanów. W ten sposób błonnik staje się niezmiernie ważnym dla gospodarstwa rolnego surowcem, dostarczając energji dla przyswajania azotu.

W morzach odgrywają podobną rolę galaktany, jak agar-agar, których rozkład przez właściwe bakterje dostarcza węglowodanów dla innych, przyswajających azot.

W ustroju zwierzęcym niema, jak już powiedziano, zaczynów rozkładających błonnik: rozkład taki odbywa się jednak i to w pierwszym żołądku przeżuwaczy, oraz w ślepej kiszce i w długiej kiszce innych roślinożernych. Zwierzęta te wykorzystują cukry rozpuszczalne i kwasy tłuszczowe, które powstają z błonnika pod działaniem bakteryj, wywołujących fermentacje metanowo-wodorowo-masłowe. Miesożerne i wszystkożerne (człowiek, świnia) nie umieją użytkować błonnika, który przechodzi przez ich przewód jako substancja bezużyteczna pod względem odżywczym, ale działa na ruch jelitowy, jako czynnik podniecający mechanicznie.

Ażeby ułatwić fermentację błonnikową w przewodzie pokarmowym roślinożerców wypracowano w czasie wielkiej wojny sposoby rozczyniania pokarmów mało użytecznych, jak słoma. W zwykłej słomie błonnik jest zamknięty przez substancje inkrustrujące, które nie dopuszczają bakteryj rozkładających błonnik do właściwej pożywki. Przez wyciąganie częściowe tych substancyj, osiągnięte przez gotowanie z ługiem sodowym lub wapnem, otrzymano produkta, które lepiej niż słoma surowa mają się nadawać jako pokarm dla bydła.

Oznaczenie błonnika — więc nieużytecznej dla człowieka części pokarmów roślinnych — jest ważnym zadaniem analizy „rodków spożywczych”.

Pracując metodą Henneberga, wygotowuje się kolejno substancje inkrustrujące zapo-
mocą ługu potasowego 1·25% i kwasu siarczanego 1·25%. To, co pozostaje, zawiera błonnik,

W ostatnich latach udało się osiągnąć poważne dowody, przemawiające za taką własną interpretacją, którą lat temu kilkadziesiąt stworzył w drodze myśli spekulatywnej genialny botanik Naegeli.

Badania nad podwójnym załamaniem światła we włóknach błonnikowych wykazały niewątpliwie, że włókna takie są zbudowane z jednostek krystalicznych, ale ściśle prawidłowo ułożonych. Jeśli drobne pręciki są ułożone w środowisku o innym współczynniku załamania w taki sposób, że osie podłużne pręcików leżą względem siebie równolegle, wtedy układ załamuje światło podwójnie, jeśli nawet pręciki same nie załamują podwójnie. Układ taki, zachowujący się jak kryształ jednoosiowy dodatni, zorientowany osią optyczną równoległą do osi pręcików, traci uważaną własność optyczną, polegającą na ułożeniu pręcików, jeśli nasiąknie płynem o załamaniu równym załamaniu pręcików. Jeżeli w takim wypadku pozostaje załamanie podwójne, w takim razie substancja pręcików sama przez się posiada zdolność załamania podwójnego.

Otóż włókna błonnikowe załamują światło podwójnie i zachowują się jak kryształy dodatnie. Jeśli włókno zatopić w płynie równym pod względem współczynnika załamania, wtedy włókno nie traci łamania światła podwójnego dodatniego, które jest zatem własnością istotną tworzywa pręcików. Jeśli zamienić włókno na nitrocelulozę, to załamanie podwójne dodatnie włókna błonnikowego zamieni się w ujemne, a za zmydleniem estru azotowego (nitrocelulozy) otrzymano ponownie włókna błonnikowe, wykazujące poprzednie własności kryształu dodatniego. I tak wynika, że włókno jest prawidłowo zbudowane z równoległe ułożonych pręcików i że pierwiastki tej struktury nie zmieniają swej postaci zewnętrznej, jeśli je nawet chemicznie zmieniają tak głęboko, jak przez nitrowanie (H. Ambronn).

Inny przykład zaczerpniemy z dziedziny badań nad barwieniem. Jeśli zabarwić włókno takim barwnikiem, który w stanie skryształizowanym jest pleochroiczny, czyli ma w kierunku różnych osi optycznych różne zabarwienie, wtedy włókno zabarwione ma często również własności pleochroizmu. Można to wykazać na włóknach, zabarwionych zapomocą roztworu jodu w jodku cynkowym na kolor ciemno-niebieski. Cienutkie kryształki jodowe są w świetle spolaryzowanym ciemno-niebieskie albo bezbarwne, zależnie od położenia płaszczyzny polaryzacji; podobnie zachowuje się także włókno, zabarwione w sposób powyższy. Nieinaczej to wytłumaczyć, jak przez równoległe, prawidłowe ułożenie i skierowanie kryształków (albo skupień o ułożeniu krystalicznym) na strukturze włókna. A zatem także włókno musi być również prawidłowo zbudowane*).

Wreszcie udało się wykazać w drodze analizy sieci przestrzennej przy pomocy odbicia (wzgl. uginania) promieni Roentgena, że włókna długie, delikatne i gładkie roślinne (włókna ramé z Boehmeria nivea, czyli konopi chińskich) są zbudowane z prawidłowo ułożonych pierwiastków krystalicznych. Nie możemy objaśnić tu szczegółowo metody Debye'a i Scherrera, wspomnianej już (str. 153); odsyłamy do rozpraw oryginalnych**).

Wyniki tych badań streścimy następująco: Cząstki zawiesin koloidowych, jak zawiesin wodnych złota, srebra, platyny, są w istocie drobnymi skupieniami krystalicznymi. Podobnie ma strukturę krystaliczną żel krzemionkowy; natomiast szkło

*) Prace H. Ambronna, przytoczone podług książki Zsigmondyego, Kolloidchemie, wyd. 3 (1920), str. 112 i 330.

**) Physikalische Zeitschrift, t. 17, str. 277 (1916); Göttinger Nachrichten (26 lipca 1918); szczególnie w artykule P. Scherrera, załączonym do książki Zsigmondyego, Kolloidchemie, 3 wyd. (1920), str. 387 i nast.

lub żelatyna są bezpostaciowe. Kiedy zastosowano podobne metody badania do włókien roślinnych, wtedy okazało się, że zarówno bawełna jak len, ranja, juta i drzewo są zbudowane z kryształków, ułożonych prawidłowo, symetrycznie dokoła osi włókna. Podobnie jest zbudowany jedwab; natomiast jedwab sztuczny składa się ze zlepku zupełnie nieprawidłowego odłamków krystalicznych celulozy.

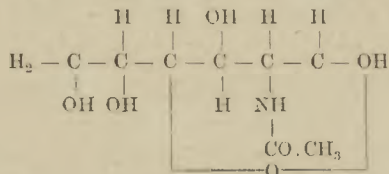
Wyobrażenie, że własności mechaniczne włókien rodzimych — zarówno roślinnych, jak zwierzęcych (więc włókienek tkanki łącznej, elastycznych, włosów, wełny, jedwabiu, bisiornu) — polegają na strukturze i że struktura taka jest przedzą cząsteczkową, można uważać za opartą na ścisłych podstawach.

J. Chityna.

Jest to substancja podporowa bardzo rozpowszechniona; w świecie roślinnym zastępuje celulozę w ściankach komórkowych wiele grzybów i bakterij, a w świecie zwierzęcym stanowi tworzywo skorup u stawonogich. Ażeby otrzymać chitynę, moczy się skorupy raków lub homarów w kwasie solnym rozcieńczonym, uwalniając je w ten sposób od inkrustującego chitynę węglanu wapniowego; gotuje się kilkakrotnie w 10% KOH; ponownie moczy się w kwasie solnym; wreszcie usuwa barwnik przez wyciąganie zapomocą acetonu. Otrzymuje się w ten sposób czystą chitynę, materiał pergaminowaty, bezbarwny, w postaci użytych skorup.

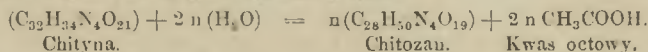
Chityna jest jeszcze bardziej odporna, niż błonnik. Nie rozkłada jej żaden ferment zwierzęcy ani roślinny, żadne zwierzę jej nie trawi. U jednego tylko drobnoustroju (*Bacillus chitinovorvus*) spostrzeżono zdolność rozpuszczania chityny. Dzięki tej niezmierniej odporności chityna przetrwała w skamieniałościach.

Gotowanie w steżonym kwasie solnym zamienia chitynę na glukozaminę i kwas octowy; na każdą cząsteczkę glukozaminy wypada cząsteczka kwasu octowego. Chityna jest zatem złożona z acetyloglukozaminy:



Acetyloglukozamina.

Energiiczne działanie wodorotlenku potasowego (w temperaturze 170°) zamienia chitynę na chitozan, substancję rozpuszczalną w rozcieńczonych kwasach, której sól chlorowodorowa krystalizuje się. Skład chitozanu odpowiada wzorowi ($\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_{19}$); na dwa azoty wypada tylko jeden kwas octowy. Przyjmuje się, że chitozan powstaje z chityny ($\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{21}$):

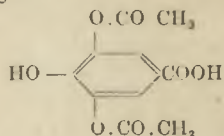


Dwuacetylo-chitozan jest prawdopodobnie jednostką, z której chityna składa się podobnie, jak skrobja z maltozy lub dwuamilozy.

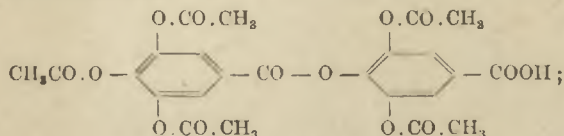
K. Pochodne cukrów.

Kilka słów poświęcimy związkom, złożonym z cukrów i ciał, należących do klas innych. Niejednokrotnie była mowa o glukozydach, jako o klasie związków, które pod działaniem rozcieńczonych kwasów rozpadają się na glukozę i inne ciała. W świecie roślinnym związki takie są bardzo rozpowszechnione: w owocach, korzeniach i w korze występują cukry związane

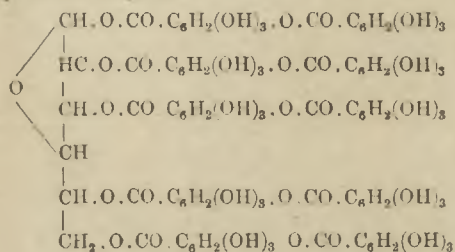
na dwuoctan kwasu galusowego:



otrzymał pięciooctan dwugalusowy:



przez zmydlenie reszt acetylowych sam kwas, a z chlorku tego kwasu (sam kwas, pozbawiony reszt acetylowych, jest przedstawicielem grupy ciał, które Fischer określa przez nazwę depsydów; należą do niej kwasy, znajdujące w porostach) i glukozy otrzymano — po zmydleniu grup acetylowych — ciała, których własności są bardzo zbliżone do własności taniny. Wzór taniny przedstawia się zatem następująco:

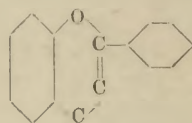


Tanina.

*

Szczególną klasę związków glukozydowych stanowią glukozydy flawonowe, zbadane przez Stanisława Kostaneckiego*), oraz barwniki kwiatowe, antocyjany, których istotę wyjaśnił Ryszard Willstaetter.

Żółte barwniki flawonowe są pochodniami wodorotlenowemi flawonu, czyli fenilobenzopyronu:



Flawon.

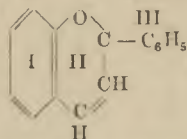
Do takich należy chryzyn, z pęczków topolowych, czyli dwuoksyflawon; luteolin z rezedy żółtej, czyli czwórooksyflawon. Drzewa barwierskie zawierają pochodne flawonowe jako glukozydy barwników odtlenionych.

Barwniki kwiatowe, czyli antocyjany, pozostają w bliskim pokrewieństwie chemicznem z glukozydami flawonowymi. Antocyjany tworzą liczny poczet barwników czerwonych, fioletowych i niebieskich, które barwią kwiaty, owoce, młode pędy i obumierające liście. O jednym z antocyjanów, mianowicie barwniku kapusty czerwonej, była już mowa w tej książce (por. str. 112—113). Zachowanie się tego wyciągu jest charakterystyczne dla antocyjanów. W roztworach mocniej kwaśnych ma barwę czerwoną, która w miarę obniżenia koncentracji jonów wodorowych przechodzi w fioletową i niebieską. Zabarwienie zielone i żółto-zielone, które pojawia się w roztworach raczej zasadowych, pochodzi od ciał innych, które barwią się w płynach zasadowych żółto; przez zmieszanie tej barwy z niebieską antocyjanu powstaje barwa zielona;

*) Znukomity chemik polski, profesor chemji organicznej w Bernie szwajcarskiem;

† w r 1910 na obczyźnie.

Antocyjany są glukozydami*), które rozkładają się na cukry i na składową barwną, czyli antocyjanidyn. Rola cukru może przypadać glukozie, jak w cyjaninie, barwniku bławatka i róży, albo galaktozie, jak w ideinie, antocjanie borówkowym, który zawiera tę samą część barwnikową, co cyjanin. Części barwnikowe antocyjanów wywodzą się z fenilo-benzopyrylonu:



Fenilo-benzopyrylon,

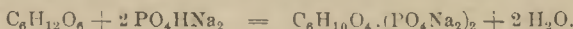
a mianowicie są pochodniami, zawierającymi wodorotleny fenolowe; często wywodzą się od floroglucynu, czyli 1.3.5-trójoksybenzolu.

Antocyjany są ciałami amfoterycznymi i dają sole zarówno z kwasami, jak i z zasadami. Sole, w których antocyjan ma rolę kwasu, są solami fenolowymi; natomiast zasadą staje się antocyjan na mocy czterowartościowości**) tlenu, zawartego w układzie II; tlen przyłącza jedną wartościowość kwasową, staje się czterowartościowy, a zarazem przesuwają się wiązania podwójne w układach pierścieniowych tak, że powstaje ugrupowanie chinonowe.

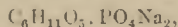
Odź sole antocyjanów z zasadami są niebieskie, zaś sole z kwasami są czerwone. Przy oddziaływaniach pośrednich istnieją fioletowe antocyjany wolne, czyli ciała, w których zobojętniają się wzajemnie wartościowości kwasowe i zasadowe — jak w aminokwasach.

Barwnik bławatka jest solą potasową, barwnik róży solą z kwasem roślinnym tegoż samego antocyjanu.

Jako związek ważny ze względu na przemianę cukru alkoholową i zwierzęcą wynieśmy ester fruktozodwufosforowy, który powstaje w roztworze cukru gronowego, fermentującym pod działaniem soku drożdżowego. Jeśli do takiego zacieru dodać fosforan sodowego, to fosforan zniknie, zamieniając się na ester cukrowodwufosforowy:



Ten związek fosforocukrowy uważano pierwotnie za pochodną dwuoksyacetonu albo aldehydu glicerynowego, przypisując mu wzór $C_3H_5O_2(PO_4Na_2)$. Ponieważ jednak udało się zamienić rzeczony ester dwufosforowy na ester jednofosforocukrowy:



przeto należy uważać za ścisły wzór: $C_6H_{10}O_4(PO_4Na_2)_2$. Ester fosforowy, powstający przy fermentacji glukozy, jest pochodną fruktozy.

O roli tej substancji w fermentacji alkoholowej będzie mowa w innym rozdziale.

L. Przemiany cukrów w ustrojach zwierzęcych.

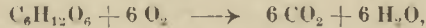
Odłożymy do jednego z dalszych rozdziałów sprawę przyswajania węgla przez rośliny zielone, który to proces, jako pierwsze źródło cukru, możnaby również omówić w związku z węglowodanami. Fermentacje cukrów w drobnoustrojach saprofitycznych również odłożymy, ażeby poprzednio zaznajomić czytelnika z istotą i prawami reakcyj zaczynowych. Przedstawimy narazie tylko krótki zarys przemian, którym ulegają węglowodany w ustroju zwierzęcym.

Cukier gronowy jest najprzedszymszym materjałem pędnym ustrojów zwierzęcych. Energia chemiczna przemian cukrowych, zdążających poprzez stadja pośrednie ku spaleniowi cukru na przetwory ostateczne, wodę i dwutlenek węglowy, przetwarza się w energję mechaniczną mięśniową,

*) Por. Annalen der Chemie, t. 408, str. 1 (1914).

**) Por. str. 55.

pracę wewnętrzną i ciepło wszystkich komórek, pracę chemiczną i wydzielniczą gruczołów. Spalenie zupełne 1 g cukru gronowego w kalorymetrze wyzwała 4.1 Kal., a ponieważ spalenie cukru w ustroju zwierzęcym odbywa się zupełnie tak samo, t. j. wedle równania



przeto ciepło chemiczne spalania cukru zwierzęcego wynosi również 4.1 Kal., czyli 677 Kal. na cząsteczkę gramową cukru gronowego.

Ponieważ w równaniu powyższem znika 6 cząsteczek gramowych tlenu, a powstaje także liczba cząsteczek gramowych dwutlenka węgłowego, przeto objętość gazowa nie ulega w tej reakcji zmianie. Poraz objętości dwutlenka węgłowego, która pozostaje przez objętość tlenu, która znika, nazywa się ilorazem oddechowym *). Poraz oddechowy wynosi 1, jeśli w ustroju spala się cukier: wynika to z powyższego równania.

Tkanki i komórki zwierzęce czerpią cukier ze swego środowiska płynnego, czyli ze środowiska wewnętrznego — (*milieu intérieur*) — ustroju. Krew zawiera cukier gronowy w najzupełniej stałym stężeniu, a żywienie oraz rozliczne urządzenia regulujące zapewniają stałą koncentrację tej przedniej substancji odżywej. Cukier gronowy przechodzi z krwi poprzez płyny śródtkankowe do komórek, które bądźto spalają, bądź też tworzą z cukru zapasy własne glikogenowe, wyrabiając sobie takim sposobem pewną niezależność od dopływu, konieczną na wypadek dostarczenia większego zapotrzebowania cukru w komórce.

Cukier dostaje się z dwu źródeł do krwi oraz do zasobów glikogenowych:

1. Pierwsze źródło stanowi cukier pokarmowy, wessany z jelita, a utworzony w jelicie z wielocukrów, albo też zaczerpnięty wprost z pokarmu. Tę część cukru określamy jako cukier pochodzenia egzogenicznego.

2. Druga część cukru — którą określimy jako cukier pochodzenia endogenicznego — powstaje w ustroju zwierzęcym z białka pokarmowego albo tkankowego.

Pokarm węglowodanu, niezbędny dla człowieka i zwierzęcia wyższego, składa się następujących części składowych:

1. Ze skrobi i oraz ciał pokrewnych, jak dekstryny, oraz inulinu.
2. Z glikogenu, zawartego w spożytych tkankach zwierzęcych.
3. Z cukru trzcinowego, używanego jako środek słodzący.
4. Z cukru gronowego, zawartego w owocach i sokach owocowych, fruktozy z innych owoców, mieszaniny obydwu, zawartej w miodzie, maltozy, zawartej w piwach i przetworach słodowych.
5. Z cukru mlecznego, laktozy, zawartego w mleku.

Wymienione części składowe ulegają w przemianę trawiennej następującym zmianom:

a) W jamie ustnej roślinożernych i wszystkożernych rozpoczyna się trawienie skrobi. Pod działaniem ptyaliny, czyli djastazy ślinowej, powstają dekstryny i maltoza. Ponieważ djastaza ślinowa działa wobec reakcji obojętnej a niszczyje przy oddziaływaniu kwaśnym, przeto rozkład skrobi ustaje z chwilą, kiedy miazga pokarmowa przemiesza się z kwaśnym sokiem żołądkowym. W żołądku brak czynników swoistych, rozkładających cukry; nieswoiście działa na wielocukry kwas solny, ale pozatem odbywa się dalsze trawienie ślinowe w warstwach wewnętrznych miazgi, które nie weszły jeszcze w styczność z wydzieloną żołądkową.

*) Nazywa się ją także „współczynnikiem oddechowym“, nie uważam jednakże tego określenia za trafne.

b) Właściwe trawienie węglowodanów odbywa się w dwunastnicy oraz w jelicie cieńkim. Sok trzustkowy zawiera djastazę, która trawi energicznie zarówno skrobię jak i glikogen, zamieniając je w maltozę. Rozkład ten odbywa się przy oddziaływaniu słabo zasadowem.

c) W jelicie odbywa się zarazem rozszczepienie dwucukrów. Maltaza rozkłada maltozę na glukozę, sacharaza czyli inwertaza zamienia cukier trzciniowy w glukozę i lewulozę, laktaza jelitowa przetwarza laktozę na glukozę i galaktozę.

W nabłonku jelitowym ulegają wessaniu wyłącznie cukry proste — glukoza, lewuloza, galaktoza: — z dwucukrów wyłącznie maltoza. Zarówno cukier trzciniowy jak i laktoza — przednie cukry odżywcze — nie wchłaniają się w jelicie, ani też nie zużytkowują się w tkankach, jeśli je wprowadzić drogą pozajelitową (podskórnie lub dożylnie); dopiero rozłożenie przez zczyny jelitowe czyni cukier trzciniowy i mleczny użytecznymi dla ustroju zwierzęcego.

Z nabłonka jelitowego przenikają cukry proste i maltoza do krwi żyły wrotnej, omijając zupełnie drogę naczyń chłonnych. We krwi maltoza ulega rozkładowi na glukozę, gdyż krew zawiera maltazę, podobnie jak i djastaza.

O dalszych kolejach galaktozy niewiele wiadomo i nie umiemy zdać sobie sprawy, dlaczego ustrój macierzyński wyrabia na pokarm dla potomstwa właśnie ten cukier, który powstaje w gruczole sutkowym niewątpliwie z cukru gronowego. Być może, że użyteczność galaktozy dla ustroju żywo rosnącego pozostaje w związku ze wzrostem tkanki nerwowej, w której skład wchodzi galaktocydy sfingozynowo-cerebronowe.

Glukoza i fruktoza, które wobec zasadowego oddziaływania płynów ustrojowych należy uważać za ciała nawzajem wymienne, płyną z krwią żyły wrotnej do wątroby i tam przetwarzają się w **glikogen**. Jednocześnie spala się pewna część (kilka odsetek) cukru, dostarczając prawdopodobnie energii potrzebnej na pokrycie pracy wewnętrznej komórek wątrobowych; praca ta polega na zagęszczeniu cukrów i wyrobieniu glikogenu.

Wątroba może zamagazynować wielkie ilości glikogenu; u psów żywnych obficie cukrami znaleziono w wątrobie glikogen w ilości, wynoszącej do 20% wagi tkanki. Jeśli cukier wessany powstaje w jelicie z wielocukrów, to wyrobienie glikogenu w wątrobie może dotrzymać kroku wchłonięciu; cukier pochłonięty nie przekracza wtedy wątroby i nie przechodzi do ogólnego krwiobiegu. W takich warunkach — normalnych — spożycie nawet wielkich ilości cukrów nie wpływa na stężenie cukru gronowego w krwi krążącej.

Zapasy glikogenowe, złożone w wątrobie, stanowią zbiornik rozdzielczy, z którego uzupełnia się stan cukru w krwi krążącej. Krew tętnicza zawiera u człowieka okrągło $\frac{1}{1000}$ cukru gronowego, a zawartość ta waha się w bardzo ciasnych granicach.

Jeśli tkanki zaczerpną cukru z krwi krążącej, a wskutek tego opadnie poziom stężenia cukru we krwi, to niedobór wyrówna się natychmiast z zapasów glikogenu wątrobowych. Jeśli krew krążąca zaczerpnie cukru z tkanek, np. z nabłonka jelitowego, wtedy miejscowe (ograniczone do żyły wrotnej) przecukrzenie krwi (hyperglukemja) przeminie podczas przepływu przez wątrobę, która odbierze nadmiar cukru, ażeby zamienić go na glikogen.

Taka regulacja stężenia cukrowego we krwi polega na mechanizmie bardzo złożonym. Zdaje się, że nadwyżka stężenia ponad wartość normalną stanowi dla wątroby bodziec właściwy, wywołujący zamagazynowanie glikogenu; natomiast niedocukrzenie krwi (hypoglukemja) jest bodźcem, wywołującym wydzielenie glikogenu lub cukru z komórki wątrobo-

wej. Ponadto jednak przypada w tym mechanizmie doniosły udział wydzielinom gruczołów wkrewnych. Wstrzyknięcie podskórne adrenaliny*), wydzieliny rdzenia nadnerczowego, wywołuje ruszenie zapasów glikogenowych i przecukrzenie krwi; urażenie dna czwartej komory mózgowej (*piqure diabetique* Claude Bernarda) działa podobnie: podrażnienie przenosi się wtedy przez nerw współczulny (trzewny) do nadnerczy, które odpowiada na nie przez wzmożone wydzielenie adrenaliny i wywołują przecukrzenie krwi.

Trzustka jest drugim narządem, od którego zależy stan cukru w krwi krążącej. Wycięcie trzustki pociąga za sobą zupełną likwidację zasobów glikogenowych w wątrobie i przecukrzenie krwi. Obecność trzustki w ustroju jest warunkiem funkcji regulującej wątroby.

Przecukrzenie krwi pociąga za sobą cukromocz (glukozurję); cukromocz jest zatem skutkiem wtórnym zaburzeń, którym ulega regulacja stężenia cukru we krwi. Nabłonek kanalików nerkowych jest tak urządzony, że z przesączu bezbiałkowego, odsączonego w kłębuszkach Malpigjusza, wchłania powrotnie roztwór o składzie normalnego osocza**), a zatem roztwór, zawierający 1⁰/₁₀₀ cukru; nadmiar cukru w płynie, odsączonym z krwi przecukrzonej, splywa z moczem do kanalików prostych i wydala się. Mocz zawiera wtedy cukier gronowy. Cukromocz występuje u jednostek zdrowych, jeśli po spożyciu wielkich ilości cukru gronowego lub owocowego wątroba nie zdoła podjąć swym zadaniom i nie zatrzyma całego cukru wessanego; nastąpi wtedy przecukrzenie krwi i cukromocz żywnościowy wskutek przekroczenia zdolności przyswajania. U ludzi chorych na cukrzycę (*diabetes mellitus*), u zwierząt pozbawionych eksperymentalnie trzustki, poddanych ukłuciu cukrzycowemu u albo poddanych działaniu adrenaliny, również występuje cukromocz; zdolność przyswajania jest u nich obniżona, i w miarę nasilenia zaburzeń wystąpi cukromocz *ex saccharo, ex amylo*, wreszcie — o czem będzie mowa poniżej — *ex albumine*.

Istnieją jednak wypadki, w których pojawia się cukromocz nieskojarzony z przecukrzeniem krwi, lecz przeciwnie, z niedocukrzeniem. Glukozyd floretynowy, floryzyna***), obniża w nabłonku kanalików krętych nerkowych zdolność wchłaniania powrotnego glukozy w stężeniu właściwym. Wskutek tego cukier uchodzi z moczem, aczkolwiek krew nie jest przecukrzona. Stan cukru we krwi dopełnia się wówczas z zasobów glikogenowych, ale napróżno: skutkiem ciągłej utraty cukru wyczerpują się zapasy węglowodanowe, o ile ich nie doprowadzić z zewnątrz.

Zapasy drugorzędowe glikogenu, złożone w mięśniach, gruczołach, leukocytach, jajach i innych tkankach, są przeznaczone na zużycie miejscowe; zapasy te uzupełniają się wciąż z głównego zbiornika rozdzielczego, wątroby, a za pośrednictwem cukru krwi. Glikogen może stanowić około 1⁰/₁₀₀ ciężaru mięśni, a wyczerpuje się podczas pracy. Jeśli ustrój cierpi na brak węglowodanów użytecznych, wtedy narządy wymieniają swoje zapasy glikogenowe między sobą; wątroba oddaje swój glikogen mięśniom, a najdłużej rozporządza glikogenem serce, jako *ultimum moriens*.

W taki sposób utrzymuje się w ustroju normalnym równowaga pomiędzy względnie stałymi układami zapasowymi, złożonymi w miejscach samego zużycia, płynem krążącym o ściśle stałym stężeniu cukrowym, a wahają-

*) Por. str. 205.

**) Bez białka.

***) Z kory i korzeni jabłoni i t. p.

cymi się zasobami w głównym zbiorniku rozdzielczym komórek wątrobowych. Dostawca cukru zewnętrzny zasila bezpośrednio tylko ten zbiornik główny.

Cukier endogeniczny*) powstaje w ustroju zwierzęcym z białka. Dowody na to twierdzenie są zaczerpnięte głównie z doświadczeń nad przemianą patologiczną; jeden z takich dowodów przytoczono już w tej książce (por. str. 25). W eksperymentach, w których podawano białko lub poszczególne aminokwasy psom zatrutym floryzyną — eksperymenta takie przeprowadzili głównie G. Lusk w Chicago oraz jego szkoła — umiano nawet stwierdzić, które aminokwasy zamieniają się na cukier gronowy i jak wiele cukru może powstać z jednostki wagowej białka. Jeśli zwierzę jest tak ciężko zatrute floryzyną, że traci z moczem całość cukru, którą mu podać podskórnie lub dożylnie, wtedy można przypuszczać, że utraci również całość cukru, utworzonego w ustroju. Jeśli karminowano wyłącznie białkiem, albo pozostawiono zwierzę w stanie głodnym, wtedy stosunek cukru, wydzielonego z moczem, do wydzielonego jednocześnie azotu zbliża się w miarę ciężkości zatrucia do wartości:

$$\frac{D(\text{extrosa})}{N(\text{itrogenium})} = 38.$$

Ponieważ azot wydzielony jest miarą białka przetworzonego (nie mówimy „białka spalonego“, lecz wyraźnie przetworzonego), przeto stosunek $\frac{D}{N}$ pozwala obliczyć,

wiele — co najwyżej — cukru powstanie z grama białka przetworzonego. Jeśli na gram azotu wypada 3·8 g cukru, tedy taka sama ilość cukru powstaje z 6·25 g białka; a zatem 60% wagi białka zamieni się na cukier.

W podobnych eksperymentach stwierdzono, że cukier powstaje z glikokolu, alaniny, lizyny, kwasu asparaginowego oraz glutaminowego; nie powstaje zaś zupełnie z leucyny ani z aminokwasów aromatycznych.

Wyrobienia cukru z białka, stwierdzonego w stanach chorobliwych i sztucznych, nie uważamy za właściwość chorobliwą, lecz za sprawę chemiczną normalną ustroju zwierzęcego; szczególnym czynnikiem w uważanych stanach patologicznych jest tylko to, że cukier ujawnia się jako taki; natomiast w stanie normalnym wchodzi w koleje przemian, w których niepodobna go odróżnić od cukru, pochodzącego z innych źródeł. Po spożyciu białka zjawia się wcześniej w moczu azot — jako mocznik — zanim w gazach wydechowych wydalą się ilości węgla i wodoru, zawarte w białku; również i kalorymetrja zwierzęca nie wykazuje, ażeby z odszczepieniem azotu odbywało się współcześnie a nierozdzielnie spalanie szkieletu węglowodorowego cząsteczki białkowej. Z całokształtu tych doświadczeń wnosiśmy, że aminokwasy cukrotwórcze, zawarte w białku spożytym,

*) Określamy przez tę nazwę tylko pochodzenie części cukru, a bynajmniej nie zaznaczamy przez to istnienia jakiegokolwiek różnicy jakościowej. Rozróżnienie części cukru endogenicznej i egzogenicznej ma na celu tylko ułożenie bilansu przemiany węglowodanowej.

**) W ostatnim czasie stwierdzono, że te aminokwasy, które uważamy na podstawie przytoczonych doświadczeń za substancje macierzyste cukru, wywołują przecukrzenie krwi u królika, jeśli je wstrzyknąć podskórnie; wywnioskowano stąd, że działają podobnie jak adrenalina, czyli jak bodźce ruszające zapasy cukrowe, a nie jako ciała macierzyste, z których cukier powstaje. Por. L. Polak, Medizinische Klinik, t. XVII, str. 183 (1921) i uwaga dyskusyjna Parnasa, tamże. Później sprawdzili Parnas i Wagner, eksperymentując na jednostce patologicznej, u której wskutek braku zdolności magazynowania glikogenu i przetwarzania białka własnego na cukier brakowało w stanie czystości zupełnie cukru we krwi, że zawartość cukru we krwi dochodziła na czas krótki do wartości niemal normalnych ($\approx 0.09\%$), jeśli podano pokarm białkowy — mięso, erepton lub klej — albo aminokwasy, jak alaninę lub kwas glutaminowy; zawartość cukru w krwi tej jednostki nie oddziaływała na wstrzyknięcie adrenaliny.

zamieniają się w cukier, o ile nie są przeznaczone na cele odbudowy białka tkankowego albo wyrobienia innych ciał użytecznych dla ustroju. Cukier zużywa się na sprawy mięśniowe, gruczołowe i t. p.; w taki sposób białko staje się pośrednio substancją macierzystą cukru gronowego, materiałem pędym ustroju zwierzęcego.

Aczkolwiek starano się niejednokrotnie uzasadnić twierdzenie, że cukier powstaje w ustroju zwierzęcym również i z tłuszczów, to jednak brak dotąd dowodów na takie twierdzenie, a raczej wszystko, co w tej sprawie wiadomo, przemawia przeciw niemu. Twierdzimy raczej stanowczo, że ustrojowi zwierzęcemu brak zdolności przerobienia kwasów tłuszczowych na cukier. Natomiast nasiona roślinne tłuste, jak pestki ogórkowe lub dyniowe, wyrabiają podczas kiełkowania węglowodany — błonnik — z tłuszczów, zużywając na to tlen: reakcji tej odpowiada bardzo niski iloraz oddechowy.

Przemiana cukru gronowego, czyli zużycie cukru w tkankach, odbywa się trzema głównymi szlakami:

1. Cukier spala się w tkankach, dając jako przetwory ostateczne dwutlenek węgla i wodę, oraz dostarczając energii użytecznej i ciepła. Znany nawet szczegół przemian pośrednich chemicznych oraz ich charakter energetyczny w tkance mięśniowej. Ażeby nie powtarzać w tem miejscu rzeczy już powiedzianych, które będą zresztą jeszcze obszerniej traktowane, odsyłamy czytelnika do rozdziału wstępnego tej książki (por. str. 25—27). Zaznaczamy ponadto, że cukier stanowi najprzedniejszy materiał pędny maszyny mięśniowej. Ustrój zaopatrzony w cukier, pracuje wyłącznie kosztem cukru, nie zużywając na pracę mięśniową ani trochę więcej białka, aniżeli w stanie spoczynku. Jeśli nie otrzymuje cukru, ale żywi się białkiem, wtedy ustrój pracuje kosztem cukru, który pośrednio powstaje z białka. Jeśli zaś nie otrzymuje ani cukru ani białka, wtedy może pracować kosztem tłuszczu samego, ale pracuje wtedy z wydajnością o wiele mniejszą, aniżeli wtedy, jeśli jest pędzony cukrem (Krogh i Lindhard).

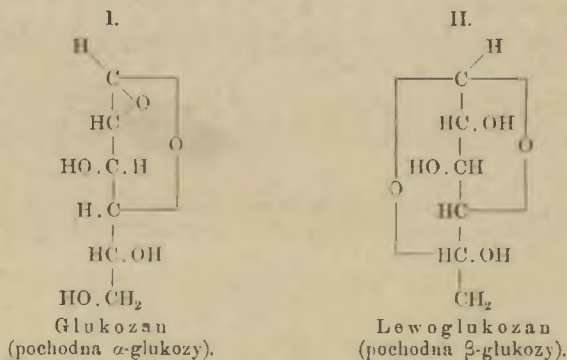
2. Część cukru spożytego i wessanego, która nie zużywa się doraźnie na pracę mięśniową, zamienia się w **tłuszcz**. O istocie chemicznej tej przemiany będzie mowa w rozdziale, poświęconym kwasom tłuszczowym. Na podstawie doświadczeń w tuczeniu bydła wiadomo, że ze 100 kg spożytej skrobki powstaje 25 kg tłuszczu, jeśli zwierzę pozostaje w zupełnym spokoju i otrzymuje nadmiar żywności. Podczas gdy ilość glikogenu, którą ustrój może zamagazynować, jest ograniczona — wynosi np. dla człowieka dorosłego co najwyżej kilkaset gramów — to ilość tłuszczów w ciele zwierzęcym jest niemal nieograniczona. Glikogen stanowi zasoby pierwszego pogotowia; tłuszcze stanowią rezerwę obfitszą i treściwszą, ale trudniej użytkowywaną. W pierwszych godzinach głodu ustrój zużywa glikogen wątrobowy; w następnych dniach i tygodniach tłuszcze; dopiero po wyczerpaniu tłuszczów obraca się białka tkankowe na materiał pędny.

3. Pewna część cukru przetwarza się w ciała potrzebne na cele odbudowy tkankowej, albo na inne substancje użyteczne. W skład niektórych lipidów wchodzi galaktoza, w skład kwasów nukleinowych wchodzi d-ryboza oraz nieokreślona bliżej heksoza; mucyny zawierają glukozaminę; różnorodne ciała wydalają się jako glukurozydy; gruczoł mleczny przetwarza wielkie ilości cukru gronowego w galaktozę, oraz wydziela laktozę. Być może, że część cukru bierze udział w przebudowie aminokwasów i dostarcza szkieletów węglowych dla nowych cząsteczek, których grupa azotowa pochodzi z innych, rozłożonych aminokwasów.

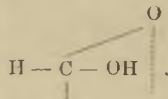
Tyle narazie, ażeby uwydatnić znaczenie fizjologiczne cukru i wskazać szlaki, na których porusza się jego przemiana zwierzęca. Powróćmy do tych samych spraw w dalszym ciągu książki; będą wtedy obszerniej traktowane.

Domówienie.

Badania Amé Picteta*) nad szczególnymi bezwodnikami cukrowymi dopełniły szczęśliwie teorię cukrów. Pictet zbadał lewoglukozań, substancję skryształizowaną, która powstaje ze skrobi lub błonnika pod niskim ciśnieniem a wysokiej temperaturze, oraz glukozań, powstający w temperaturze 150° z glukozy i również destylujący się w próżni. Okazało się, że lewoglukozań jest pochodną β-glukozy, gdyż z chlorkiem acetylowym daje β-acetochloroglukozę, z której można otrzymać czysty metyloglukozyd β; zaś glukozań jest pochodną α-glukozy, gdyż daje się zamienić w metyloglukozyd α. Lewoglukozań $C_6H_{10}O_5$ nie zawiera grupy alkoholowej pierwszorzędowej, gdyż utlenienie nie daje ani aldehydu, ani kwasu; Pictet przypisuje mu zatem budowę taką, w której wodorotlen grupy (1) jest ubezwodniony z wodorotlenem grupy (6); wiązanie takie, skoro raz utworzone, jest względnie mocne. Glukozań ($C_6H_{10}O_5$) zachowuje się podobnie, jak etylenotlenek; a ponieważ można go zamienić w (1) metyloglukozę, przeto Pictet przypisuje mu budowę bezwodnika glukozy, w którym ubezwodniły się wodorotleny grup (1) i (2). Wiązanie etylenotlenkowe**) jest tu bardzo nietrwałe i bynajmniej nie powstaje w temperaturach niskich i w roztworach wodnych. Dla obydwu glukozańów mamy zatem wzory:



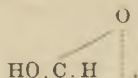
Pictet wysnuwa z przynależności glukozańów do α-glukozy wniosek, dotyczący konfiguracji grupy (1), spojonej w α-glukozie z grupą (4) przez wiązanie γ-tlenkowe. Jeśli w pochodnej α-glukozy ubezwodnienie nastąpiło pomiędzy wodorotlenami grupy (1) i (2), w takim razie wodorotleny tych grup muszą ze sobą sąsiadować, a Pictet wnioskuje stąd, że grupa (1) musi mieć w glukozie α konfigurację:



*) Amé Pictet (z Cramerem i Castanen), *Helvetica chimica acta*, tom 3 (1920), str. 640-652.

**) Por. uwagę **) na stronie 274.

Dla β -glukozy pozostaje tedy konfiguracja przeciwna:



Wniosek ten, aczkolwiek niezupełnie ścisły, daje jednak pewien punkt oparcia dla wyboru konfiguracji grupy (1) w izomerach glukozy i glukozydach. Stąd wynika wybór wzorów, podanych na str. 279 i 281; dotąd przyjmowano konfiguracje przeciwnie.

Piśmiennictwo.

O chemji cukrów traktują obszernie następujące dzieła specjalne:

1. E. Lippman, *Die Chemie der Zuckerarten*, 2 tomy, 3 wyd., Brunświk 1909.

2. L. Maquenne, *Les sucres et principaux dérivés*. Paryż 1899.

3. B. Tollens, *Kurzes Lehrbuch der Kohlehydrate*, 2 tomy, 2 wyd., 1898.

Dla orientacji nawet weale dokładnej wystarczą obszerniejsze podręczniki chemji organicznej, szczególnie V. Meyer i P. Jacobson, tom I, 2 wyd. (1909), oraz Anschütz-Richter, *Organische Chemie*, tom I. Szczegóły także w: *Biochemisches Handlexikon*, tom II, 1911.

Badania E. Fischera z lat 1884—1908 są zebrane w książce p. t.:

4. *Untersuchungen über Kohlehydrate und Fermente*, Berlin 1909; książka zawiera również piękne odczyty o stereochemji cukrów.

5. Polecam szczególnie książkę Armstronga p. t.: *The simple carbohydrates and glucosides*, 2 wyd. Londyn (1912). To samo po niemiecku. Berlin (1912).

O glikogenie: Oprócz przytoczonych dzieł Cl. Bernarda:

6. E. F. W. Pflüger, *Das Glykogen*, 2 wyd. Bonn 1905.

Inne wielocukry: Oprócz przytoczonych pod 1, 2, 3 dzieł obszernych:

7. H. Pringsheim, *Die Polysaccharide*. Berlin 1919.

O cukrach w świecie roślinnym:

8. F. Czapek, *Biochemie der Pflanzen* (2 wyd., tom I, 1913), oraz

9. H. Euler, *Ergebnisse der Pflanzenchemie*, tom I (1907).

O przemianie zwierzęcej cukrów:

10. Ivar Bang, *Der Blutzucker* (1913).

11. Graham Lusk, *The science of nutrition* (3 wyd., 1917), także po niemiecku p. t.: *Ernährung und Stoffwechsel*.

12. Graham Lusk, *Ergebnisse der Physiologie*, 1912.

13. C. v. Noorden, *Die Zuckerkrankheit*, 7 wyd., 1917.

14. L. Lichtwitz, *Klinische Chemie*, 1918.

O fermentacji alkoholowej:

15. H. Euler i Lindner, *Die alkoholische Gärung*. Lipsk 1916.

16. A. Harden, *Alcoholic fermentation*, 2 wyd., 1914.

ROZDZIAŁ V.

A. Kwasy nukleinowe.

Kwasy nukleinowe są składnikami charakterystycznymi jąder komórkowych; poza tym znajdują się niewątpliwie także w protoplazmie. Są to ciała kwaśne, złożone z kwasu fosforowego, węglowodanu oraz zasad, należących do grupy purynowej i pyrimidynowej. Kwasy nukleinowe znajdują się w komórkach w stanie luźnego związku, tworząc jakby sole z zasadami białkowymi, więc z protaminami, histonami albo innymi białkami; związki te określano przez nazwę nukleoproteidów. W sprawie odrębności nukleoproteidów przyłączymy się do stanowiska, które zajął W. Jones*) w świetnej monografii o kwasach nukleinowych: stanowisko radykalne, ale jasne i wprowadzające pożądany oddawna ład w materiał tej dziedziny.

„Wczesny rozwój niemal każdego przedmiotu naukowego odbywa się wśród warunków, wśród których trudno odróżnić rzeczy ważne od ubocznych, a niestety każde nieporozumienie, wywołane przez taki stan rzeczy, wszecpieja się w słownictwo przedmiotu i przenosi się samorzutnie.“

„Kwasy nukleinowe odkryto w czasie, gdy chemja związków białkowych była bardzo niejasną i kiedy wszystko, czego wytłumaczyć nie umiano, odnoszono do białka, jako do tajemniczego czynnika wszelkiej złożoności fizjologicznej. Częsteczkę białkową wyobrażano sobie jako skojarzoną z grupą cukrową, ciemne barwniki ciała wywodzono od białka krwi, kwas moczowy uważano za przetwórcę bezpośredni przemiany białkowej, cóż tedy dziwnego, że bogate w azot kwasy nukleinowe kojarzono ze wspólnym źródłem związków azotowych? Ale białka i kwasy nukleinowe możnaby było nader łatwo rozdzielić, gdyby nie to, że przedmiot powikłał się skutkiem przypisywania t. zw. „nukleoproteidom“ własności wywoływania we krwi skrzepów śródnaczyniowych. To niefortunne skojarzenie przyczynowe rzeczy, które nic ze sobą nie mają spólnego, wywołało wiele publikacyj w swoim czasie cenionych i po dziś dzień uznawanych przez niektórych uczonych. Ścisłejsze pojęcie nukleinów, pochodzące od Mieschera, rozszerzono później w pojęcie „nukleoproteidów“; „nukleoproteidy“ klasyfikowano na podstawie blahych różnic, człony tego podziału pomieszano w sposób chaotyczny: dopiero Kossel przyszedł z odsieczą „kwasom nukleinowym“, w których rozpoznał składnik istotny czyli grupę prostetyczną wszelkich „nukleinów“ i „nukleoproteidów“.

Odkrycie kwasów nukleinowych jest zasługą Fryderyka Mieschera i dziełem tak pięknem, że można je wręcz porównać z pracami Cl. Bernarda nad glikogenem. Pracę Mieschera podjął później Albrecht Kossel; temu uczonemu oraz Ph. Levene'owi zawdzięczamy wyjaśnienie budowy kwasów nukleinowych. Prace E. Fischera wyjaśniły budowę składników zasadowych, to jest zasad purynowych i pyrimidynowych.

*) Walter Jones, The nucleic acids. (Monographs of Biochemistry.) Londyn 1914.

F. Miescher rozpoczął w r. 1868 badania nad komórkami ropnymi (leukocytami), które wyciągał z opatrunków chirurgicznych przy pomocy rozcieńczonego roztworu Na_2SO_4 i izolował przez osadzenie nierozpuszczalnych ciałek. Leukocyty trzymają się w tych warunkach; Miescher poddawał je trawieniu pepsynowemu, które rozpuściło białko protoplazmy, natomiast odporne na strawienie jądro komórkowe pozostało jako szary, nierozpuszczalny proszek. Ale jądra rozpuszczały się w rozcieńczonym węglanie sodowym, a z tego roztworu strącono po zakwaszeniu osad, który zawierał fosfor i dawał odczyn białkowy. Miescher nazwał ten związek nukleinem; było to pierwsze ciało z klasy związków, które można otrzymać ogólnie z jąder komórkowych zwierzęcych i roślinnych, np. z komórek drożdżowych, lub krwinek ptasich. Nukleiny są kwasami nierozpuszczalnymi; dają rozpuszczalne sole sodowe, wykazują odczyn barwne białkowe i zawierają fosfor. Od białka różnią się odpornością na działanie soku żołądkowego.

Miescher przeniósł się wkrótce po ukończeniu pracy nad leukocytami do Bazylei i tam zainteresował się żywo życiem i przemianą materji łososia; Bazylea była jednym z głównych miejsc połowu tej ryby w Renie. Łososie żyją i żerują w morzu, ale składają ikrę w rzekach górskich: w tym celu wędrują w górę rzek, przebywają wodospady, aż dopiero w czystych potokach górskich odbywa się tarcie. Wędrówka w Renie zaczyna się w maju, tarcie odbywa się we wrześniu; następnie ryba powraca do morza, w których żeruje i spędza zimę.

Miescher potwierdził przypuszczenie, że łososie obywają się w ciągu półrocznej podróży rzecznej bez żeru: w przewodach pokarmowych ryby idącej w górę Renu i wracającej nie znaleziono miazgi pokarmowej, a soki trawienne były nieczynne. Ale w ciągu wędrówki ubywa wiele tkanki mięśniowej, natomiast narządy płciowe produkują wielkie masy jaj i nasienia (łosos składa około 10000 jaj): jaja i plemniki nie mogą tedy powstać z niczego innego, jak tylko z białek mięśniowych.

Nasienie czyli mleczko łososia składa się z bardzo gęstej zawiesiny plemników.

Plemniki składają się z głowy, ogona i części środkowej; głowa stanowi przeważającą część masy plemnikowej. Ogonek i część środkową można rozpuścić w kwasie octowym i otrzymać same głowy, jako nierozpuszczalną ziarnistą masę. Materiał głów plemnikowych, jako przekształcone jądro komórkowe, nadawał się znakomicie do badań chemicznych nad jądrem: a Miescher rozporządzał w Bazylei tym materiałem w wielkiej ilości. Miescher znalazł tedy, że głowy plemników są zbudowane niemal wyłącznie z jednostki chemicznej, a mianowicie ze soli zasady protaminowej*) z kwasem nukleinowym (1874). To doniosłe odkrycie zaznaczyło jasno rolę kwasu nukleinowego, który w tym wypadku nie ma ściślejszego związku z białkiem. Pracę Mieschera sprawdzono niejednokrotnie i nie znaleziono w niej najmniejszej nieścisłości.

Również i zapoczątkowanie dalszych postępów w tej dziedzinie zawdzięczamy Miescherowi, który wykrył w pewnej próbce protaminy odczyn, uważany dziś za odczyn gwaninowy: próbka ta odparowana z kwasem azotowym daje żółtą pozostałość, a pozostałość barwi się czerwono, jeśli ją zwilżyć ługiem sodowym. Picard podjął się z polecenia Mieschera zbadania mleczka łososiowego na zawartość zasady aloksurowej; oczyściwszy poprzednio materiał przez wyciąganie rozcieńczonym kwasem solnym otrzymał po wygotowaniu moenym

*) Por. str. 255.

kwasem wyciąg, w którym znalazł sporą ilość gwaniny i hypoksantyny. Picard nie zrozumiał związku tych zasad z kwasami nukleinowymi i sądził, że pochodzą z białka nukleinowego, aczkolwiek materiał badany wcale nie zawierał białka.

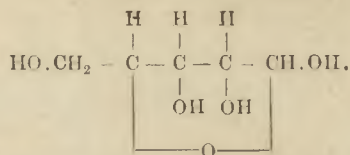
Dopiero Kossel poznał, że „zasady aloksurowe“ *) powstają zawsze z hydrolizy ciał nukleinowych i że wchodzi w skład kwasów nukleinowych, a bynajmniej nie białka. Znalazł w kwasie nukleinowym hypoksantynę (1879), (która jest wtórnym, pracownianym przetworem rozkładu adeniny); później odkrył gwaninę (1882) i adeninę (1886). Odkrycie to umożliwiło charakterystykę chemiczną kwasów nukleinowych, rozróżnienie od białka i innych pochodnych białkowych kwaśnych, a zawierających fosfor. Umożliwiło analizę kwasów nukleinowych w tkankach na podstawie oznaczenia zasad purynowych, bez rozdzielania jądra od protoplazmy i bez izolowania substancji samych. Odkrycie Kossela naprowadziło na stwierdzenie zależności chemicznej kwasu moczowego, wydalonego w moczu, od rozkładu jąder komórkowych.

Kossel i Neumann pokazali później (1854), w jaki sposób można sporządzić kwas nukleinowy z bogatej w jądra grasicy, Altman (1889) podał sposób otrzymywania z drożdży innego podobnego kwasu; wreszcie Neumann (1899) nauczył sporządzać kwas nukleinowy z wszelkiego materiału zwierzęcego; odkąd uniano otrzymywać materiał kwasów nukleinowych czysty, wolny od białka, odtąd chemja i fizjologja tych ciał rozwinęła się prostolinijnie i dziś można rzec, że należą one do najlepiej znanych składników ustroju.

Kwasy nukleinowe określimy zatem jako kwaśne składniki jądra komórkowego, dające na skutek rozkładu hydrolitycznego kwas fosforowy i zasady purynowe. Wiadomości nasze o tych ciałach polegają głównie na badaniach, przeprowadzonych nad dwoma kwasami nukleinowymi: nad kwasem z drożdży i kwasem z grasicy. Te dwa kwasy są z pewnością najlepiej znanymi przedstawicielami dwóch różnych grup kwasów nukleinowych: jedną można nazwać roślinną, drugą zwierzęcą. Ale niemal całokształt faktów ustalonych przemawia za tem, że kwas nukleinowy drożdżowy jest identyczny z wszelkimi kwasami nukleinowymi roślinnymi, a podobnie kwas nukleinowy grasicowy jest tą samą substancją, co kwasy nukleinowe z trzustki, śledziony, płemników i jąder krwinek ptasich. Kwas nukleinowy, otrzymany z kielków pszennych, ma ten sam skład, co kwas drożdżowy (Osborne i Harris); obydwą różnią się składem od kwasu grasicowego. Za tożsamością kwasu grasicowego, trzustkowego i śledzionowego przemawia zupełna identyczność w zachowaniu optycznym (Jones). Co najważniejsza, kwasy roślinne dają inne przetwory rozkładu hydrolitycznego niż kwasy zwierzęce, a mianowicie z kwasu roślinnego otrzymuje się: kwas fosforowy, gwaninę, adeninę, cytozynę, tyminę, kwas lewulinowy (pochodzący z rozkładu heksozy). A zatem obydwą kwasy różnią się w swoich składnikach: w kwasie roślinnym jest zawarta pentoza i uracyl, natomiast w zwierzęcym heksoza i tymina; inne składniki są wspólne. Zajmiemy się zatem odrębnie obydwoma kwasami oraz ich częściami składowymi.

Z tych substancji, które powstają wskutek hydrolizy kwasu nukleinowego drożdżowego, znamy składnik mineralny, mianowicie kwas fosforowy oraz węglowodan D-rybozę, któremu przypisuje się wzór:

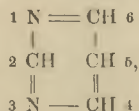
*) Te ciała, które dziś określamy jako purynowe, nazywano dawniej „zasadami aloksurowymi“ albo „ksantynowymi“.



D-ryboza

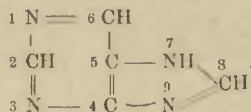
Nie znano jeszcze do niedawna tej pentozy. Na podstawie reakcji furfurolowej wykryto pentozę w kwasie drożdżowym oraz w kwasie inozynowym, substancji wyciągowej mięsnej, blisko spokrewnionej z kwasem roślinnym; ale próby sprawdzenia rodzaju tej pentozy doprowadziły w trzech pracowniach, które się niemi zajmowały, do trzech różnych wyników. Na podstawie dowodów, uważanych przez poszczególnych autorów za dostateczne, uważano pentozę nukleinową raz za L-ksylozę, raz za D-L-arabinozę, wreszcie za D-liksozę. Dopiero Levene i Jakobs otrzymali rzeczony cukier z kwasu inozynowego w ilościach większych, w stanie pięknie skryształizowanym i stwierdzili, że jest to pentoza, która ma się do D-arabinozy tak, jak D-manoza do D-glukozy i daje z nią wspólny osazon. Tym cukrem mogła być tylko D-ryboza, a identyczność sprawdzono zarówno na podstawie tożsamości punktu topliwości osazonu z osazonem znanej już L-rybozy, jako też na podstawie równej co do wielkości, a przeciwnej co do kierunku skręcalności. D-Ryboza jest jedyną pentozą kwasów nukleinowych roślinnych, a odpowiadający jej alkohol, adonit, jest jedynym naturalnym pięciooksypentaniem.

Powiedziałem już, że hidroliza kwasu drożdżowego daje cztery zasady: gwaninę, adeninę, cytozynę i uracyl, zaś kwas grasicowy daje na miejscu uracylu tyminę. Gwanina i adenina należą do grupy purynowej i dają się zamienić na kwas moczowy; cytozyna, uracyl i tymina są pochodniami układu pirymidynowego



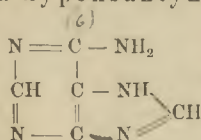
układ purynowy

którego poszczególne atomy oznaczamy przez liczby, jak we wzorze powyższym. Układ purynowy przedstawia wzór następujący, w którym oznaczamy poszczególne atomy również przez liczby; układ ten jest zespoleniem pirymidynowego (1, 2, 3, 4, 5, 6) z imidazolowym (4, 5, 7, 8, 9).

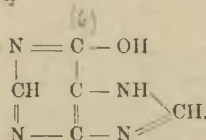


układ purynowy

W pochodnych purynowych, które wchodzi w skład kwasów nukleinowych albo powstają skutkiem ich przemiany, mogą być zastąpione wodory 2, 6 albo 8 przez radniki wodorotlenowe albo aminowe. Tak np. adenina jest 6-amino-puryną, a hypoksantyna jest 6-oksypuryną

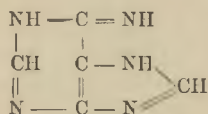


Adenina (I).

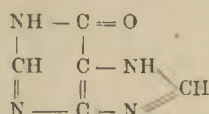


Hypoksantyna (I).

Grupy aminowe lub wodrotlenowe są naogół nietrwałe; jeżeli związane z węglem, dźwigającym wiązanie podwójne, to przechodzą w grupę karbonylową: ($-\text{C}=\text{O}$) albo karbiminową ($-\text{C}=\text{NH}$); a w naszym wypadku można uważać wzory adeniny i hipoksantyny (I) za tautomeryczne z wzorami (II)



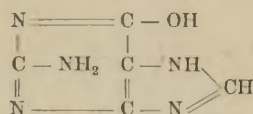
Adenina II.



Hypoksantyna II.

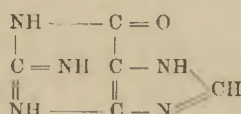
Czy to napisać wzory I, czy też II, zawsze należy pamiętać o tem, że mamy tu do czynienia z substancjami, które mogą ulegać przemianom, przewidzianym na podstawie jednego lub drugiego wzoru.

W kwasach nukleinowych występują tylko dwie zasady purynowe: adenina czyli 6-aminopuryna i gwanina, czyli 2-amino-6-oksypuryna. Ale z tych dwóch zasad powstają bądźto w ustroju pod działaniem właściwych zaczynów, bądź też pod działaniem czynników chemicznych, trzy dalsze pochodne: hypoksantyna czyli 6-oksypuryna, ksantyna czyli 2-6-dwuoksypuryna i kwas moczowy, czyli 2-6-8-trójoksypuryna.

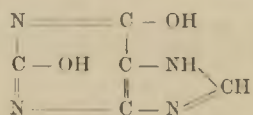


I

Gwanina*).

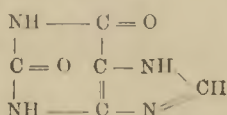


II

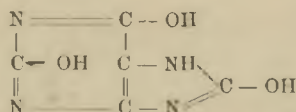


I

Ksantyna*).

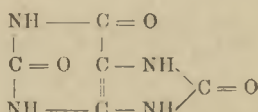


II



I

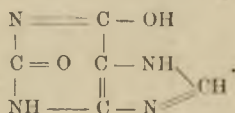
Kwas moczowy*).

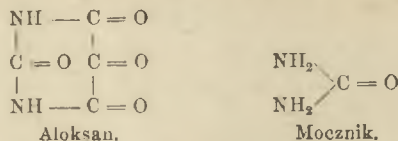


II

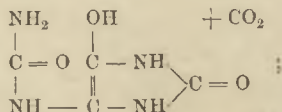
Pojęcia o budowie zasad purynowych są oparte na strukturze kwasu moczowego. Kwas moczowy można utlenić z pomocą kwasu azotowego na aloksan i mocznik, więc z zachowaniem pierścienia pyrimidynowego (Liebig i Woehler 1830).

*) Oczywista istnieją także formy pośrednie między typem I i II, np. jak dla ksantyny:

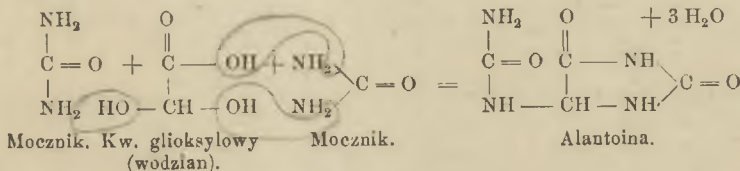




Utlenia się jednak również z zachowaniem pierścienia imidazolowego (przy zastosowaniu nadmanganianu), dając alantoinę i CO_2

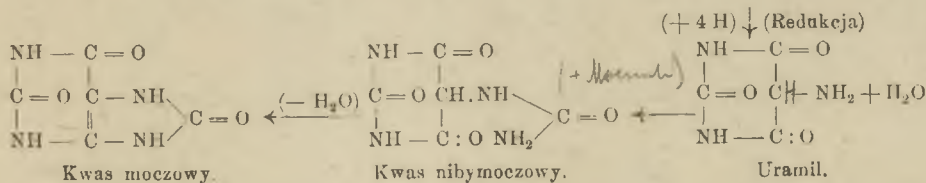
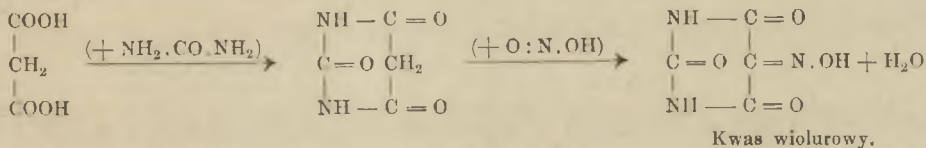


alantoinę można otrzymać syntetycznie, ogrzewając kwas gliksylowy z mocznikiem

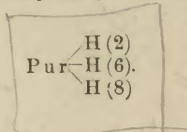


Podobnej przemianie rozkładowej, jak przy utlenieniu nadmanganianem, ulega kwas moczowy w ustroju wszystkich ssaków, z wyjątkiem człowieka.

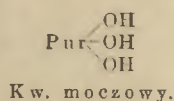
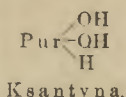
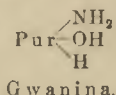
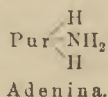
Budowę kwasu moczowego wykazano przez syntezę z kwasu malonowego i mocznika, którą przedstawiamy schematycznie:



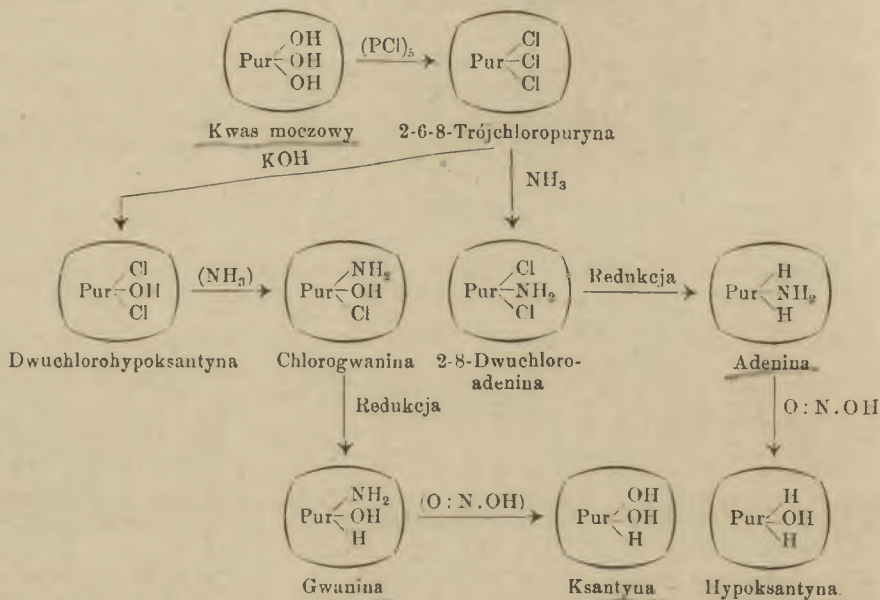
Z kwasu moczowego otrzymano (Fischer) adeninę, hypoksantynę, gwaninę i ksantynę. Ażeby uprościć pisanie wzorów pochodnych purynowych będziemy określać jądro purynowe przez znak Pur, a trzy wodory, które mogą być zastąpione w pochodnych fizjologicznych, więc 2, 6, 8, piszemy w porządku tych liczb od góry; a zatem wzór puryny:



Wzory przedstawiają się zatem następująco:



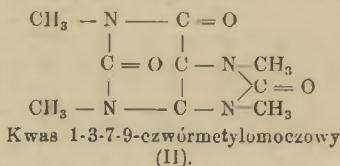
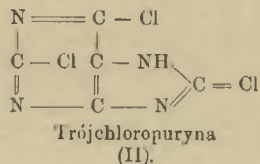
Syntezę chemiczną tych ciał z kwasu moczowego przedstawia schemat:



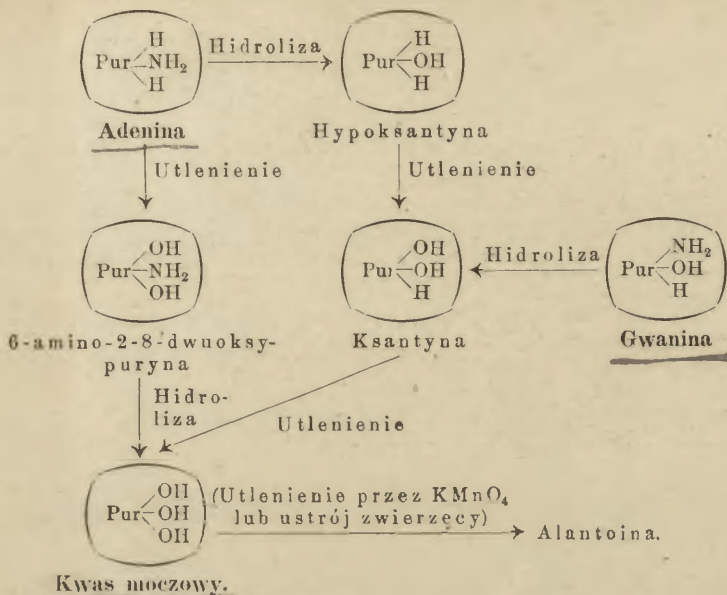
Hypoksantynę i ksantynę udało się otrzymać przez redukcję bezpośrednią kwasu moczowego.

Pozycja grupy aminowej w gwaninie wynika stąd, iż utlenienie gwaniny może dać gwanidynę; pozycja 6 grupy aminowej w adeninie wynika stąd, że po utlenieniu adeniny nie otrzymuje się gwanidyny.

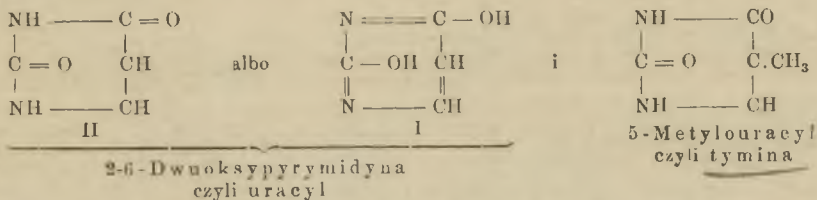
Tautomerja zasad purynowych uwydatnia się szczególnie w fackie, że kwas moczowy zamienia się pod działaniem pięciochlororku fosforowego w trójchloropurynę tak, jak gdyby wszystkie trzy atomy tlenu były wodorotlenami; natomiast można otrzymać z kwasu moczowego kwas czwórmetylomoczowy, z którego po utlenieniu powstaje metylamina; tak jak gdyby rodniki metylowe zastąpiły wodory, związane z azotem:



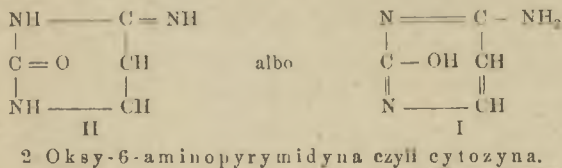
Wzajemny stosunek tych substancji purynowych, które można otrzymać z kwasów nukleinowych bądźto jako ich składniki, bądź też jako przetwory tych składników fizjologiczne lub pracowniane, przedstawia schemat:



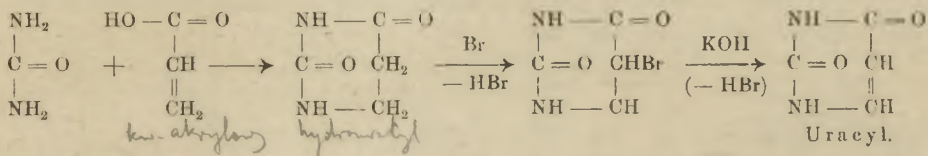
Pochodnym pyrimidynowym, zawartym w kwasach nukleinowych, przypisujemy następujące wzory:



oraz

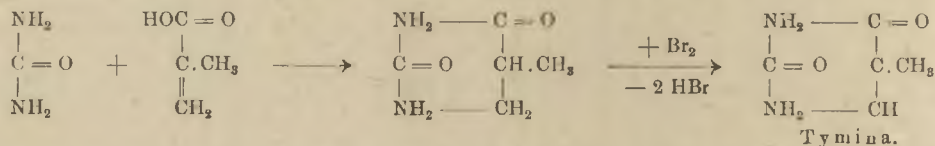


Uracyl otrzymuje się przez kondensację mocznika z kwasem akrylowym, wprowadzenie bromu do powstałego hydrouracylu i odszcepienie bromowodoru:



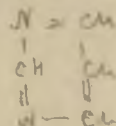
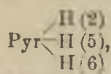
Budowa cytozyny wynika stąd, że daje z kwasem azotowym uracyl, a że nie daje przy rozkładzie gwanidyny; stąd wynika, że grupa aminowa musi stać w pozycji 6, a nie w pozycji

2; budowa tyminy zaś wynika z syntezy podobnej do powyższej syntezy uracylu, ale przeprowadzonej z kwasu α metyloakrylowego:

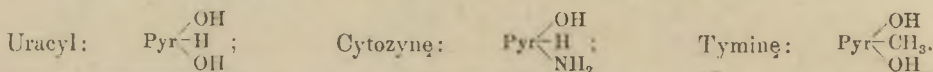


Uracyl ma się do cytozyny podobnie, jak ksantyna do gwaniny; nie jest zupełnie pewnem, czy uracyl jest zawarty w rodzinnych kwasach nukleinowych rodzimych, czy też wtórnie z cytozyny powstaje.

Zasady pyrimidynowe będziemy oznaczać podobnie jak purynowe, na podstawie znaku



oznaczającego pyrimidynę; a zatem piszemy:



Zasady purynowe i pyrimidynowe, zawarte w kwasach nukleinowych można rozdzielić za pomocą metod zupełnie ścisłych. Metody te opierają się na następujących własnościach:

1. Ciała purynowe tworzą z metalami ciężkimi jednowartościowymi w roztworach zasadowych związki nierozpuszczalne, a mianowicie ze srebrem Ag^+ i miedzią Cu^+ . Adenina, hypoksantyna, gwanina, ksantyna oraz kwas moczowy strącają się z azotanem srebrowym i amoniakiem na zimno, albo też po zadaniu siarczanem miedziowym i dodaniu do wrzącego płynu dwusiarczynu sodowego, który redukuje sól miedziową na miedziawą; zamiast tlenku miedziawego powstaje nierozpuszczalny związek ciał purynowych z Cu^+ , który osadza się jako biały proszek. Zarówno ze związku srebrowego, jak i miedziowego wyzwala się wolne ciała purynowe, rozkładając owe osady z pomocą H_2S , który strąca metal jako nierozpuszczalny osad Cu_2S albo Ag_2S .

2. Ciała grupy purynowej można oddzielić od pyrimidynowych przez osadzenie pierwszych z pomocą azotanu srebrowego w roztworze słabo kwaśnym; alkalinizując przesącz za pomocą wodorotlenku barowego i dodając więcej azotanu srebrowego, otrzymuje się osad soli srebrowych zasad pyrimidynowych.

Ad 1. Rozdzielenie ciał purynowych opiera się na następujących własnościach poszczególnych zasad:

a) Gwanina jest zasadą nierozpuszczalną w amoniaku; można ją przez amoniak strącić, a izolować jako pięknie krystalizujący się chlorek.

b) Adenina rozpuszcza się w amoniaku, a daje nierozpuszczalną sól z kwasem pikrynowym. Można ją izolować jako siarczan, po rozłożeniu pikrynianu przez kwas siarkowy i usunięciu kwasu pikrynowego za pomocą eteru, w którym się rozpuszcza.

Jeśli zatem mamy wykryć obydwie rodzime zasady w produktach rozkładu kwasów nukleinowych, to strącamy gwaninę za pomocą amoniaku, oczyszczamy przez rozpuszczenie w 20% H_2SO_4 i powtarzamy strącenie, a wreszcie rozpuszczamy osad w gorącym 5% HCl , z którego krystalizuje się chlorek gwaninowy. Amoniakalne roztwory zakwaszamy, strącamy z nich adeninę siarczanem

miedziowym i dwusiarczynem sodowym, rozkładamy osad z pomocą H_2S , a z pozostałości odparowanego roztworu krystalizujemy adeninę jako siarczan z 5%owego roztworu H_2SO_4 .

c) Kwas moczowy oddziela się od zasad purynowych na podstawie swej nierozpuszczalności w kwasie siarkowym.

d) Ksantyna jest jako wolna zasada nierozpuszczalna; a ponieważ jest zasadą nader słabą, przeto jej chlorek ulega rozkładowi hydrolytycznemu w obojętnym roztworze wodnym, a wolna ksantyna osadza się.

Chlorek hypoksantynowy pozostaje tymczasem w roztworze.

Jeżeli trzeba rozdzielić kwas moczowy, ksantynę i hypoksantynę, to strąca się wszystkie trzy jako związek miedziawy, rozkłada osad siarkowodorem i odparowuje do sucha; pozostałość rozpuszcza się w stężonym H_2SO_4 i rozcieńcza czterokrotnie wodę; kwas moczowy krystalizuje się wtedy. Z roztworu strąca się ksantynę i hypoksantynę znowu jako związki miedziowe, zokłada je przez H_2S , zakwasza roztwór kwasem solnym, odparowuje ostrożnie na łaźni do sucha; potem wyciąga się w $t = 40^\circ$ chlorek hypoksantynowy zapomocą wody, pozostaje zaś ksantyna. Ksantynę rozpuszcza się w 15 częściach $NaOH$ (3·3%), a roztwór wlewa się do $\frac{2}{3}$ swej objętości kwasu azotowego czystego (32%). Krystalizuje się wtedy azotan ksantynowy. Hypoksantynę otrzymuje się z wyciągu przez ponowne strącenie związku miedziowego, rozłożenie tegoż przez H_2S , osuszenie przesącza oddzielonego od Cu_2S i wykryształizowanie azotanu hypoksantynowego z 6%owego kwasu azotowego.

Przy odparowaniu z kroplą kwasu azotowego na miseczce porcelanowej dają: Ksantyna plamę czysto-żółtą, która z $NaOH$ nabiera koloru krwawego.

Gwanina plamę brudno-żółtą, która z $NaOH$ nabiera koloru brudno-czerwonego.

Kwas moczowy plamę czerwono-żółtą, która z $NaOH$ nabiera koloru fiołkowo-czerwonego.

Ani adenina, ani hypoksantyna nie dają podobnych odczynów.

Ad 2. Osad srebrowo-pyrymidynowy, otrzymany z roztworu barytowego, rozkłada się w gorącej wodzie kwasem solnym, usuwa się bar przez H_2SO_4 , srebro przez H_2S . Płyn odsączony zagęszcza się. Z przerobionych produktów hidrolizy kwasu nukleinowego zwierzęcego osadza się w kryształach tymina; odparowawszy płyn do sucha, wyciąga się wodą chlorek cytozyny, którą izoluje się jako chloroplatynian, pikrynian albo wolną zasadę. Z kwasów nukleinowych roślinnych izoluje się natomiast cytozynę jako pikrynian, a z płynu macierzystego (uwolnionego od kwasu pikrynowego przez wyciągnięcie eterem, zaś od H_2SO_4 przez wodorotlenek barytowy) krystalizuje się po zagęszczeniu uracyl.

Uracyl daje purpurowe lub fiołkowe zabarwienie, jeśli roztwór zadać wodą bromową dopóty, aż płyn zmętnieje, a potem zaalkalizować wodą barytową. Cytozyna daje podobny odczyn, tymina go nie daje. (Odczyn Wheelera i Johnsona.)

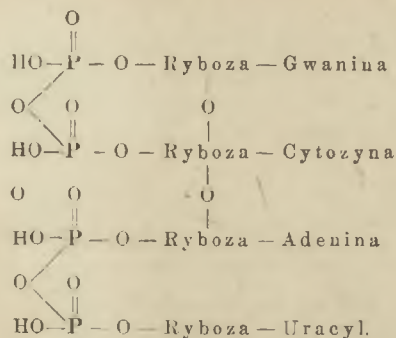
B. Kwas inozynowy i gwanilowy.

Wyjaśnienie budowy tych związków poprzedziło zrozumienie budowy kwasów nukleinowych.

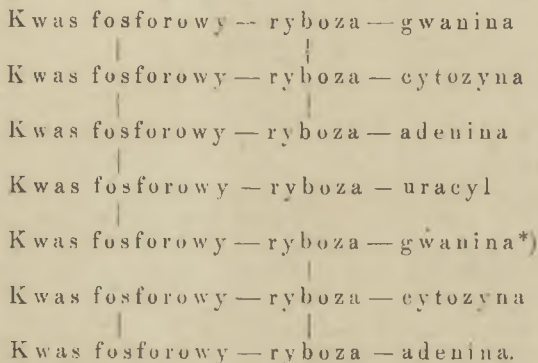
Kwas inozynowy*), którego sól barowa skryształizowana ma skład: $C_{10}H_{11}N_4O_8PBA$, jest częścią składową wyciągu mięsnego; odkrył go Liebig (1847), jednakowoż przeoczył zawartość fosforu. Dopiero w latach 1907 i 1908 stwierdzono, że cząsteczka kwasu inozynowego zawiera po jednej reszcie:

hypoksantyny, pentozy i kwasu fosforowego.

*) Przepis na sporządzenie: Handbuch der Biochemie, Ergänzungsband (1913), str. 91.



Kwas nukleinowy roślinny odpowiada albo temu wzorowi, albo raczej wzorowi o podwójnym kompleksie trójfosforowo-nukleinowym, ugrupowanym dokoła kwasu urydynowego; przypuszczamy kolejność następującą:



Kwas nukleinowy drożdżowy sporządza się z drożdży piwnych, do których dodaje się 11% NaOH, rozpuszcza w małej ilości wody, poczem dodaje się na 5 kg drożdży 140 g octanu sodowego. Po 24 godzinach gotuje się przez godzinę, zakwasza słabo kwasem octowym, sączy, a do przesączu dodaje 5% MgSO_4 ; zapomocą kwasu solnego strąca się smowy kwas nukleinowy. Oczyszcza się preparat, rozpuszczając go w bardzo rozcieńczonym NaOH, sączy lub wiruje, zakwasza przesącz kwasem octowym, znów sączy, wreszcie strąca przez dodanie do płynu równej objętości 3‰ alkoholowego kwasu solnego. Kwas nukleinowy drożdżowy fabrykuje się do celów leczniczych.

D. Kwas nukleinowy zwierzęcy czyli grasicowy.

Kwas nukleinowy grasicowy — który otrzymuje się również z innych gruczołów — sporządza się z roztworu grasicy, zawierającego na 1 kg gruczołu 2 l wody, 100 g octanu sodowego i 33 g NaOH. Gorący płyn trzyma się przez 2 godziny w łaźni wrzącej, dodaje litr wody i zakwasza słabo zapomocą 50‰owego kwasu octowego. Ogrzany ponownie do wrzenia płyn sączy się na gorąco, odparowuje do 750 cm^3 i wlewa ciepły roztwór powoli do litra 95‰ alkoholu. Z tego roztworu wydziela się nukleinian sodowy, który można oddzielić od płynu i zmiesić w gęstą masę. Po starannem wymyciu alkoholem rozpuszcza się masę w 300 cm^3 wody gorącej, dodaje 10 cm^3 20‰ NaOH i odsącza na gorąco od osadu, zawierającego fosforany; z przesączu strąca się nukleinian sodowy ponownie alkoholem, myje starannie dwa razy alkoholem absolutnym i suszy w suszarce. Z 1 kg gruczołu otrzymuje się 33 g kwasu

*) Stąd dwunukleotyd uracylo-adeninowy jest zanieczyszczony przez gwaninę (Levene).

nukleinowego. Sól sodowa jest białym proszkiem, nie higroskopijnym; roztwory w wodzie gorącej żelatynują się w ciepłocie pokojowej, jeżeli zawierają 4% soli. Dodanie zasady albo kwasu obniża lepkość i zamienia galaretkę na płyn; zarazem obniża się skręcalność. Kwas nukleinowy zachowuje się jak koloid kwaśny, ale nie pozbawiony charakteru amfoterycznego, danego przez zawarte w nim zasady purynowe: punkt izoelektryczny leży w stężeniach (H⁺), odpowiadających oddziaływaniu kwaśnemu.

Kwas octowy nie wysadza kwasu nukleinowego ze soli sodowej. Ważnym odczynem kwasów nukleinowych jest zdolność strącania białka w roztworze kwaśnym.

Zaznaczono już, że kwas grasicowy rozkłada się pod działaniem energicznej hidrolizy na następujące ciała:

Adeninę	Cytozynie	Kwas lewulinowy
Gwaninę	Tyminę	Kwas mrówczany
	Kwas fosforowy.	

Kwasu lewulinowego i mrówczanego nie uważa się za składniki rodzime kwasu grasicowego, lecz za produkty rozkładowe nieokreślonego dotąd bliżej cukru-heksozy*).

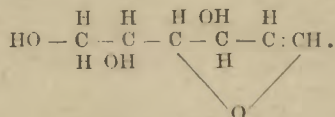
Ponieważ udało się otrzymać z kwasu grasicowego

heksozyd gwaninowy $C_{11}H_{13}N_5O_6$

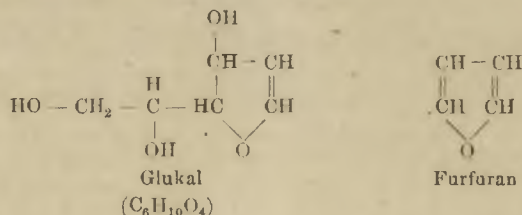
oraz nukleotyd heksozotyminowy, przeto przypuszcza się, że kwas nukleinowy zwierzęcy jest zbudowany z kompleksów podobnych jak roślinny a mianowicie:

Kwas fosforowy — heksoza — zasada.

*) Ostatnio wyrażono przypuszczenie, że heksozą, zawartą w kwasach nukleinowych zwierzęcych, nie jest heksoza zwykła, lecz nienasycona, w rodzaju glukalu; substancja ta, opisana szczegółowo w pracy pośmiertnej E. Fischera, odpowiada wzorowi

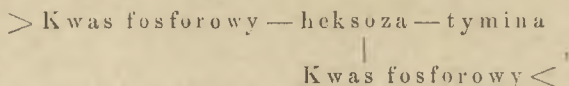


Przypuszczenie to wyjaśnia wiele niejasnych dotąd punktów. Przedewszystkiem to, że znajdowano w kwasach nukleinowych zwierzęcych więcej azotu, węgla i fosforu, aniżeli należało się spodziewać, gdyby węglowodanami były heksozy. Powtórnie, wyjaśnia się czułość węglowodanu na kwasy i zasady, nie pozwalające dotąd na wyosobnienie. Wreszcie odczyn zielony ze szczepa jodłowa, który otrzymuje się z kwasami nukleinowymi zwierzęcymi; jest odczynem pochodnych furanowych, a zatem takich ciał, które zawierają układ czwórmetylenotlenkowy (zawarty we wszystkich cukrach), ale ponadto co najmniej jedno wiązanie nienasycone. Taki układ zawarty jest w glukalu:

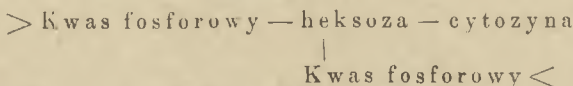


(R. Feulgen, Bericht ü. d. ges. Physiologie, t. II, str 191).

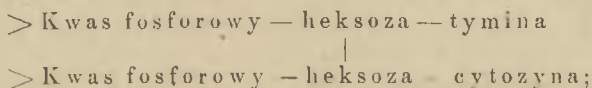
Ponadto otrzymano czterowartościowy kompleks, zawierający na każdą tyminę i heksozę po dwie reszty kwasu fosforowego



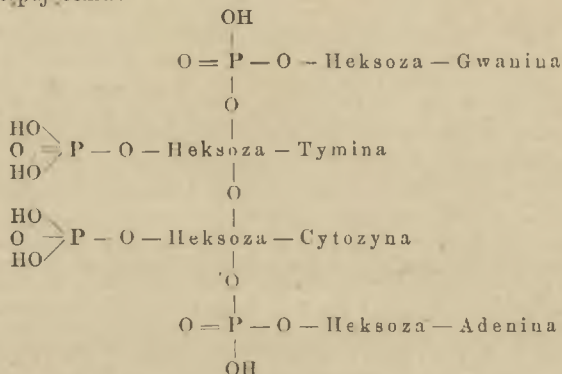
oraz podobny czterowartościowy kompleks cytozynowy:



Izolowano również dwunukleotyd cytozynotyminowy, który okazał się kwasem czterowartościowym; zatem mógł tylko podobnie, jak kwas trójfosfonukleinowy być zespojony przez wiązania między cząsteczkami cukrowymi:



przeto prawdopodobnym wydaje się, że budowa kwasu nukleinowego zwierzęcego odpowiada wzorowi następującemu:



Kwas grasicowy albo jego część.

E. O nukleoproteidach.

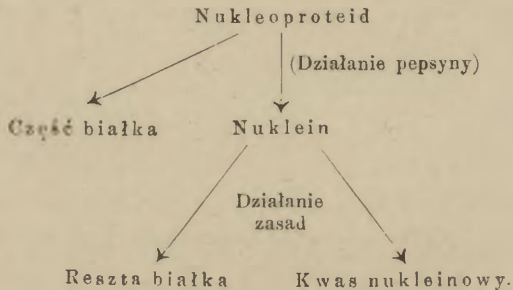
Powiedziano powyżej, że kwasy nukleinowe tworzą nierozpuszczalne sole z białkami; sole takie powstają z białkami wszelkiego rodzaju, a także z histonami, protaminami oraz albumozami. Kwasy nukleinowe są związane w jądrach komórkowych w postaci takich związków; pewne osady, które obserwowano w komórkach wątrobowych zwierząt, nakarmionych po długim poście obficie białkiem, wyglądają i barwią się podobnie, jak substancja jądrowa, jak sole białkowo-nukleinowe.

Kwasy nukleinowe są kwasami wielowartościowymi; białka wielowartościowymi zasadami. Stąd wynika, że mogą tworzyć wielką różnorodność soli, złożonych tylko z tych dwu substancyj. Zwracamy ponadto uwagę na fakt, że kwasy nukleinowe są w jądrach skojarzone z białkami szczególnie mocno zasadowymi, a mianowicie z histonami i protaminami.

Jeśli z tkanek, zawierających wiele jąder, a szczególnie z gruczołów, sporządzić wyciąg wodny na zimno, to otrzymuje się mętny płyn, zawierający białka i kwasy nukleinowe. Jeśli do takiego płynu dodać kwasu octowego, to tracą one sole

białkowo-nukleinowe, które można rozpuścić w zasadzie i stracić na nowo. Takie osady, o składzie zupełnie nieokreślonym, figurują (a figurowały nawet w bardzo poważnych pracach) w piśmiennictwie fizjologiczno-chemicznym jako nukleoproteidy. A ponieważ osady takie porywają różne substancje czynne w ustroju, np. tę, która wywołuje krzepnięcie krwi (trombokinazę), fermenta (np. trypsynę), przeto uważano niejednokrotnie własności tych substancji czynnych za własności osobliwych nukleoproteidów, którym przypisywano doniosłe znaczenie w budowie i przemianach ustroju.

Jeśli nukleoproteidy poddawano trawieniu pepsynowemu, wtedy część białka odszczepiała się, a pozostawała substancja o charakterze mocniej kwaśnym, a uboższa w białko: tę część nazwano nukleinem. Działanie zasad rozszczepiało „nukleiny“ na kwas nukleinowy i białko. Wyobrażano to w schemacie:



Dziś trzeba przyznać, że brak podstawy do uważania owych preparatów za jednostki chemiczne, a tem mniej za rodzime składniki komórek. Jeśli z tej samej tkanki otrzymano zawsze „nukleoproteid“ o jednakowych własnościach i składzie, to określenie np. nukleoproteidu szpikowego albo ropnego nie oznacza nic więcej, jak pewien ściśle określony sposób przyrządzenia preparatu. Pepsyna działa na białko „nukleoproteidów“ podobnie, jak na białko rodzime, trawiąc je, a części odporniejsze pozostają niezmienione w solach z kwasami nukleinowymi; są to t. zw. „nukleiny“. Takie nukleiny, odporne na działanie pepsyny, można sporządzić sztucznie przez strącenie białka z kwasami nukleinowymi w roztworze kwaśnym; z roztworów nukleinowych można przez kwas pikrynowy strącić białko, a utrzymać w roztworze kwas nukleinowy. Powtarzamy, brak podstawy, ażeby uważać „nukleoproteidy“ i „nukleiny“ za jednostki chemiczne i za składniki rodzime tkanek: przeciwnie, uważamy je raczej za przetwory laboratoryjne i za nieokreślone mieszaniny.

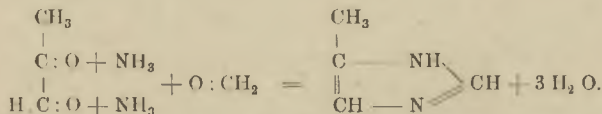
Związkiem bliżej określonym, ale nie mającym nic wspólnego z rzeczonymi α -nukleoproteidami, jest t. zw. β -nukleoproteid, który można otrzymać z trzustki, gruczołu piersiowego, śledziony i wątroby. Jeśli rozdrobione gruczoły wygotować szybko wodą, a płyn odsączony od ściętej masy białkowej zakwasić kwasem octowym, wtedy otrzymuje się osad t. zw. β -nukleoproteidu. β -Nukleoproteidy składają się z białka i kwasu gwanilowego; nie mają nic wspólnego z substancją jądrową zwierzęcą.

F. Przemiana nukleinowa.

O przemianach kwasów nukleinowych w ustroju zwierzęcym będzie mowa obszerniej. Narazie podamy tylko krótki zarys.

Ustrój zwierzęcy syntetyzuje kwasy nukleinowe samorzutnie: nie trzeba dostarczyć w pożywieniu ani kwasów nukleinowych, ani organicznych ich składników. Zwierzę rośnie normalnie na diecie bezpurynowej i bezpyrymidynowej, pożywienie takie stanowi np. mleko; a przyrost ilości związków purynowych i pyrymidynowych — przez który mierzymy przyrost kwasów nukleinowych — jest na takiej diecie proporcjonalny do przyrostu wagi ciała (bez tłuszczu). Zasady purynowe i pyrymidynowe, oraz cukry kwasów nukleinowych są zatem składnikami endogenicznymi ustroju.

Co do sposobu powstawania zasad purynowych i pyrymidynowych w ustroju zwierzęcym brak danych doświadczalnych. Ze wszystkie te związki są zbudowane z triady węglowej C—C—C, takiej, jaka jest zawarta w kwasie mlecznym, pyrogronowym, w aldehydzie glicerynowym, w metyloglioksalu, w alaninie, serynie i cysteinie, oraz triad węglowo-azotowych — N—C—N— takich, jakie są zawarte w moczniku: to pozwala wyobrazić sobie powstawanie tych zasad w drodze syntezy z mocznika i jednego z wyliczonych ciał. Można także myśleć o powstawaniu metyloimidazolu w zadanym chlorkiem cynkowym roztworze amoniakowym glukozy: reakcji, w której bierze udział metyloglioksal i aldehyd mrówczany, powstałe z glukozy w płynie zasadowym:



Ścisłejsze ujmowanie tych niepopartych przez doświadczenie hipotez byłoby na razie jałowe: ale warto nadmienić, że u ptaków, które pozbawiono możliwości syntezy kwasu moczowego przez wycięcie wątroby, uchodzi w moczu zamiast kwasu moczowego:

mleczan amonowy.

Układ imidazolowy jest zawarty w histydynie, również endogenicznym składniku ustroju.

A przytem odbywa się ciągły rozkład kwasów nukleinowych, połączony z rozkładem składników zasadowych: wyrazem tego zużycia jest u człowieka stałe wydalanie kwasu moczowego w moczu. Jeśli człowiek żywi się pokarmem, nie zawierającym zasad purynowych, wtedy kwas moczowy, wydany w ilości 0,25—0,6 g dziennie, jest ostatecznym przetworem rozkładu kwasów nukleinowych komórkowych i miarą tego rozkładu: jest to ilość kwasu moczowego endogeniczna.

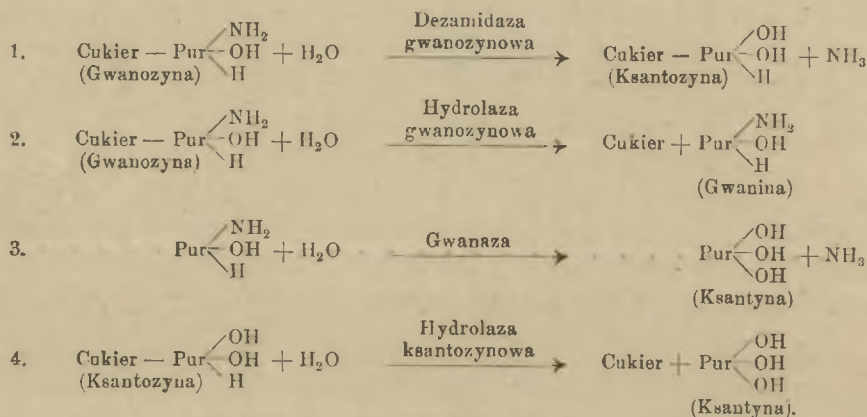
Jeśli spożywa się pokarm, zawierający zasady purynowe, to ilość kwasu moczowego wydalana się w ilości zwiększonej w stosunku do ilości endogenicznej o ilość egzogeniczną, powstałą z zasad purynowych spożytych.

Przemianę na kwas moczowy adeniny i guaniny, związanej w kwasach nukleinowych, przeprowadza cały poczet fermentów. Nukleinaza rozbija kwas nukleinowy na jedno-nukleotydy; nukleotydy purynowe rozkładają się pod działaniem nukleotyduazy na kwas fosforowy i nukleozydy. Nukleozydy ulegają różnorodnym przemianom: dezaminaza gwanozynowa rozkłada gwanozynę na ksantozynę i amoniak, dezaminaza adenozykowa rozkłada adenozynę na inozynę i amoniak. Hidrolazy gwanozynowa, adenozykowa, ksantozynowa oraz inozynowa rozkładają te nukleozydy na gwaninę, adeninę, ksantynę, hypoksantynę oraz rybozę wzgl. heksozę.

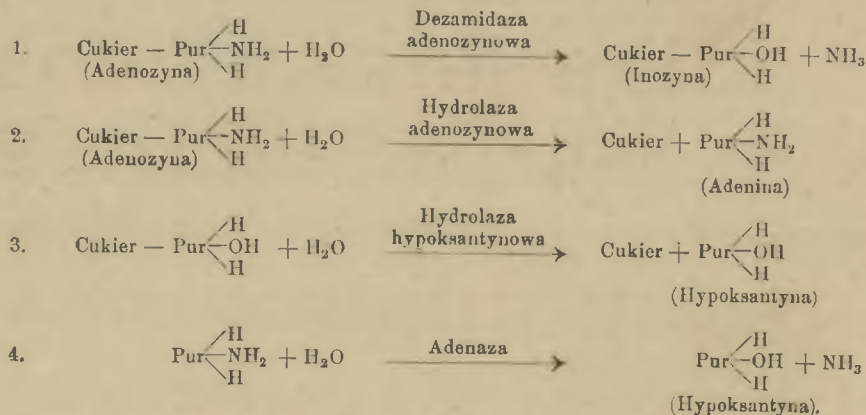
Gwanaza i adenaza odszczepia wreszcie amoniak z gwaniny i adeniny, zamieniając je w ksantynę i hypoksantynę. W taki sposób może hypoksantyna i ksantyna powstać z gwanozyny i adenozyiny, zawartych w kwasie nukleinowym, przez działanie fermentów hidrolizujących.

Hypoksantyna i ksantyna ulegają wtedy działaniu fermentów utleniających: oksydaza hypoksantynowa utlenia w obecności tlenu hypoksantynę na ksantynę, a oksydaza ksantynowa zamienia ksantynę w kwas moczowy. Ostatecznym przetworem purynowym jest kwas moczowy. Istnieje jednak także ferment, utleniający gwaninę na 6—8-oksy-2-aminopurynę.

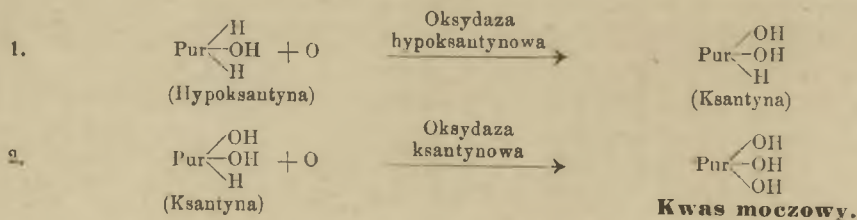
A.



B.



C.

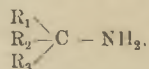


A wreszcie kwas moczowy rozkłada się u wszystkich ssaków, z wyjątkiem człowieka, skutkiem działania urykazy na alantoinę i CO_2

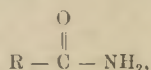


U człowieka natomiast kwas moczowy jest ostatnim przetworem przemiany purynowej.

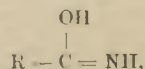
Kilka słów objaśni mechanizm wymiany w zasadach purynowych grupy aminowej na wodorotlenową. W aminokwasach grupa aminowa daje się wymienić na wodorotlen tylko w drodze utlenienia grup $\text{CH} - \text{NH}_2$ na karbiminową $\text{C} = \text{NH}$, następnej przemiany reszty karbiminowej $- \text{C} = \text{NH}$ w karbonilową $- \text{C} = \text{O} : \text{C} : \text{NH} + \text{H}_2\text{O} = : \text{C} : \text{O} + \text{NH}_3$; wreszcie redukcją zamienia grupę karbonilową $: \text{C} : \text{O}$ w alkoholową $: \text{CH} - \text{OH}$. Wogóle tylko grupy iminowe ulegają hydrolitycznemu odszczepieniu amoniaku: podobnie para — dwuamina-fenilenowa $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$ oddaje amoniak tylko pod działaniem KOH w wysokich temperaturach, natomiast dwuamina chinonowa $\text{NH} = \text{C}_6\text{H}_4 = \text{NH}$ zamienia się już na zimno pod działaniem rozcieńczonego H_2SO_4 w chinon $\text{O} : \text{C}_6\text{H}_3 : \text{O}$ i amoniak. Ustrój zwierzęcy posługuje się utlenieniem na iminy i zamianę imin na ketony wszędzie tam, gdzie ma odszczepić resztę NH_2 , związaną z węglem podług wzoru



Inaczej ma się rzecz u takich ciał, gdzie skutkiem tautomerycznego powstawania ugrupowań iminowych daną jest możliwość odszczepienia bezpośredniego amoniaku. A tak ma się rzecz w ugrupowaniach



które może przejść w ugrupowanie



a nieinaczej także w amidach kwasowych, wielopeptydach, kwasie hipurym; podobnie także w ciałach purynowych, gdzie tautomery ugrupowania



które mamy w adeninie, oraz



zawarte w gwaninie, dają możliwość hydrolitycznej wymiany azotu na tlen i odwrotnego przekształcenia cząsteczki w formę enolową.

*

Przemianę kwasów nukleinowych egzogenicznych, której przetworem ostatecznym jest u człowieka również kwas moczowy, wyjaśniły badania z lat ostatnich w zupełności.

Kwasy nukleinowe pokarmowe, wyzwolone ze swych soli białkowych wskutek strawienia białka, rozszczepiają się w jelicie, dając jednonukleotydy. Jednonukleotydy ulegają wessaniu i przechodzą do krwi; we krwi odbywa się rozkład nukleotydów na nukleozydy i kwas fosforowy. Krew zawiera sporo nukleotydów — około dwakroć więcej, niż zasad purynowych wolnych.

We krwi krążącej schodzą się drogi nukleotydów, powstałych endogenicznie, i nukleotydów pochodzenia egzogenicznego. Wymiana hidrolityczna rodników aminowych z adeniny i gwaniny na wodorotlenowe, oraz utlenienie adeniny na ksantynę, może również i ksantyny na kwas moczowy odbywa się w obrębie nukleotydów, przed rozszczepieniem wiązania między zasadą purynową a cukrem. Jeśli podano srodźzylnie człowiekowi zdrowemu adenozynę albo gwanozynę — więc nukleozydy rodzime — to odnaleziono w moczu kwas moczowy w ilości 75 do 100% zasady purynowej, zawartej w podanych nukleotydach (Thanhäusser*).

Kwas moczowy jest zatem ostatecznym przetworem rozkładu kwasów nukleinowych, zarówno endogenicznych, jak egzogenicznych. Nie powstaje w przemianie endogenicznej z żadnego innego źródła, jak z kwasów nukleinowych, więc z rozkładu substancji jądrowej; a w przemianie egzogenicznej nie powstaje z substancji innych, jak kwasy nukleinowe, nukleotydy, nukleozydy i zasady purynowe, zawarte w pożywieniu. Stanowi zaś u człowieka miarę całokształtu zasad purynowych, które pochodząc czy to z pokarmu, czy to z rozkładu substancji jądrowych, weszły na drogę rozkładu: w ustroju ludzkim niema innego ostatecznego przetworu substancji purynowych, jak kwas moczowy, który w ustroju zdrowym wydala się z moczem, zaś u chorych na dnę, lub skłonnych do tego zachorzenia zatrzymuje się we krwi i tworzy złogi w tkankach.

W przemianie purynowej ssaków rzecz ma się odmiennie: kwas moczowy spala się u nich, dając alantoinę, alantoina spala się wreszcie na mocznik. Człowiek i małpy wyższe wyróżniają się zatem wśród ssaków przez szczególny brak w przemianie materji, który stanowi podstawę patologji dny. Dna zaś polega na tem, że kwas moczowy, utworzony w drodze zupełnie normalnej z ciał purynowych endogenicznych i egzogenicznych, nie wydziela się przez nerki, lecz steża się we krwi, gromadzi w tkankach szczególnie podatnych, krystalizuje się tamże i wywołuje znane bolesne zaburzenia. Leczenie dny zapobiegawcze polega przeto w diecie bezpurynowej, albo małopurynowej: osłabione u chorego wydzielanie kwasu moczowego może podobać ilościom drobnym, powstającym w przemianie endogenicznej lub z diety, złożonej z mleka, mąki i jaj, ale nie może podobać ilościom wielkim, utworzonym po spożyciu wyciągów mięsnych, bogatych w jądra tkanek gruczołowych lub innych pokarmów wielopurynowych. W pierwszym wypadku steżenie kwasu moczowego we krwi nie wzrosnie nadmiernie, w drugim rychło przekroczy granicę, powyżej której zaczynają się objawy patologiczne. Zabiegi lecznicze zaś polegają na stosowaniu leków, które ułatwiają wydalenie kwasu moczowego przez nerki.

Niema dziedziny, w której fizjologia i patologia chemiczna tak owocnie współpracowały, jak w dziedzinie przemiany purynowej. Wyniki poszukiwań teoretycznych nad ciałami nukleinowymi, nad zasadami purynowymi i ich kolejami w ustroju, nad pochodzeniem kwasu moczowego — związane z nazwiskami Mieschera, Kossela, Fischera, Horbaczewskiego, Buriana, Wiechowskiego, Levene'a, Jonesa i Thanhäussera — pozwalają dziś

*) Deutsches Archiv für klinische Medizin, 1921.

znakomicie opanować dnę w drodze dietyki; stanowi to zdobycz, z której chemja fizjologiczna może być dumną. Jeśli dziś jeszcze*) zdarzają się lekarze, „nie obciążeni ani przez wiek, ani przez rzeczy przekazane“, którzy trwając w lekkomyślnem nieuctwie, traktują dnę „białym mięsem“, albo zbytceźnie odbierają choremu pokarm białkowy, gdy w rzeczywistości trzeba tylko usunąć pokarm purynowy — to nasuwają się słowa Machiavela o „trzecim rodzaju rozumu, co ani sam, ani przy cudzej pomocy nie nie pojmie“.

Piśmiennictwo.

W pierwszej linii polecamy monografię:

1. Walter Jones, Nucleic acids, their chemical properties and physiological conduct. London 1914, str. 118. Tamże piśmiennictwo.

Prace oryginalne Mieschera:

2. Die histochemischen und physiologischen Arbeiten von F. Miescher. Lipsk 1897.

3. E. Fischera: Untersuchungen in der Puringruppe. Berlin 1907.

Chemja analityczna tej grupy szczególnie w pracy

4. W. Wiechowskiego: Die Purinstoffe w książce zbiorowej p. t. Neubauer-Huppert, Die Analyse des Harns. Wiesbaden 1911.

Por. także prace P. A. Levene'a, ukazujące się w Journal of biolog. Chemistry i prace J. S. Thannhausera w Z. f. physiolog. Chemie, tom 91, 100, 104, 107.

*) Przedłożono mi do oceny — w r. 1920 — książkę znanego internisty, której autor, interpretując zupełnie mylnie wyniki prac Folina nad zależnością rodzaju wydalin azotowych od obfitości pokarmu białkowego — znanych mu zapewne z drugiej ręki — trwał w przekonaniu, że kwas moczowy powstaje z białka i że jego ilość zależy od pokarmu białkowego.

ROZDZIAŁ VI.

A. Tłuszcze i ciała tłuszczowate.

Grupa ciał tłuszczowych i tłuszczowatych odróżnia się przez własności fizyczne od związków dotąd traktowanych — białek, cukrów, ciał nukleinowych. Tamte części składowo ustrojów są rozpuszczalne w wodzie, jedne trudniej, inne łatwiej; u niektórych koloidów wreszcie powinowactwo roztwórne objawia się tylko przez to, że pęczniają w wodzie; brak im zupełnie rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych: eterze, chloroformie, benzolu i homologonach benzenowych, benzynie oraz siarczku węglowym*). Tłuszcze i ciała tłuszczowate rozpuszczają się natomiast w chloroformie, benzolu, eterze, benzynie; tłuszcze właściwe nie rozpuszczają się w wodzie; tylko niektóre ciała tłuszczowate pęczniają w wodzie i tworzą nietrwałe układy koloidowe; w alkoholu etylowym i acetonie rozpuszczają się niektóre tłuszcze i ciała tłuszczowate, inne nie.

Wyższe kwasy tłuszczowe są częścią składową charakterystyczną wszelkich tłuszczów i ciał tłuszczowatych: szczególne właściwości fizyczne i chemiczne tej grupy polegają na obecności grup tłuszczowych. Długie łańcuchy grup metylenowych, obejmujące od dziewięciu do dwudziestki członów, stanowią warunek rozpuszczalności tłuszczów w rozpuszczalnikach organicznych, a nierozpuszczalności w wodzie. Tłuszcze i ciała mają charakter chemiczny estrów kwasów tłuszczowych: zmydlenie przy pomocy wody i zasad, albo też zacyzynów lipolitycznych zamienia je w kwasy tłuszczowe albo w sole kwasów tłuszczowych (mydła) oraz w te składniki, z którymi kwasy tworzyły estry.

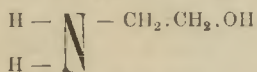
Wedle rodzaju kwasów, a szczególnie wedle istoty tych ciał, które są związane z kwasami, dzieli się tłuszcze i ciała tłuszczowate na dwie grupy; grupom tym przypisujemy zupełnie odrębne funkcje fizjologiczne. Grupę pierwszą stanowią tłuszcze obojętne, czyli estry glicerynowe kwasów tłuszczowych, oraz woski, czyli estry wyższych kwasów tłuszczowych z wyższymi alkoholami tłuszczowymi. Ciała tej grupy

*) Woda i gliceryna z jednej strony, wyliczone rozpuszczalniki organiczne z drugiej, stanowią dwie skrajne grupy rozpuszczalników; stanowisko pośrednie między nimi zajmują alkohole metylowy, etylowy (poniekąd i butylowy), kwas octowy czysty, oraz aceton, zbliżony raczej do grupy drugiej. Rozpuszczalność ciał organicznych w rozpuszczalnikach grupy pierwszej zmniejsza się liczbą grup węglowodorowych, zawartych w cząsteczce: kwas octowy CH_3COOH rozpuszcza się nieograniczenie w wodzie, zaś kwas palmitynowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ jest zupełnie nierozpuszczalny. Z nagromadzeniem w cząsteczce związku organicznego grup wodorotlenowych (OH) i aminowych (NH_2), oraz zjonizowanych karboksylów — COO' wzrasta rozpuszczalność w wodzie, zmniejsza się rozpuszczalność w ciałach grupy drugiej. Alkohol heksylowy $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ rozpuszcza się słabo w wodzie, łatwo i nieograniczenie w eterze i benzolu; manit $\text{C}_6\text{H}_8(\text{OH})_6$ rozpuszcza się łatwo w wodzie i glicerynie, a jest zupełnie nierozpuszczalny w eterze i wszelkich rozpuszczalnikach tej grupy. Na podstawie wzoru strukturalnego danego ciała można w przybliżeniu przewidzieć, w jakich rozpuszczalnikach ciało to jest rozpuszczalne.

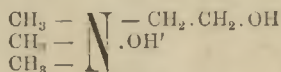
spotyka się jako ciała metaplazmatyczne, poza samą substancją żywą; często w osobnych, zwyrodniałych komórkach tłuszczowych; służą one komórkom bądźto jako materiał palny, w którym nagromadzony wielki zasób energii; to zadanie spełniają tłuszcze właściwe; bądź też jako wydzieliny użyteczne, które nadają powierzchniom pożądane własności fizyczne, jak niezwilżalność przez wodę, nieprzenikliwość dla wody, gibkość, odporność: te zadania spełniają zarówno woski jak i tłuszcze, i to zarówno w świecie roślinnym, jak i zwierzęcym.

Druga grupa, którą określamy przez nazwę ciał tłuszczowatych, składa się ze związków, którym obecność wyższych kwasów tłuszczowych w cząsteczce nadaje rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, gdy zarazem inne reszty, wchodzące w skład cząsteczki, nadają powinowactwo wobec wody. Ciała tej grupy rozpuszczają się w chloroformie, eterze, benzolu, benzynie, podobnie jak tłuszcze a pęczniają i roztwarzają się koloidowo w wodzie, podobnie jak białka. W skład grupy ciał tłuszczowatych wchodzi:

1. Fosfatydy, czyli fosforolipiny: związki (estry) kwasów tłuszczowych wyższych, nasyconych i nienasyconych, oraz kwasu fosforowego, z gliceryną lub innymi wieloalkoholami i z aminoalkoholami, których najprostszym przedstawicielem jest alkohol aminoetylowy, oksetylamina, czyli kolamina, i jej pochodna, zasada czwartorzędowa cholina

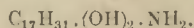


Kolamina.



Cholina.

2. Cerebrozydy, czyli galaktolipiny; związki należące do tej grupy składają się z bardzo wysokich kwasów tłuszczowych (względnie oksytłuszczowych), z galaktozy, oraz z wyższych zasad tłuszczowych. W skład najdokładniej zbadanego przedstawiciela tej grupy — cerebronu — wchodzi galaktoza ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), kwas cerebronowy, zawierający 27 atomów węgla w łańcuchu normalnym, wreszcie zasada sfingozyina, nienasycony, wyższy dwualkohol aminowy:



Sfingozyina wchodzi także w skład niektórych fosfolipin*). Budowy chemicznej niektórych ciał tłuszczowatych nie znamy nawet w najogólniejszym zarysie.

Jako odrębną grupę — poza tłuszczami i ciałami tłuszczowatymi — będziemy traktować ważny alkohol cholesteryn, oraz jego pochodne; będzie o nim mowa w osobnym rozdziale, w związku z kwasami żółciowymi.

Ciała tłuszczowate — fosfatydy, galaktolipiny, cholesteryn — wchodzi w skład samej substancji żywej; nie brak ich — w przeciwstawieniu do tłuszczów obojętnych — w żadnej komórce. Szczególnie obficie są nagromadzone w tkance nerwowej, gdzie tłuszczów obojętnych brak zupełnie; znajdują się pozatem w mięśniach i w sercu, w gruczołach i w krwinkach, bardzo obficie w jajach, nie ulega wątpliwości, że stanowią one wraz z białkiem i z zacyzynami tworzywo funkcjonujące substancji żywej i że szczególna przepuszczalność warstwek protoplazmatycznych pozostaje pod znakiem ciał tłuszczowatych.

W przemianie przygotowawczej trawiennej odbywa się zmydlenie tłuszczów pod działaniem właściwych zacyzynów (lipaz); rozkład na kwasy i alkohole w na-

*) Nazwa „fosfolipina“, „galaktolipina“ (Leathes) zaznacza rodzaj budowy danego ciała w ten sposób, że zgłoska „lip“ (od *λίπος*, tłuszcz) oznacza obecność grupy tłuszczowej, końcówka „ina“ (jak *αμινα*) obecność zasady organicznej, a początek „fosfo“, „galakto“ charakterystyczną część składową: kwas fosforowy, galaktozę i t. p.

błonku jelitowym; ponowna synteza tłuszczu zwierzęcych kwasów i gliceryny, poczem tłuszcz jako taki przechodzi do płynów krążących, a stąd do komórek. Żaden z tłuszczów, ani ze związków tłuszczowatych nie jest — o ile dotąd wiadomo — dla ustroju zwierzęcego ciałem ściśle egzogenicznem. Ustrój zwierzęcy wyrabia syntetycznie tłuszcze, jeżeli rozporządza węglowodanami, a węglowodany może wytworzyć z białka; a zatem tłuszcze obojętne oraz ich części składowe są w ustroju zwierzęcym ciałami dowolnie endogenicznymi. Żdaje się, że to samo odnosi się do ciał tłuszczowatych, ale niewiadomo, czy odnosi się w pełnym zakresie również do części składowych: czy młody ustrój może wyrobić z glukozy galaktozę, potrzebną w tkance nerwowej, czy też musi otrzymać z gruczołu mlecznego galaktozę, zawartą w cukrze mlecznym; czy kolamina może powstać z seryny, w myśl równania:



czy sfingozyna i kwas cerebronowy powstają w drodze syntezy w ustroju zwierzęcym.

Przemiany tłuszczów właściwych, służących w ustroju zwierzęcym jako paliwo, a nie jako tworzywo, sprowadzają się niemal zupełnie do stopniowego, a zupełnego spalania kwasów tłuszczowych na dwutlenek węgla i wodę; do procesu, którego przebieg w ustroju zwierzęcym już Lavoisier utożsamiał ze spalaniem świecy łojowej.

Poświęcimy kilka stronie właściwościom chemicznym i fizjologicznym kwasów tłuszczowych, zanim zajmiemy się bardziej szczegółowo tłuszczami i ciałami tłuszczowatymi.

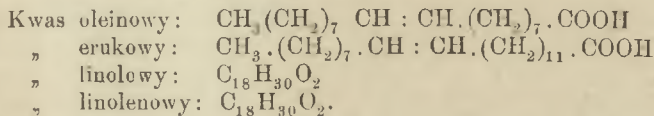
B. Kwasy tłuszczowe.

O kwasach tłuszczowych traktują gruntownie kursa pierwiastkowe chemji organicznej; możemy zatem ująć krótko to, co w odniesieniu do własności ogólniejszych należy dopełnić. Własności chemiczne tych ciał są raczej jednostajne i najzupełniej ustopniowane w szeregu homologonów: w miarę wydłużania się łańcucha węglowego zmniejsza się rozpuszczalność w wodzie, wzrasta rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, obniża się moc kwasowości i ciężar właściwy; wznosi się punkt tajania.

W tłuszczach naturalnych — roślinnych i zwierzęcych — występują wyłącznie takie kwasy tłuszczowe, które składają się z parzystej liczby atomów węglowych. A zatem w szeregu kwasów nasyconych:

Kwas octowy:	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$
„ masłowy:	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{COOH}$
„ kapronowy:	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$
„ kaprylowy:	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{COOH}$
„ kaprynowy:	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{COOH}$
„ laurynowy:	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{COOH}$
„ mirystynowy:	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{COOH}$
„ palmitynowy:	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{COOH}$
„ stearynowy:	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{16} \cdot \text{COOH}$
„ arachinowy:	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{18} \cdot \text{COOH}$
„ karnaubowy:	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{22} \cdot \text{COOH}$
„ cerotynowy:	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{24} \cdot \text{COOH}$

W szeregu kwasów nienasyconych:



Prawidłowość, wyrażona w powyższym twierdzeniu*), ma doniosłe znaczenie fizjologiczne i pozostaje w ścisłym związku zarówno ze sprawą powstawania kwasów tłuszczowych z węglowodanów, jak i z kolejami, które kwasy tłuszczowe przechodzą w drodze rozkładu. Wyjaśnia bowiem między innymi powstawanie ciał acetonowych z tłuszczów, główny rys przemiany materji głodowej albo zmienionej patologicznie w cukrzycy.

Kwasy tłuszczowe wyższe, tworzące główny składnik tłuszczów zwierzęcych i roślinnych, są nierozpuszczalne w wodzie; natomiast sole, czyli mydła z potasowcami (potasem, sodem, amonem) są rozpuszczalne w wodzie. Kwasy tłuszczowe rozpuszczają się zatem w rozcieńczonych roztworach wodorotlenków i węglanów potasowców, tworząc roztwory mydlane.

Wodne roztwory mydła mają następujące szczególne właściwości:

1. Jako roztwory soli, złożonych z mocnych zasad i słabych kwasów, ulegają hidrolizie: oddziałują przeto zasadowo.

Stężenie jonów wodorotlenowych w roztworach wodnych mydła jest znaczne w porównaniu z wodą czystą, wynosi bowiem około $\frac{1}{1000}$ stężenia normalnego. Jest jednak bardzo niskie w porównaniu z roztworami zasad lub węglanów potasowców. Utrzymywane dawniej twierdzenie, że mydła działają mocą zasady, powstającej skutkiem hidrolizy, rozwiąło się zupełnie. W roztworze normalnym mydła zaledwie $\frac{1}{1000}$ cząsteczek ulega rozkładowi na kwas i zasadę. Obecność wolnych kwasów tłuszczowych zaznacza się w następującej prawidłowości: stężenie roztwory mydlane, tworzące niby-żel z najdelikatniejszych igiełek mydła skryształizowanego, żelatynują się w tych temperaturach, które odpowiadają punktom topliwości odpowiadających kwasów. Roztwory

K w a s u	laurynowego	mirystynowego	palmitynowego	stearynowego	oleinowego
topniejącego w temperaturze:	43·6°	53·8°	62°	69·4°	14°
żelatynują się w temperaturze:	45° — 42°	53° — 52°	62° — 61·8°	69°	13° — 6°
aczekolwiek temperatura tajania mydeł czystych wynosi:	255°	250°	270°	260°	232°

*) Pozorny wyjątek stanowią kwasy nienasycone, zawarte w tranach rybich; a mianowicie kwas deglingowy i jekorynowy ($\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{O}_2$). Kwasy te są bardzo niedokładnie zbadane: okazały się niewątpliwie mieszaninami kwasu gadoleinowego ($\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$) i kwasu $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$, które również znaleziono w tranie miętusim. Podobnie figurował w dawniejszym piśmiennictwie kwas margarynowy $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$, który później okazał się mieszaniną palmitynowego $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ze stearynowym $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$. Przypuszczam, że to samo odniesie się do kilku kwasów, zawartych rzekomo w tłuszczach egzotycznych: do kwasu hyenowego ($\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$), umbelulowego ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$), izocetynowego ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$), cerotynowego ($\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$), które okazały się albo kwasami o łańcuchu rozgałęzionym, albo mieszaninami. Wszystkie kwasy normalne, dokładnie zbadane, składają się z parzystej liczby atomów węgla.

Niewiadomo, czy zjawisko to pozostaje w związku z ułatwieniem krystalizowania się mydeł przez ośrodki krystalizacyjne, dane przez ścinające się kryształki kwasów tłuszczowych, czy też przez usunięcie przeszkody dla krystalizowania się, którą te kropelki oleiste mogą stanowić: w każdym razie wskazuje na obecność w roztworze mydłanym drobnych ilości submikronowych, zawieszonych cząstek kwasów tłuszczowych.

2. Mydła potasowce tworzą w roztworach wodnych cząsteczki olbrzymiej wielkości: stearynian sodowy ($C_{18}H_{35}O_2Na$), którego masa cząsteczkowa, zmierzona w roztworze alkoholowym, odpowiada powyższemu wzorowi, tworzy w roztworze wodnym cząsteczki tak wielkie, że niepodobna przy pomocy zwykłych metod określić ich wielkości. Stąd roztwory wodne mydła są typowymi roztworami koloidowymi.

Na podstawie pomiarów ciśnienia osmotycznego w roztworach wodnych oleinianu sodowego stwierdzono dla roztworu 0·5% wego, że pozorna masa cząsteczkowa wynosi 7100, dla roztworu 3% wego: 15700; gdy natomiast masa obliczona z wzoru $C_{18}H_{33}O_2Na$ wynosi 304. W roztworze alkoholowym 0·5procentowym masa cząsteczkowa oleinianu sodowego, oznaczona na podstawie podniesienia temperatury wrzenia, wynosi — zgodnie z teorią — 301·3; w roztworze wodnym niepodobna stwierdzić podwyższenia punktu wrzenia. Charakter koloidowy mydeł zaznacza się wybitniej dopiero począwszy od mydeł kwasu laurynowego.

3. Mydło obniża potężnie napięcie powierzchniowe w roztworach wodnych; ulega przeto adsorpcji Gibbsowskiej*) i powoduje zdolność pienia się, właściwą roztworom mydłanym. W zagęszczonych warstewkach powierzchniowych więzną wszelkiego rodzaju cząsteczki luźne: jest to czynnik, na którym polegają własności czyszczące roztworów mydłanych. Mydła adsorbują się mocno w powierzchniach proszków, więc glinki, kaolinu, węgla.

4. Roztwory mydlane mają własność rozpuszczania znacznych ilości tłuszczów, kwasów tłuszczowych oraz mydeł nierozpuszczalnych w wodzie czystej. Jest to również czynnik, który ma znaczenie dla własności czyszczących mydła.

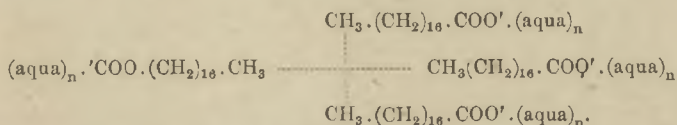
5. Roztwory mydlane — szczególnie mydła sodowego — dają się łatwo wysolić za dodaniem soli kuchennej. Mydło sodowe wypada po dodaniu $NaCl$ do roztworu jako gęsty, zbijający się osad, rozpuszczalny w wodzie czystej. Wodorotlenki i węglany potasowce ($NaOH$, KOH), dodane w nadmiarze, działają również wysalająco na mydło: stąd można nie otrzymać roztworu mydła, jeżeli zadać tłuszcz zbyt wielkim nadmiarem steżonego ługu, który na powierzchni cząstek wysoli mydło i ochroni tłuszcz przed zetknięciem z zasadą.

6. Tłuszcze, które są zupełnie nierozpuszczalne w wodzie i odgraniczają się ostrą granicą w stanie płynnym od innych roztworów wodnych, ulegają w roztworach wodnych mydeł potasowcowych emulsjonowaniu. Napięcie powierzchniowe na granicy tłuszczu i wody obniża się znacznie w obecności mydła; krople tłuszczowe, zamiast spływać się w większe, rozpraszają się w najdrobniejsze kropelki, tworząc najdelikatniejszą emulsję. Szczególnie łatwo emulsjonują się tłuszcze wtedy, kiedy są zanieczyszczone choćby przez drobne ilości kwasu tłuszczowego. (Ob. str. 136.) Temu czynnikowi przypada również udział wśród własności czyszczących roztworów mydłanych i w procesie trawienia tłuszczów w jelicie, gdzie funkcję emulsjonowania tłuszczów spełniają — w stopniu doskonalszym niż mydła tłuszczowe — mydła żółciane.

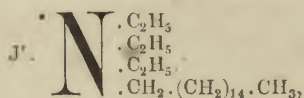
*) Por. str. 129 i nast.

Własności mydeł potasowcowych i szczególnie zachowanie się w roztworach wodnych wynikają ze szczególnej istoty chemicznej tych ciał. W cząsteczce mydła kojarzy się wysoka grupa alkilowa, właściwa parafinom, z rodnikiem jonorodnym karboksylowym. Dla grupy alkilowej wyższej jest właściwym powinowactwo cząsteczkowe wobec związków węglowych — szczególnie powinowactwo roztwórcze wobec tłuszczów; powinowactwo tem znaczniejsze, im więcej węgla w stosunku do innych pierwiastków zawiera dany związek organiczny; zarazem zupełny brak powinowactwa wobec wody. Rodnik jonorodny karboksylowy — COO' narzuca tej grupie swoje powinowactwo wobec wody: w zdysocjowanych solach sodowych reszta wieloalkilowa kwasów tłuszczowych przechodzi istotnie do roztworu. Ale szczególna budowa cząsteczki, mianowicie kształt długiego łańcucha, na którego jednym końcu stoi grupa jonorodna, sprawia to, że na dwu przeciwnych krańcach działają powinowactwa biegunowo przeciwne, a do pewnego stopnia niezależnie od siebie, tem niezależniej, im dłuższy łańcuch je rozdziela. A więc reszty jonowe kwasów tłuszczowych ujawniają na tym krańcu cząsteczki swe powinowactwo wobec wody, gdzie znajduje się karboksyl, asocjując się na krańcach przeciwnych w wielkie kompleksa, na mocy wzajemnego powinowactwa cząsteczkowego łańcuchów alkilowych*).

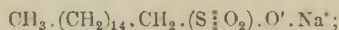
Stan cząsteczki mydła w roztworze wodnym uzmysłowi wzór schematyczny



Zupełnie podobnie, jak mydła tłuszczowe, zachowują się związki o budowie chemicznej zupełnie odmiennej, jeśli tylko zawierają podobnie grupy o charakterze przeważnie nasyconym, o powinowactwie roztwórczem przeciwnem wodzie, którym narzuca rozpuszczalność związana z nimi grupa jonorodna. Takimi ciałami są t. zw. mydła patentowe, gdzie charakter jonorodny wzmacnia grupa sulfonowa; sole zasad czwartorzędowych, zawierających wysoką grupę alkilową, np. jodek trójetylo-cetylo-amonowy:



lub cetylo-sulfonian sodowy



wreszcie sole kwasów żółciowych.

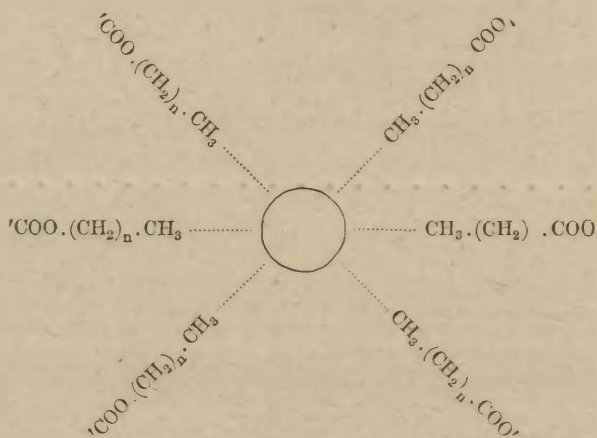
Na podstawie podobnych pojęć objaśnimy zarówno działanie czyszczące mydeł, jak ich działanie emulsjonujące na tłuszcze obojętne.

Działanie czyszczące polega w pierwszej linii na tem, że mydła adsorbują się potężnie w powierzchniach, rozluźniając warstwy innych ciał tamże zaadsorbowanych (brudu), i wypierają je z powierzchni; mydło zaadsorbowane daje się potem wypłókać przez większą ilość wody. Adsorbując się na cząstkach warstw rozluźnionych „brudu“, nadają im swą rozpuszczalność koloidową i umożliwiają wypłókanie brudu, zamykając cząstki grubsze w ściankach piany. Rozpuszczając, względnie

*) Zupełnie analogicznie kojarzą się w większe kompleksa związki, zawierające rodniki wodorotlenowe, jeśli je rozpuścić w rozpuszczalnikach organicznych, nie zawierających tych rodników.

emulsjonując tłuszcze, woski, kwasy tłuszczowe i mydła ziem alkalicznych, stanowiących spoiwo warstewek „bruda“, rozluźniają te warstewki i łatwiej już wypierają i porywają z powierzchni cząstki inne, nierozpuszczalne.

Emulsjonowanie tłuszczów, kwasów tłuszczowych i nierozpuszczalnych mydeł ziem alkalicznych wyobrażamy sobie na tej samej zasadzie, co tworzenie kompleksów w roztworach mydlanych. Na podstawie powinowactwa reszty alkilowej, zawartej w jonie kwasu tłuszczowego, do podobnych reszt alkilowych, zawartych w kwasach tłuszczowych (*similia similibus solvuntur*), powstają kompleksa podobne do tych, które powstają z samych jonów mydlanych w czystych roztworach mydlanych. Podobne kompleksa powstaną również z cząsteczki sadzy i mydła, na podstawie szczególnego powinowactwa węgla do związków organicznych. (Por. str. 141.) Kompleksa takie wyobraża schemat:



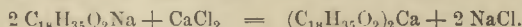
Kółko środkowe może oznaczać submikronową cząstkę tłuszczu, mydła wapieniowego, parafiny, glinki, kaolinu lub sadzy. Całość zachowuje się nie inaczej, jak złożony jon mydlany, zawarty w roztworze wodnym mydła.

Jeśli oczyścić sadzę bardzo starannie przez wynywanie zapomocą alkoholu, eteru i benzolu, to otrzymuje się preparat, który tworzy w wodzie czystej bardzo trwałą zawiesinę, ale daje się odsączyć na zwykłym, czystym sączku papierowym. Bibułka zatrzymuje cząstki sadzy, działając nie jako sito, ale na mocy przyciągania cząsteczkowego; jeśli odwrócić sączek i wmywać wodą, to sadza nie odłączy się od bibułki. Jeśli jednak sporządzić zawiesinę tejże sadzy w roztworze jednoprocetowym mydła, to zawiesina taka nie zatrzyma się na sączku; jeśli przemyć zapomocą roztworu mydlanego sączek, na którym osadziła się sadza czysta, to sadza da się natychmiast zupełnie spłukać z bibułki.

Z takich doświadczeń (Spring) wynika udział, przypadający w sprawach oczyszczania potężnemu wypieraniu przez cząsteczki mydła cząstek zaadsorbowanych z powierzchni ciał stałych i utrwalaniu tych cząstek w roztworze przez wciągnięcie ich w zjonizowane kompleksa mydlane. Z tych procesów i z pokrewnego procesu roztwarzania tłuszczów oraz innych nierozpuszczalnych związków tłuszczowatych składa się działanie czyszczące i emulsjonujące mydeł potasowych.

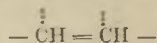
Mydła wapniowe, magnezowe i barowe kwasów tłuszczowych nasyconych i nienasyconych są nierozpuszczalne we wodzie; podobnie są nierozpuszczalne we wodzie mydła z tlenkami metalów ciężkich, natomiast takie mydła kwasów nienasyconych są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych: tak np. mydła (plastry) ołowiowe i cynkowe. Mydła wapniowe, barowe, magnezowe kwasów podwójnie i potrójnie nienasyconych (grupy kwasu linolowego i linolenowego) są rozpuszczalne również i w eterze. Na tych własnościach opiera się rozdzielanie kwasów grupy linolowej (podwójnie nienasyconej), której sole barowe rozpuszczają się w eterze, od grupy kwasu oleinowego, której sole ołowiowe rozpuszczają się w tym rozpuszczalniku, a tej grupy od grupy nasyconej (kwasu stearynowego), której sole nie rozpuszczają się w eterze.

Strącanie mydła przy pomocy soli ziem alkalicznych służy w analizie miareczkowej zarówno do miareczkowania mydeł i kwasów tłuszczowych z tłuszczów, jak i do oznaczania ziem alkalicznych i magnezu, w określaniu twardości wody. Reakcja taka odpowiada równaniu:

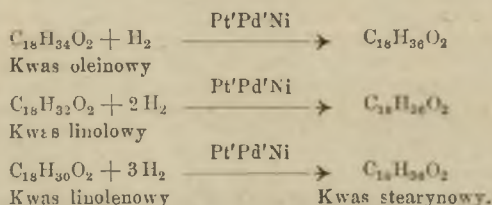


Jako sprawdzian, że reakcja przebiegła zupełnie, służy zdolność tworzenia piany, która ustaje wtedy, kiedy cała ilość mydła sodowego, zawarta w roztworze, zamieni się w nierozpuszczalne mydło wapniowe.

Wspomniano już, że kwasy tłuszczowe, występujące w przyrodzie jako części składowe tłuszczów, należą począć do szeregu kwasów nasyconych, począć do nienasyconych. Kwasy palmitynowy i stearynowy są przedstawicielami najpowszejdniejszymi kwasów nasyconych, kwas oleinowy jest (obok erukowego) przedstawicielem nienasyconych. Wiązanie podwójne, nadające kwasom nienasyconym odrębny charakter chemiczny



uwidatnia się w reakcjach, w których kwasy nienasycone przyłączają po dwa atomy jednowartościowe na każde podwójne wiązanie, i zamieniają się w pochodne kwasów nasyconych: kwas oleinowy i linolowy przyłącza wodór w obecności czerni paladowej lub platynowej, albo katalizatora niklowego i zamienia się w kwas stearynowy:

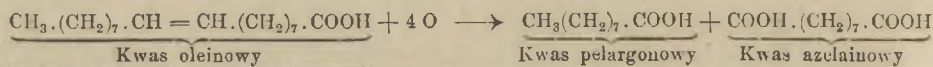


Zapomocą takich procesów przetwarza się na wielką miarę oleje i trany, zamieniając je w tłuszcze stałe; kwasy nienasycone mają o wiele niższy punkt tania, niż nasycone: np. kwas stearynowy topnieje w temperaturze 72°, gdy natomiast oleinowy topnieje już w temperaturze 14°; a punkt tania tłuszczów zależy od rodzaju kwasów tłuszczowych, które wchodzi w ich skład. Trójoleinian glicerynowy jest w temperaturze pokojowej płynem, gdy natomiast dwustearynian albo palmitynian jest w tej temperaturze twardą masą, topniejącą dopiero powyżej 50°.

Istota kwasów nienasyconych uwidatnia się w reakcjach, w których chlorowce przyłączają się do atomów węgla związanych podwójnie. Jeżeli dodać bromu do roztworu chloroformowego, zawierającego kwasy tłuste nienasycone, to barwa brunatna tego pierwiastka zniknie, pozostanie kwas dwubromostearynowy. Szczególnie gładko przyłącza się do wiązań podwójnych chlorojod (J — Cl), jeśli roztwór np. kwasu oleinowego w chloroformie zadać jodem i chlorkiem rtęciowym (metoda Hübla) albo chlorojodem (Wijjs). Na tej zasadzie można określić ilość wiązań nienasyconych, zawartych w danej próbce tłuszczu lub kwasu tłuszczowego: oznacza się zapomocą metody miareczkowej ilość jodu, wiążącą się z daną ilością kwasów tłuszczowych; ilość gramów jodu, przyłączona do 100 g tłuszczu lub kwasów tłuszczowych, nazywa się wskaźnikiem jodowym albo liczbą Hübla. Kwas oleinowy

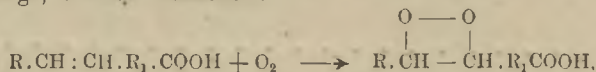
np. o masie cząsteczkowej 282 i jednym wiązaniu podwójnem, przyłączy 2 J, czyli 253·8 g jodu na gram-cząsteczkę kwasu; wskaźnik jodowy wynosi zatem 90. Jeśli dla próby badanej znajdziemy wskaźnik jodowy wyższy niż 90, to wnioskujemy, że zawiera kwasy podwójnie, wzgl. potrójnie nienasycone; jeśli wskaźnik jest mniejszy, to mieszanina zawiera kwasy tłuste nasycone.

Kwasy nienasycone ulegają łatwo działaniu czynników utleniających, a także i tlenu pierwiastkowego; miejscem mniejszego oporu są wiązania podwójne. Działanie nadmanganianu albo ozonu rozszczepia kwasy nienasycone w miejscu wiązania podwójnego; powstaje aldehyd i aldehydokwas, które utleniają się w dalszym ciągu, dając kwas prosty i kwas dwuzasadowy; z kwasu oleinowego otrzymuje się w myśl równania:



dwuzasadowy kwas azelainowy i jednowartościowy kwas pelargonowy.

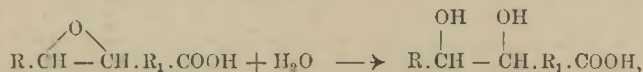
Tlen pierwiastkowy również utlenia kwasy nienasycone: szczególnie łatwo kwasy podwójnie oraz potrójnie nienasycone. Tlen przyłącza się przytem do wiązania nienasyconego, tworząc nadtlenek:



który odszczepiając przy współdziałaniu wody wodę utlenioną, daje tlenek:



Z tlenku wreszcie może powstać drogą hydrolizy dwuoksykwas:

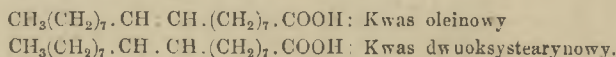


który w drodze dalszego utlenienia da aldehyd i aldehydokwas, podobnie jak po utlenieniu kwasu nienasyconego.

Pierwsza część tych przemian, mianowicie utlenienie, zamieniające kwasy nienasycone w tlenki i dwuoksykwasy, stanowi istotę schnięcia olejów i pokostów, które w cienkich warstewkach utleniają się żywo na powietrzu, zwłaszcza pod działaniem światła i katalizatorów.

Druga część, mianowicie rozłożenie kwasów na aldehydy i kwasy, oraz oksykwasy niższe, stanowi istotę zmian, określanych pospolicie jako jełczenie tłuszczów; jełczeniu ulegają tłuszcze, wystawione na działanie tlenu i światła, a ulegają w tem znaczniejszym stopniu, im więcej zawierają kwasów nienasyconych; niewątpliwie przyczyniają się do tego procesu zanieczyszczenia, działające jako katalizatory. Kwasy niższe, oksykwasy i aldehydy, powstałe z jełczenia, nadają tłuszczom zjełczalym przykry smak i woń.

W tłuszczach rodzinnych znaleziono oprócz kwasów nasyconych i nienasyconych oksykwasy i dwuoksykwasy. W oleju rącznikowym znajduje się kwas rycynolowy (oksystearynowy) $(\text{C}_{17}\text{H}_{32} \cdot \text{COH}) \cdot \text{COOH}$, oraz dwuoksystearynowy, pochodzący wyraźnie z kwasu oleinowego:



O kwasie cerebronowym była już mowa. O zawartości oksykwasów w danej próbie tłuszczu lub kwasów tłuszczowych orientuje nas oznaczenie „wskaźnika acetylowego”. Działając chlorkiem acetylowym ($\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{Cl}$), łączymy rodniki wodorotlenowe z resztą acetylową, a oczyszcwszy otrzymane w ten sposób „acetylo-tłuszcze”, zmydlamy ją następnie i oznaczamy ilość odszczepionego kwasu octowego, który można oddestylować i w destylacie miareczkować. Każdej cząsteczce kwasu octowego odpowiada rodnik wodorotlenowy, zawarty w badanej próbie.

Właściwości i skład poszczególnych kwasów tłuszczowych streszczamy w tablicy na str. 374 i 375.

Ilość całkowitą kwasów tłuszczowych, zawartych w danej próbie (tkanki, wydzieliny, lub jakiegokolwiek materiału) oznacza się zapomocą metody Liebermana albo Kumagawy i Suto: zasadą tych metod jest zupełne zmydlenie i rozłożenie tkanki przez działanie stężonego roztworu wodorotlenku potasowego w alkoholu; z roztworu alkalicznego mydeł wyciąga się przy pomocy eteru ciała obojętne, jak wyższe alkohole, cholesteryn, wreszcie zasadową sfingozynę; potem rozkłada się mydła przez mocny kwas solny; oswobodzone kwasy tłuszczowe wyciąga się z pomocą lekkiej benzyny, waży się lub miareczkuje pozostałość po odpędzeniu benzyny. Oznaczając przez miareczkowanie ilość zasady, potrzebną na zobojętnienie danej ilości kwasów tłuszczowych wobec fenoloftaleinu, określamy przeciętną masę cząsteczkową tych kwasów; charakteryzujemy je bliżej przez wskaźnik jodowy, oraz acetylowy. Zapomocą tych metod oznacza się całkowitą ilość kwasów tłuszczowych, wchodzących w skład danej tkanki lub próby materiału bądźto w stanie wolnym, bądź też w składzie tłuszczów, wosków, estrów cholesterynowych, fosfatydów i cerebrozydów.

C. Pochodzenie i przemiana kwasów tłuszczowych w ustroju zwierzęcym.

Kwasy tłuszczowe dostają się do ustroju zwierzęcego w postaci tłuszczów pokarmowych; sok trzustkowy rozkłada w dwunastnicy tłuszcze na kwasy tłuszczowe i na glicerynę; kwasy tworzą mydła z węglanami, zawartymi w soku trzustkowym i w żółci. Mydła ulegają wessaniu do komórek nabłonka jelitowego; w tych komórkach odbywa się synteza ponowna tłuszczu z wchłoniętych kwasów i gliceryny wessanej, albo utworzonej przez ustrój. Komórki nabłonka jelitowego oddają kropelki tłuszczowe do naczyń układu chłonnego, przez który płyną do przewodu piersiowego i tam zlewają się — jako delikatna emulsja, czyli mlecz — do żyły głównej. Krążą przez jakiś czas w krwi, poczem przechodzą do komórek pokładów tłuszczowych. Rodzaj kwasów, zawartych w tłuszczu spożytym, ulega w tych przemianach co najwyżej zmianom bardzo nieznacznym: stąd wynika, że rodzaj tłuszczów egzogenicznych, pochodzących z pokarmu a złożonych w pokładach tłuszczowych, zależy od rodzaju tłuszczów, zawartych w pożywieniu.

Nie wszystkie tłuszcze, złożony w pokładach tłuszczowych i w tkankach, pochodzą z tłuszczów, zawartych w pożywieniu. Ustroje zwierzęce tworzą wszystkie części składowe tłuszczów w drodze syntezy: zarówno kwasy tłuszczowe, jak glicerynę. Materiałem, z którego kwasy tłuszczowe powstają, są węglowodany.

Dowody na to twierdzenie są zaczerpnięte przedewszystkiem z eksperymentów hodowlanych, odnoszących się do tuczenia bydła i nierogacizny. Podamy jako przykład eksperyment Czerwińskiego:

Porównano dwa młode wieprze, pochodzące z tego samego miotu, a o równej wadze i rozwoju; jednego zabito i analizowano, drugiego prosiaka karmiono przez

A. Kwasy nasycone.

Tablica 39.

	Znachodzi się	Temperatura tajania	Ciepłzar właściwy	Rozpuszczalność w wodzie	Ciepło spalania 1 g
Kwas octowy CH_3COOH	w maśle krowiem	16°	1·055	miesza się we wszelkich stosunkach	
Kwas masłowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	w maśle krowiem	+ 2°	0·958	"	5·94 Kal
Kwas izowalerjanowy $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	w tranie delfinowym	— 51°	0·931		6·634 Kal
Kwas kapronowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	w maśle krowiem oraz kokosowem	< — 18°	0·925		
Kwas kaprylowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	"	+ 16·5	0·914	1 część w 400 częściach wody wracej	7·916 Kal
Kwas kaprynowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	"	31·3°	0·930	w 1000 częściach	8·427 Kal
Kwas laurynowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	w tłuszczu laurowym	43·6°	0·883		8·844 Kal
Kwas mirystynowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	w tłuszczu muszkatowym	53·8°	0·862	Nierozpuszczalny	9·00 Kal
Kwas palmitynowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	we wszystkich tłuszczach	62·0°	0·852 (w temp. 62°)	"	9·226 Kal
Kwas stearynowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	"	72°	0·854 (w temp. 62°)	"	9·43 Kal
Kwas arachinowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	w oleju orzechów ziemnych	77°		"	
Kwas behenowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	w oleju behenowym (z Moringa oleifera)	84°		"	9·80 Kal
Kwas karnaubowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	w wosku karnaubowym	72·5		"	

B. Kwasy nienasycone.

a) Szereg kwasu oleinowego.

	Znachodzi się	Temperatura tajania	Cieężar właściwy	Rozpuszczalność w wodzie	Ciepło spalania 1 g
Kwas hypogejowy $C_{16}H_{30}O_2$	w obrocie i w tłuszczu arachinowym	33°		nierozpuszczalny	
Kwas oleinowy	we wszystkich tłuszczach	14°	0·894	"	
Kwas erukowy	w olejach rzepakowym i wogóle nasion krzyżowych	33°			9·74 Kal

b) Szereg kwasu linolowego i linolenowego.

Kwas linolowy $C_{18}H_{32}O_2$	w oleju lnianym, konopnym, makkowym, słonecznikowym	< -15°	0·921	nierozpuszczalny	
Kwas kefalinowy $C_{18}H_{32}O_2$	w kefalinie z mózgu	-8°			
Kwas linolenowy $C_{18}H_{30}O_2$	Jak linolowy	płynny		"	

C. Oksykwasy.

	Znachodzi się	Temperatura tajania	Cieężar właściwy	Rozpuszczalność w wodzie	Ciepło spalania 1 g
Kwas rącznikowy $C_{18}H_{34}O_3$	w oleju rącznikowym	16°	0·940	nierozpuszczalny	
Kwas rapinowy $C_{18}H_{34}O_3$	w oleju rzepakowym	płynny			
Kwas cerebronowy	w galaktolipinie (wszelkich komórkach, tkance nerwowej)				

cztery miesiące intensywnie jęczmieniem. Wieprz-świadek zawierał: 960 g białka i 690 g tłuszczu. Wieprz karmiony otrzymał w ciągu 4 miesięcy: 7490 g białka i 660 g tłuszczu, oprócz tego bardzo wiele skrobi. Po czterech miesiącach wieprz karmiony zawierał: 2520 g białka i 9250 g tłuszczu. A zatem wytworzył tłuszczu 7900 g, zatrzymał białka 1560 g.

Węgiel, zawarty w białku niezatrymanem (około 3200 g węgla), nie może być źródłem węgla, zawartego w ilości 5900 g w tłuszczu wytworzonym. Wiadomo pozatem z innych eksperymentów, że niepodobna utuczyć zwierząt lub ludzi*) przez wyłączne karmienie białkiem. Jako źródło tłuszczów — a raczej kwasów tłuszczowych — endogenicznych uważamy zatem głównie węglowodany**).

Umiejętne tuczenie posługuje się planowo jużto składaniem tłuszczów egzogenicznych w pokładach zwierząt domowych, jużto wytwarzaniem tłuszczów endogenicznych w ich tkankach, a to w celu wyprodukowania wielkich ilości tłuszczów, nadających się na pokarm ludzki. Tuczenie świń zmierza do wytworzenia jak największych ilości właściwego tłuszczu wieprzowego; własności tego tłuszczu — niska temperatura topliwości — nadają się doskonale na pokarm ludzki. Tuczy się zatem wieprze pokarmem, zawierającym bardzo niewiele tłuszczu, niewiele białka, a bardzo wiele skrobi: u nas ziemniakami, na zachodzie kukurydzą z dodatkiem mleka zbieranego. Tłuszcz endogeniczny przeżuwaczków jest natomiast łojem, topniejącym w temperaturach wyższych, tłuszczem trudno strawnym i niezbyt cenionym w strefach północnych: umiejętnie tuczenie podaje zatem bydłu i baranom wytłoczyny nasion tłustych, ażeby w pokłady tłuszczowe tych zwierząt wprowadzić kwasy tłuszczowe nienasycone, topniejące w temperaturach niższych.

Objasni to następujące zestawienie liczebne:

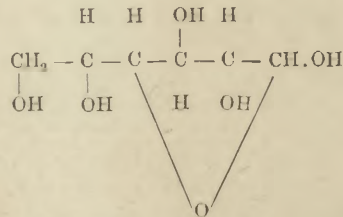
Tablica 40.

T ł u s z c z	O temperaturze tania	Zawiera mieszaninę kwasów tłuszczowych, złożoną z	
		odsetek kwasów stałych	odsetek kwasów płynnych
Wołu tucznego	40·4°	38	62
Wołu chudego	49·7°	77	23
Wieprza tłustego	36·5°	28	72
Wieprza chudego	38°	32	68

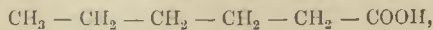
*) Nie można *a limine* uważać za rzecz wykluczoną, ażeby tłuszcze, albo kwasy tłuszczowe powstawały z białka. Skoro węglowodany powstają z białka, a tłuszcze z węglowodanów, to oczywiście może i z białka powstać tłuszcz. Można tylko tyle twierdzić, że białko pokarmowe nie wchodzi praktycznie w rachubę jako substancja macierzysta tłuszczów endogenicznych ustroju zwierzęcego.

**) Ze względów na dzieje naszej nauki i na zmiany, którym ulegają poglądy, warto przytoczyć, że do niedawna uważano białko za jedyny materiał, z którego w ustroju zwierzęcym powstaje tłuszcz. Pokolenie wielkich mistrzów fizjologii — głównie C. Voit — i teoretyków hodowli bydła — np. Henneberg — było o tem przekonane. Uważano już za wielkie ustępstwo, kiedy Henneberg oświadczył w r. 1876, że przychyła się do zdania Dra Gilberta (wielkiego angielskiego eksperymentatora w dziedzinie rolnictwa i hodowli) i przyznaje, że tłuszcze mogą powstać także z węglowodanów. Ob. np. Wilckens, „Form und Leben der Haustiere“, Wiedeń 1878, str. 926. O związku tej kwestji ze sprawami tłuszczenia tkanek będzie mowa później.

Aczkolwiek powstawanie w ustroju zwierzęcym kwasów tłuszczowych z węglowodanów jest faktem pewnym, to jednak niewiele można powiedzieć o chemizmie 'rednim tej przemiany. Przetworzenie łańcuchów węglowych, obsadzonych (jak w cukrze gronowym) gęsto przez wodorotleny:

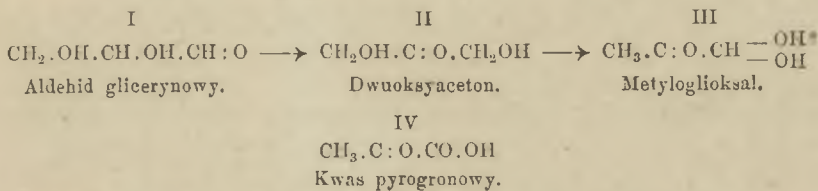


w łańcuchy węglowodorowe, zawarte w kwasach tłuszczowych (jak w kapronowym):

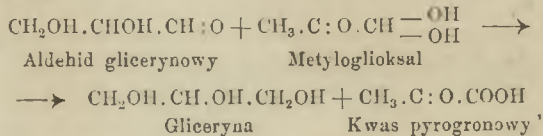


jest z pewnością procesem bardzo złożonym.

W rozkładzie biochemicznym cukrów powstają jako pierwszo przetwory pośrednie układy, złożone z trzech atomów węgla:



Kwas pyrogronowy, który może powstać (jak w fermentacji siarczynowej drożdży) przez reakcję



rozpada się łatwo na aldehyd octowy:



a w fermentacji alkoholowej powstaje z tego aldehydu i metylogliksalu alkohol etylowy i kwas pyrogronowy:

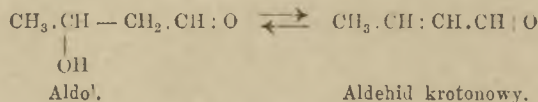


Wyobrażamy sobie, że te fragmenta cząsteczki cukrowej, których pośredni udział łatwo dostrzec we wszelkich przemianach biochemicznych cukru, stanowią również i tworzywo, z którego powstaje szkielet węglowy kwasów tłuszczowych. A ponieważ wszystkie kwasy tłuszczowe zawierają liczbę atomów węgla parzystą i podzielną przez liczbę 2, przeto nasuwa się myśl, że resztą, z której przez kondensację powstają szkielety kwasów tłuszczowych, musi być aldehyd octowy, albo kwas pyrogronowy,

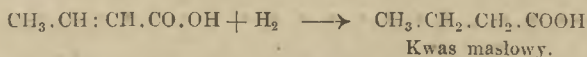
z którego aldehyd odszepia się i natychmiast *in statu nascendi* kondensuje. Przez kilkakrotne powtórzenie kondensacji aldolowej, której pierwowzorem jest synteza aldolu z dwóch cząsteczek aldehydu octowego:



mogą powstać normalne łańcuchy wyższych oksyaldehydów, albo aldehydów nienasyconych, odpowiadających im podobnie, jak nienasycony aldehyd krotonowy aldolowi:



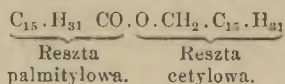
Z aldehydu krotonowego mogłyby powstać przez utlenienie kwas krotonowy, z kwasu krotonowego przez redukcję kwas masłowy:



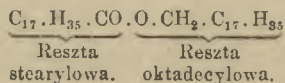
Podobne przemiany mogłyby przetworzyć także i pośrednie aldehydy nienasycone w kwasy nasycone.

Przy założeniu, że bezpośrednią substancją macierzystą danego kwasu tłuszczowego jest aldehyd, różniący się od kwasu tylko brakiem atomu tlenu, jest oparte na następującej podstawie:

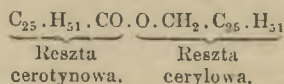
W świecie roślinnym i zwierzęcym znajdują się liczne rodzaje wosków takich, w których kwas i alkohol są utworzone z jednakowych szkieletów z jednakowych liczb atomów węgla. Olbrot, czyli wosk zawarty w cząstkach wielorybich, składa się przeważnie z palmitynianu cetylowego:



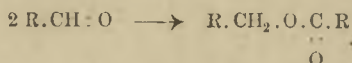
W tłuszczu gruczołu kuprowego ptaków znajduje się stearynian oktadecylowy:



Podobnie w wosku chińskim cerotynian cerylowy:

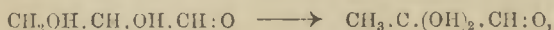


Dziwny ten zbieg nie jest przypadkowy, gdyż pozatem alkohole cerylowy, cetylowy i oktadecylowy są ciałami raczej rzadkimi, bynajmniej nie tak powszednimi, jak kwas sterynowy i palmitynowy, albo gliceryna. Przyпускаjemy, że uważane estry powstają bezpośrednio z aldehydów wspólnych kwasom i alkoholom, w reakcji Canizzara:

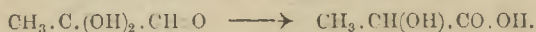


Ustrój zwierzęcy zawiera czynniki, które takie reakcje przyspieszają; jest to jeden rodzaj działania tych czynników (zaczynów), które działają zarazem jako czynniki utleniające (oksydazy) i redukujące (redukazy). W reakcji Canizzara odbywa się redukcja połowy aldehydu kosztem utlenienia drugiej połowy (Parnas).

Pozostaje zagadnienie: w jaki sposób odbywa się redukcja grup nienasyconych lub wodorotlenowych w wyższych aldehydach, powstałych drogą kondensacji aldolowej? Na każde n skondensowanych cząsteczek aldehydu octowego trzeba przecież $(2n - 2)$ atomów wodoru, ażeby łańcuch nienasycony zamienić w nasycony. Uczni, którzy wypowiadali swoje zdanie o powstawaniu tłuszczów z cukrów, zadawali się stwierdzeniem, że przemiana taka jest redukcją, nie zastanawiając się nad pochodzeniem zużytego wodoru i nad rodzajem utlenienia, które odpowiada uważanej redukcji. Ustrój zwierzęcy nie rozporządza innymi środkami redukującymi, jak nietrwale, łatwo utleniające się grupy aldehydowe lub alkoholowe; redukcje organiczne wyglądają zatem zasadniczo podobnie, jak reakcja Canizzara: kosztem utlenienia jednej cząsteczki redukuje się druga, często nawet redukują się w tej samej cząsteczce jedne grupy kosztem utlenienia drugich; poznaliśmy już taką reakcję w przemianie aldehydu glicerynowego w metylogliksal:



a metylogliksalu w kwas mleczny:

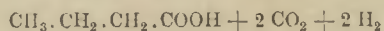


Takie redukcje przez przesunięcie tlenu śródcząsteczkowe nazywano dawniej trafnie oddychaniem śródcząsteczkowym.

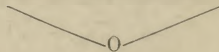
Niektóre drobnoustroje gnilne, żyjące beztlenowo, zamieniają cukier gronowy w kwas masłowy, dwutlenek węgla i wodór:



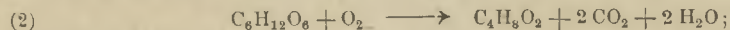
Jest to przemiana, w której wszystkie ciała, stojące po stronie prawej równania, pochodzą z cukru gronowego. Układ:



jest zatem równie utleniony, jak układ:



a pierwszy powstał z drugiego tylko przez przesunięcie tlenu. Gdyby podobna przemiana odbywała się w ustrojach, zużywających tlen, to odpowiadałaby prawdopodobnie równaniu:



a zatem polegałaby w utlenieniu całości, połączonej z redukcją trzech na sześć atomów węgla, zawartych w cząsteczce glukozy, a utlenieniem trzech innych.

Podobnie wyobrażamy sobie sumarycznie przemianę węglowodanów w kwasy tłuszczowe: być może, że proces ten odbywa się wśród zużycia tlenu, jak w równaniu (2), może raczej podobnie do równania (1), ale bez odszczepienia wodoru, zużytego może w innej redukcji. Czynniki redukującymi są prawdopodobnie aldehydy, występujące pośrednio.

Przemiana cukrów w tłuszcze odbywa się na warsztacie substancji żywej, cały szereg złożonych reakcyj, które się na nią składają, przebiega w bezpośrednim następstwie; nie udało się dotąd wykryć ani jednej substancji, którą możnaby uważać za świadka przemian pośrednich. Myśli, rzucone tu, nie są oparte na analogiach ściślejszych, lecz są tylko hipotezami.

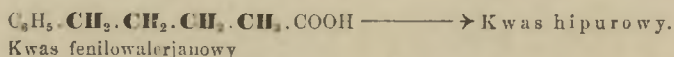
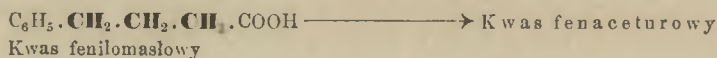
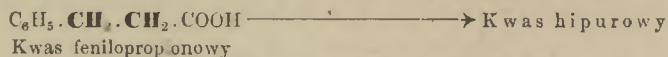
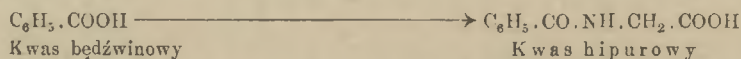
O wiele dalej sięgają wiadomości, dotyczące rozkładu kwasów tłuszczowych w ustroju zwierzęcia wyższego i człowieka.

Opierają się one na badaniach eksperymentalnych, które F. Knoop wykonał za inicjatywą Hofmeistra w r. 1903*).

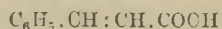
Knoop podawał psom kwasy tłuszczowe, w których atom węgla, stojący na końcu cząsteczki przeciwległym grupie karboksylowej, jest związany z resztą fenilową: więc kwas feniloctowy, β -fenilopropionowy, γ -fenilomasłowy, δ -fenilowalerjanowy.

Wiadomo, że kwas będzwinowy nie spala się w ustroju zwierzęcym, lecz wydalą się w moczu jako benzoiloglikokol, czyli kwas hipurowy. Podobnie nie spala się, ani nie zamienia w kwas będzwinowy najbliższy jego homologon, kwas feniloctowy ($C_6H_5-CH_2.COOH$); kwas ten wydalą się jako fenilacetylo-glikokol, czyli kwas fenaceturowy: $C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OH$. Łatwo wyciągnąć zarówno kwas hipurowy jak fenaceturowy z moczu zapomocą eteru lub estru octowego, wykrystalizować i rozpoznać przez oznaczenie temperatury tajania.

Knoop odkrył, że kwasy fenilotłuszczowe zamieniają się w ustroju psa z największą prawidłowością albo w kwas hipurowy, albo w kwas fenaceturowy. Prawidłowość wynika z następującego zestawienia wyników:



W kwas hipurowy zamieniają się również i pochodne kwasu fenilopropionowego, mianowicie kwas cynamonowy:



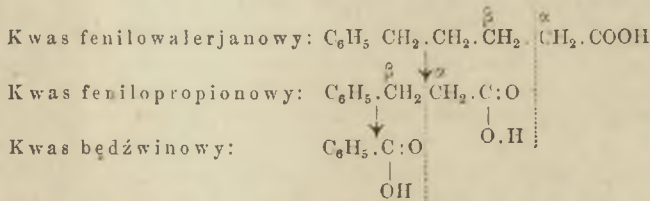
oraz benzoiloctowy:



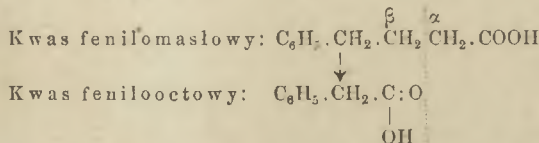
Z doświadczeń Knoopa wynika, że kwasy fenilotłuszczowe, zawierające w łańcuchu normalnym liczbę parzystą atomów węglowych, spalają się w ustroju zwierzęcym na kwas będzwinowy, natomiast kwasy o liczbie nieparzystej spalają się na kwas feniloctowy. Spalanie zwierzęce ujmuje zatem z kwasów tłuszczowych po dwa atomy węgla naraz, odszczeplając atom węgla α od atomu β i zamieniając przez utlenienie grupę β w grupę karboksylową.

*) Hofmeisters Beiträge, tom 6, str. 150 (1904).

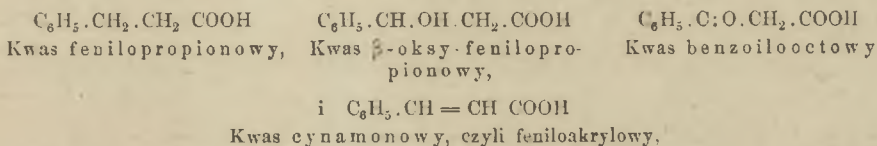
Przemianę tę przedstawia dla kwasów nieparzystych schemat:



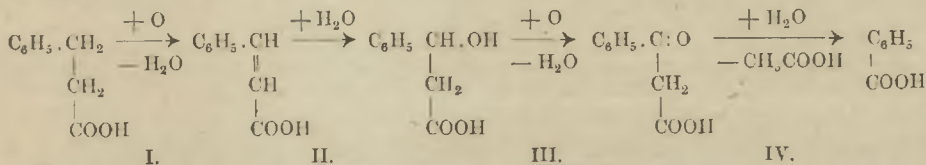
Dla kwasów parzystych:



Ponieważ w szeregu nieparzystym zamieniają się w kwas będzwinowy następujące kwasy:



przeto można ująć przemianę kwasu fenilpropionowego w będzwinowy w całkowity schemat:



Dowody na poszczególne etapy, uwidocznione w tym schemacie, podamy w dalszym ciągu.

Eksperymenty nad przemianą kwasów fenilotłuszczowych doprowadziły zatem do wyników, które streścimy w następujących twierdzeniach:

1. Spalanie zwierzęce odszczepia z kwasów fenilotłuszczowych po dwa atomy węglowe, mianowicie karboksyl i grupę α , zamieniając dany kwas w homologon, niższy o 2 albo $n \times 2$ członów. Grupa β zamienia się przytem w karboksylowa.

2. Spalenie takie odbywa się stopniowo: pierwszy krok stanowi utlenienie, zamieniające kwas w kwas α - β nienasycony; drugi krok: przyłączenie wody i utworzenie β -oksykwasu; trzeci krok: utlenienie β -oksykwasu na β -ketonokwas; ostatni: rozszczepienie β -ketonokwasu na kwas tłuszczowy niższy o 2 członów i na kwas octowy. Proces ten powtarza się dopóty, dopóki nie powstanie przetwór, niepalny w ustroju zwierzęcym, jak kwas będzwinowy lub feniloctowy.

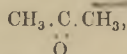
Jeśli zastosować do przemiany tłuszczowych rodzimych kwasów prawa, odnoszące się do kwasów fenilotłuszczowych, to przedewszystkiem wyjaśni się fakt, że w tłuszczach rodzimych występują wyłącznie kwasy tłuszcz-

czowe parzyste. Jeśli synteza daje w ustrojach zwierzęcych wyłącznie kwasy parzyste, a spalenie odszczepia zawsze po dwa atomy węgla, to w rozkładzie mogą powstać znowu tylko kwasy parzyste. Mieszanina tłuszczów, zawierająca prawdopodobnie cały szereg przetworów pośrednich w rozkładzie tłuszczów egzogenicznych i endogenicznych, mianowicie masło, składa się istotnie z wszystkich kwasów parzystych, od octowego do stearynowego, a nie zawiera zupełnie kwasów nieparzystych.

Wkrótce po wykryciu reguły Knoopa udało się sprawdzić ją na kwasach tłuszczowych rodzimych i zarazem objaśnić z jej pomocą kilka najważniejszych faktów patologji chemicznej.

*

W moczu osobników chorych na cięższą cukrzycę (*diabetes mellitus*), u zwierząt chorych na cukrzycę eksperymentalną, oraz w moczu osób lub zwierząt głodzonych*) lub żywionych wyłącznie tłuszczem, znachodzi się ciało, którego woń aromatyczna była już znana lekarzom w czasach dawniejszych, ale rozpoznane względnie niedawno. Jest to aceton:

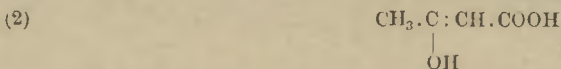


czyli keton dwumetylowy**). Ciałem macierzystym acetonu jest kwas acetoctowy czyli dwuoctowy, który wraz z acetonem i kwasem β -oksymasłowym stanowi część składową moczu, wydalonego w wymienionych stanach patologicznych; określa się te ciała pospolicie jako ciała ketonowe czyli acetonowe***).

Kwas acetoctowy czyli dwuoctowy:



jest substancją tautomeryczną†), której odczyn odpowiada bądźto wzorowi powyższemu (1), jako odczyn kwasu β -ketonomasłowego, bądź też wzorowi



jako odczyn kwasu β -oksykrotonowego. Jako kwas ketonowy daje odczyn ketonowy, łącząc się np. z hidrazynami; jako pochodna kwasu nienasyconego (2) przyłącza chętnie brom i daje charakterystyczną reakcję z chlorkiem żelazowym, mianowicie mocne fioletowe zabarwienie (odczyn Gerharda ††). W rzeczywistości kwas acetoctowy składa się z mieszaniny obydwu odmian, pozostających w stanie równowagi chemicznej:

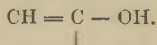
*) W stanie głodowym ustrój zwierzęcy żyje niemal wyłącznie za swoich zapasów tłuszczowych.

**) Odczyn acetonu, oraz kwasu acetoctowego, ob. Parnas, Wskazówki i objaśnienia (Warszawa 1919).

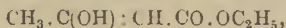
***) Por. Marchlewski, Podręcznik do badań (1916), str. 182—191, 192—195 (aceton i kwas dwuoctowy, str. 172—177 (kwas oksymasłowy).

†) Por. str. 286.

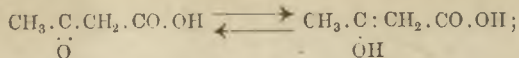
††) Fioletowe i niebieskie zabarwienia z chlorkiem żelazowym są odczynami grupy enolowej, czyli wodorotleniu, związanego z węglem nienasyconym:



Odczyn takie dają również wszelkie fenole, kwas salicylowy i podobne, gdyż zawierają grupę enolową. Odczyn żelazowy kwasu acetoctowego nie polega na utworzeniu soli żelazowej z grupą karboksylową kwasu, gdyż podobne zabarwienie daje ester acetoctowy

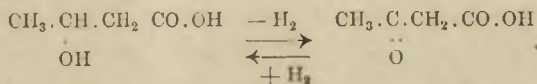


który grupy karboksylowej nie zawiera.



jeżeli odmiana ketonowa zużywa się w której ze swoich reakcyj, wtedy w miarę jej znikania przetwarza się odmiana enolowa dopóty na ketonową, dopóki nie przywróci się pierwotna równowaga, określona przez współczynnik prawa działania mas. Podobnie przetwarza się odmiana ketonowa w enolową, jeśli reakcja zużywa tę odmianę.

Kwas β -oksymasłowy i kwas acetoctowy pozostają względem siebie w stosunku alkoholu drugorzędowego i ketonu: grupa alkoholowa kwasu oksymasłowego utlenia się, dając ketonową acetoctowego, a ta redukuje się, dając alkoholową:



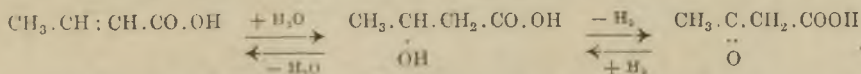
Procesy takie odbywają się w ustroju zwierzęcym: można zarówno wykazać, że kwas β -oksymasłowy, dodany do krwi utlenionej, przetwarzanej przez wątrobę, utlenia się po części na kwas acetoctowy, jak i redukcję kwasu acetoctowego, dodanego do miazgi wątrobowej, przy czem powstaje kwas β -oksymasłowy optycznie czynny, lewoskrętny.

Kwas β -oksymasłowy, występujący w ustrojach w odmianie lewoskrętnej, wykrywamy na podstawie tej własności optycznej. Jeśli gotować kwas β -oksymasłowy w płynie kwaśnym, to zamieni się — przez odszczepienie wody — w nienasycony kwas krotonowy:



Kwas krotonowy.

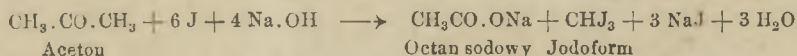
Kwas krotonowy zamienia się w β -oksymasłowy i acetoctowy, jeśli go przetaczać z krwią przez wątrobę przeżywającą:



Kwas acetoctowy jest substancją nietrwałą: w stanie wolnym — a zatem w roztworach kwaśnych — rozkłada się, dając aceton i dwutlenek węgla:



Reakcja taka przebiega zupełnie, jeśli gotować kwas acetoctowy z kwasem mocnym; aceton można przytem przekroplić, zebrać w zimnej wodzie i miareczkować przy pomocy metody jodometrycznej: aceton zamienia się pod działaniem zasadowego roztworu jodowego



w jodoform; dodając zatem do płynu, zawierającego aceton, odmierzoną ilość mianowanego roztworu jodu i węglanu sodowego, pozwalamy tej reakcji odbyć się, poczem wyzwała się przez zakwaszenie jod pozostały i miareczkuje zapomocą podsiarczynu. Oznaczając kolejno: 1. ilość acetonu, którą można wypędzić z płynu zapomocą prądu powietrza; 2. ilość acetonu, która powstaje skutkiem gotowania płynu z kwasem; 3. ilość acetonu, która powstaje, jeśli płyn gotować z kwasem siarczanym, wkraplając kwasu chromowego, oznacza się ilościowo aceton wolny, kwas acetoctowy i kwas β -oksymasłowy, zawarte w danym płynie, np. moczu, krwi lub wyciągu z tkanki.

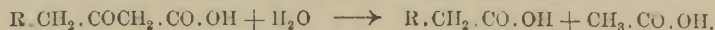
Rozkład kwasu acetoctowego na aceton i dwutlenek węgla odbywa się w płynach ustroju kwaśnych, szczególnie w moczu; podobnie i w tkankach, lecz w stopniu niewątpliwie bardzo słabym. Stąd mocz, w którym wydzielili się kwas acetoctowy, zawiera zawsze aceton, a jeśli nie jest zupełnie świeży, to może zawierać sam tylko aceton, powstały z rozkładu kwasu; z tego samego powodu uchodzi aceton wraz z dwutlenkiem węgla, wydzielającym się w płucach, a po woni acetonowej oddechu można rozpoznać u chorych acetonurję, wzgl. acetonemję. A jednak aceton nie jest przetworem fizjologicznej przemiany kwasu acetoctowego: aceton jest ciałem niespalającym się w ustroju, podczas gdy kwas acetoctowy spala się zupełnie w warunkach normalnych. Tworzenie się acetonu w wydalinach ustroju zwierzęcego, proces normalny, jako proces chemiczny, a przytem niefizjologiczny, można porównać ze zboczeniem na ślepy tor i wycofanie z normalnej przemiany i wymiany. Określono takie niefizjologiczne przetworzy ostateczne jako *parektropje**): są to zboczenia od normalnej przemiany, wynikające z nietrwałości przetworów pośrednich.

Kwas acetoctowy rozkłada się w normalnej przemianie w tem miejscu, w którym powstaje, albo też szybko przenosi się na miejsce zużycia i tam się spala; jeśli spalenie jest (w braku węglowodanów) wstrzymane, wtedy nagromadzi się w stężeniach wyższych i może ulec rozkładowi na aceton, zwłaszcza w miejscach kwaśniejszych ustroju.

Normalny fizjologiczny rozkład kwasu acetoctowego odpowiada prawdopodobnie temu, któremu ciało ulega w płynach zasadowych: jest to t. zw. rozkład kwasowy**) kwasów β -ketonowych: z cząsteczki kwasu acetoctowego powstają — wśród przyłączenia cząsteczki wody — dwie cząsteczki kwasu octowego:



Taki rodzaj rozkładu zamienia każdy kwas β -ketonowy w kwas octowy i w kwas tłuszczowy, niższy o dwa atomy węglowe:



W eksperymentach Knoopa napiętnowano i utrwalono grupę metylową kwasów tłuszczowych przez sprzęgnięcie z resztą fenilową. Jeśli kwas acetoctowy pochodzi z kwasów tłuszczowych, a w pewnych warunkach — choćby patologicznych — ustroju jest wydalina względnie trwałą, to dana jest możność sprawdzenia reguły Knoopa na kwasach tłuszczowych rodzimych.

Sprawdzono ją zapomocą dwojakich metod: Embden i jego uczniowie przetaczali krew dobrze utlenioną przez wątrobę przeżywającą psa, dodając do krwi kwasów tłuszczowych***) i oznaczali ilościowo sumę acetonu i kwasu acetoctowego, oraz oksymasłowego, które powstały, porównując je ilościowo z takimi, które powstają przy przetaczaniu krwi utlenionej samej. L. Schwarz oraz J. Baer z L. Blumem podawali sole kwasów tłuszczowych chorym na ciężką cukrzycę i stwierdzili, które z tych kwasów wywołały wzmoczone wydalenie ciał acetonowych†).

*) O. Neubauer, Deutsches Archiv für klinische Medizin, 95, str. 211, 1909.

**) W przeciwstawieniu do uważanego poprzednio rozkładu ketonowego.

***) W postaci soli sodowych.

†) Wyniki tych badań oparł Fischler przez ciekawe eksperymenty na psach z „odwrotną przetoką Ecka“; u zwierząt tych żyłę główną dolną wszyto w żyłę wrotną, tak, że cała krew żylna z odnóży dolnych, nerek i t. d. płynęła przez wątrobę do serca. U takich zwierząt łatwiej występuje acetonomocz.

Wynik doświadczeń był taki, jaki przewidziano na podstawie reguły Knoopa. Ciała acetonowe powstają z kwasów tłuszczowych, które w łańcuchu normalnym zawierają liczbę parzystą atomów węgla; kwasy nieparzyste nie dają ciał acetonowych.

Tablica 41.

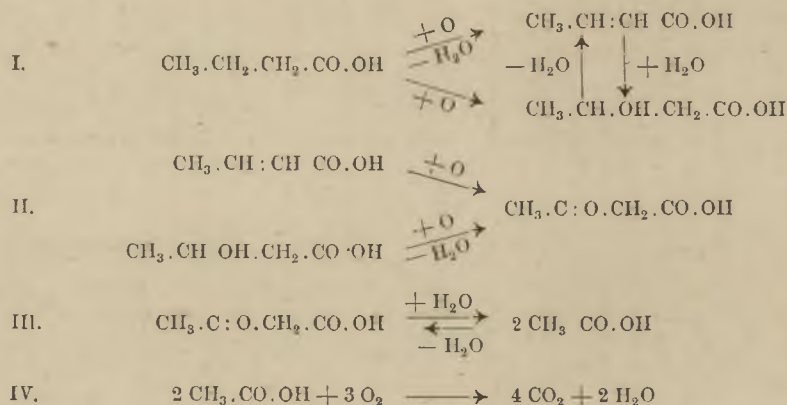
K w a s	W z ó r	Daje ciała acetonowe: +, nie daje ciał acetonowych: —
$C_3H_6O_2$: Propionowy	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COOH$	—
$C_4H_8O_2$: Masłowy	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$	+
$C_4H_8O_2$: Izomasłowy	$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot CO \cdot OH$	—
$C_5H_{10}O_2$: Walerjanowy . . .	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$	—
$C_5H_{10}O_2$: Izowalerjanowy .	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$	+
$C_6H_{12}O_2$: Kapronowy	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$	+
$C_6H_{12}O_2$: Izokapronowy . .	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle CH \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot OH$	—
$C_8H_{16}O_2$: Kaprylowy	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$	+
$C_{10}H_{20}O_2$: Kaprynowy . . .	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$	+

Uogólniając wyniki tych doświadczeń i opierając się na fakcie, że ciała acetonowe wydalają się z ustroju zwierzęcego wtedy, kiedy ustrój żyje wyłącznie na tłuszczu (pokarmowym lub zapasowym), dochodzimy do następujących twierdzeń:

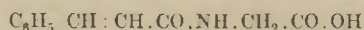
1. Kwas acetoctowy — a z nim β -oksymasłowy i aceton — powstaje z kwasów tłuszczowych normalnych a parzystych, a zatem z wszystkich tych kwasów, które wchodzi w skład tłuszczów rodzimych.

2. Kwas acetoctowy powstaje bezpośrednio z kwasu masłowego, a kwas masłowy z kwasów parzystych wyższych. Każdy kwas tłuszczowy utlenia się stopniowo, zamieniając się w kwas β -oksytłuszczowy; kwas β -oksytłuszczowy zamienia się w kwas β -ketonowy, ten ulega rozkładowi kwasowemu, dając kwas tłuszczowy parzysty, niższy o dwa atomy węgla, i kwas octowy. Nowy kwas parzysty ulega takim samym przemianom i daje znowu kwas parzysty, niższy o dwa człony. Taka przemiana idzie w ustroju normalnym zapewne aż do kwasu octowego, w stanach patologicznych zatrzymuje się na kwasie acetoctowym i związanych z nim kwasie β -oksymasłowym oraz acetonie.

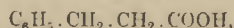
Następujące równania wyobrażają przemiany kwasu masłowego:



Ad I i II. Trudno orzec, czy kwas oksymasłowy, czy też krotonowy jest pierwotnym przetworem, powstającym z kwasu masłowego. Uważając z powodów ogólniejszych, które później wyłożymy, odszczepienie wodoru za pierwszy krok w przebiegu utlenień organicznych i opierając się na fakcie analogicznym, mianowicie wydaleniu cynamonilo-glikokolu:



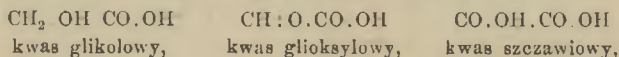
w moczu psa, który zażył kwasu fenilopropionowego:



uważamy kwas krotonowy za pierwszy etap.

Ad III. Wątroba psa syntetyzuje kwas acetoctowy z przetoczonego kwasu octowego; reakcja III jest w ustroju prawdopodobnie reakcją odwracalną, choć niewątpliwie przebiega głównie w kierunku, zaznaczonym przez większą strzałkę.

Ad IV. Szczegółów o spalaniu kwasu octowego nie znamy. Wiadomo tylko tyle, że kwas octowy znika, jeśli wprowadzić go (jako octan) do ustroju, a zasada, zawarta w octanie, wydala się w moczu jako węglan. Kwasy, które mogłyby stanowić pośrednie przetwory w spalaniu kwasu octowego, mianowicie:



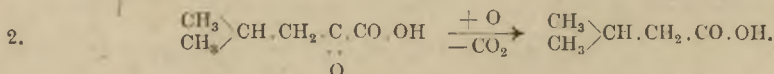
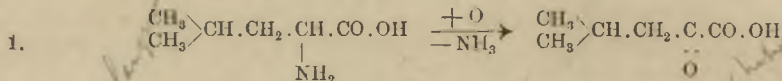
spalają się w ustroju zwierzęcym trudniej, niż kwas octowy. Sprawa ta wymaga wyjaśnienia. Być może nawet, że wszystkie inne — wyższe — β -ketonokwasy rozkładają się w ustroju zwierzęcym w drodze rozkładu kwasowego, a dopiero kwas acetoctowy nie ulega podobnemu rozkładowi, lecz spala się sposobem odmiennym, może w związku z rozkładem węglowodanowym. Za taką interpretacją przemawia ważna prawidłowość w wydzielaniu cukru i ciał acetonowych; ciała acetonowe uchodzą w moczu chorych na niezbyt ciężką cukrzycę podówczas, jeśli nie dać im dosyć cukru; również i zdrowy, zużywający tłuszcze i cukry pospół, nie wydala ciał acetonowych, ale w stanie głodu lub na wyłącznym pokarmie tłuszczowym wydala kwas acetoctowy. Obserwowałem jednostkę, która nie cierpiała na cukrzycę, ale wskutek patologicznych zmian wątroby była pozbawiona zdolności magazynowania glikogenu, i dlatego miała na dziecie zwykłej mieszanej krwi bardzo przecukrzoną (około 0.4% cukru), natomiast w kilka-

dochodzimy do wniosku, że z dwu grup alkilowych, związanych z węglem grupy β , jedna odszczepia się równie łatwo w procesie utlenienia, jak wodór w kwasach normalnych.

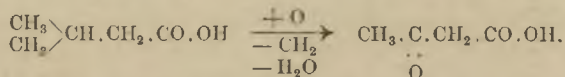
Z prawideł, wyprowadzonych dla kwasów tłuszczowych, wysnujemy niektóre prawidła dla rozkładu aminokwasów. Jedna z dróg rozkładu aminokwasów prowadzi poprzez kwasy

α -ketonowe

do kwasów tłuszczowych niższych o jedno ogniwo łańcucha. A więc z leucyny powstanie kwas α -ketoizokapronowy, a z tego (między innymi przetworami) kwas izowalerjanowy:



Kwas izowalerjanowy zamieni się, jak wyżej, w kwas acetoctowy:



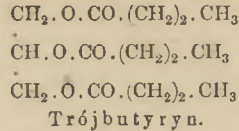
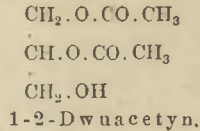
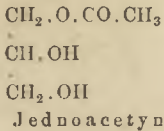
W ten sposób powstaje kwas acetoctowy z leucyny. Aminokwasy nieparzyste spalają się podobnie, jak kwasy tłuszczowe parzyste.

Losy kwasów tłuszczowych nieparzystych w ustroju zwierzęcym nie obchodzą nas ze względu na przemianę tłuszczów, gdyż w tłuszczach kwasów takich niema. Przemiana takich kwasów może nas jednak interesować ze względu na przemianę aminokwasów parzystych — chociaż i te są ciałami rzadkimi, jak norleucyna. Nie umiemy o przedostatnich przetworach przemiany tych kwasów powiedzieć nic podobnie pewnego, jak o genezie kwasu acetoctowego z kwasów tłuszczowych parzystych i aminokwasów oraz oksykwasów nieparzystych.

D. Gliceryna.

Ponieważ powiedziano już (str. 378) co najważniejszego o pochodzeniu ważniejszych a rzadszych alkoholów tłuszczowych, przeto ograniczymy się teraz do gliceryny, czyli 1-2-3-trójoksypropanu, jako najbardziej rozpowszechnionego składnika alkoholowego ciał tłuszczowych. Własności fizyczne tego ciała są znane z życia codziennego: jest to płyn ciężki, lepki, mieszający się z wodą, o smaku słodkim; własności chemiczne są znane z kursów chemji pierwiastkowych. Przypominamy tedy, że gliceryna*), jako alkohol trójwartościowy, może tworzyć estry z jedną, dwiema, lub trzema resztami kwasowemi. Urabia się nazwy estrów glicerynowych z kwasami tłuszczowymi w ten sposób, że źródłosłów nazwy kwasu, poprzedzony przez określenie liczby reszt kwasowych, łączy się z zakończeniem, zaznaczającym obecność gliceryny.

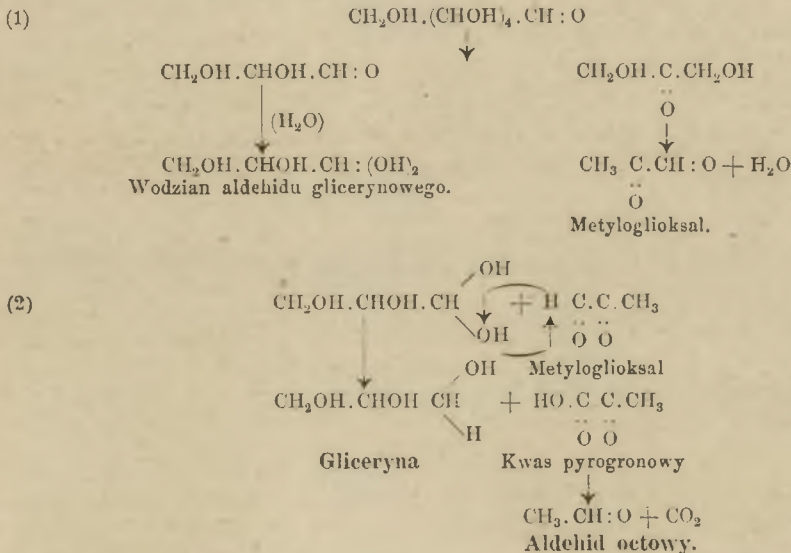
*) Nazwa „gliceryna“ utarła się w mowie potocznej, nie licuje jednak z zasadami słownictwa chemicznego polskiego. Uważam za nazwę odpowiedniejszą: glicerol, którą przyjęto w słownictwie naukowym angielskim, stosując zarazem takie nazwy, jak manitol, sorbitol, dla oznaczenia alkoholów sześciowartościowych.



Pozatem przypominamy związki genetyczne, łączące glicerol z aldehydem glicerynowym oraz z dwuoksyacetonem, a przez te ciała również i z cukrem gronowym. Gliceryna daje dwuoksyaceton, gdy ją utlenia *bacterium xylinum* (por. str. 288), a niewątpliwie może się w ustroju zwierzęcym zamienić w cukier gronowy.

Ustrój zwierzęcy wyrabia glicerynę, dla syntezy tłuszczów nie potrzeba mu zatem gliceryny egzogenicznej. Przekonano się o tem doświadczalnie: człowiekowi, który miał przetokę w głównym przewodzie limfatycznym, podawano doustnie olbrot, czyli wosk palmitynowo-cetylowy (por. str. 378). Olbrot ulega w jelicie strawieniu (czyli zmydleniu) i wessaniu, ale w naczyniach chłonnych nie zjawia się ponownie ester palmitynowo-cetylowy, lecz palmitynian glicerynowy. A zatem w jelicie nastąpił rozkład estru na kwas tłuszczowy i alkohol tłuszczowy, ale w nabłonku jelitowym synteza tłuszczu z kwasu i gliceryny endogenicznej.

Nietrudno wyobrazić sobie drogi, na której powstaje gliceryna. Drogi tę wskazuje fermentacja glicerynowa cukru gronowego przez drożdże piwne, która nie jest niczem innym, jak fermentacją alkoholową, zmodyfikowaną przez warunki chemiczne i odchyloną z drogi normalnej. Jeśli zacier zawiera siarczyny, łączące się z aldehydem octowym, wtedy fermentacja przez drożdże piwne przebiega wedle równań następujących:



W fermentacji glicerynowej powstają zatem z cząsteczki cukru gronowego równoważne ilości

gliceryny i aldehydu octowego*).

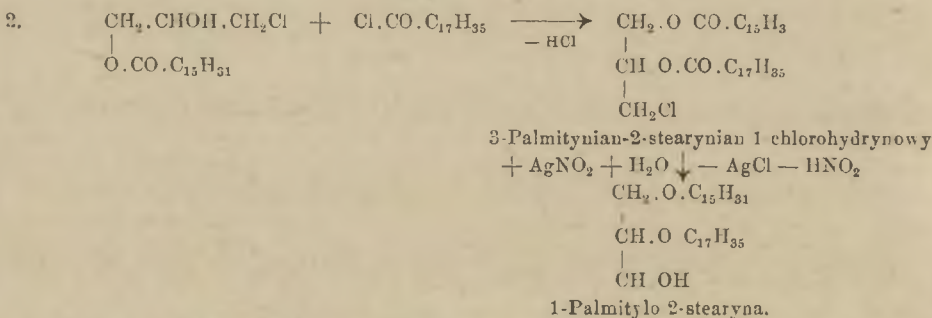
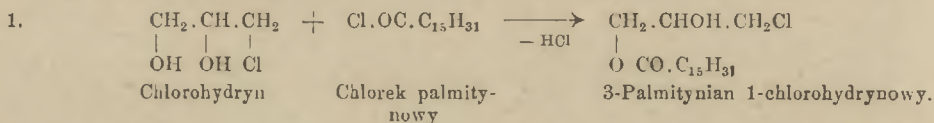
*) Por. str. 297.

Jeśli fermentacja odbywa się w obecności nie siarczynu, lecz poprostu w roztworze słabo zasadowym, wtedy aldehyd przetwarza się w kwas octowy i alkohol, a gliceryna powstaje podobnie, jak w obecności siarczynu. Proces ten odbywa się zapewne podobnie w ustroju zwierzęcym.

E. Tłuszcze właściwe.

Przechodząc z kolei do tłuszczów właściwych czyli obojętnych, streścimy część chemiczną pokrótce, gdyż główne własności chemiczne i fizyczne tłuszczów winny być znane z kursów pierwiastkowych, szczególny zaś obchodzą narazie raczej chemję środków spożywczych, niż fizjologję.

Istotę tłuszczów rozpoznał w. r. 1811 Chevreul; w. r. 1854 potwierdziły ją syntezy Berthelota, który otrzymał tłuszcze właściwe, ogrzewając glicerynę z kwasami tłuszczowymi w temperaturze 200°. Później stosowano do syntezy tłuszczów metody takie, które pozwalały określić miejsce, które dany kwas tłuszczowy zajmuje wobec gliceryny; posługiwano się przytem chlorohydrydami, czyli chlorkami glicerynowymi, które z mydlami dają tłuszcze i sól; albo też reagują z chlorkami kwasów tłuszczowych, dając estry chlorowo-tłuszczowe gliceryny, w których działaniem azotynu srebrowego wymienia się chlor na wodorotlen. Podamy przykład:



Takie tłuszcze, w których gliceryna jest związana z trzema różnymi kwasami — np. z stearynowym, palmitynowym, oleinowym — mogłyby być optycznie czynne, w rzeczywistości jednak nie spotkano rodzimych tłuszczów niesymetrycznych. Zdaje się, że przyroda organiczna nie udziela budowy niesymetrycznej temu jednostajnemu materiałowi palnemu, cennemu jako paliwo intensywne, ale pozbawionemu prawdopodobnie udziału w strukturze czynnej substancji żywej. Zwrócimy przy tej sposobności uwagę na fakt, że zaczynny rozszczepiające tłuszcze (lipazy), aczkolwiek wyrobione w celu działania na tłuszcze optycznie nieczynne, rozkładają z większą szybkością estry jednych odmian kwasów optycznie czynnych, niż drugich, jeśli takie estry poddać ich działaniu; fermenty lipolityczne same są zatem ciałami niesymetrycznymi.

Tłuszcze indywidualne są niemal zawsze trójestrami glicerynowymi, a w wypadkach, w których opisano jedno- lub dwuestry, zawarte w tłuszczach rodzimych, niewiadomo, czy nie były to już przetwory rozkładu częściowego. W skład tłuszczów rodzimych zwierzęcych wchodzi trójstearynian, trójpalmitynian, trójoleinian, ale także stearyno-dwupalmitynian (w łożu), palmityno-dwustearynian, dwuoleino-stearynian, oleino-dwustearynian i t. p.

Tłuszcze rodzime, dobyte z tkanek zarówno roślinnych jak i zwierzęcych, nie są nigdy tłuszczami indywidualnymi, lecz mieszaninami. Skład tłuszczów indywidualnych, zawartych w takich mieszaninach, jest stały dla tłuszczów roślinnych określonego pochodzenia; w tłuszczach zwierzęcych zależy ponadto od rodzaju pożywienia, ściślej od rodzaju kwasów tłuszczowych, zawartych w pokarmie. Ponieważ własności tłuszczów zależą od rodzaju i składu ilościowego kwasów tłuszczowych, a te są pochodzenia bądź też endogenicznego, bądź też egzogenicznego: przeto rodzaj tłuszczu, złożonego w tkankach, jest określony poczęści przez rodzaj i ilość tłuszczu endogenicznego, wyrobionego z węglowodanów we właściwym danemu rodzajowi składzie; poczęści zaś przez ilość i rodzaj tłuszczów spożytych. Objasniono to już w części traktującej o pochodzeniu i przemianie kwasów tłuszczowych.

Dodamy jeszcze krótkie sprawozdanie z doświadczeń, jakie wykonali Radziejewski, Munck, Lebediew, a które wykazały, jak to rodzaj tłuszczu zwierzęcego zależy od rodzaju tłuszczu pokarmowego. Lebediew karmił psa wygłodzonego łożem baranin, drugiego olejem lnianym. Po zabiciu obydwu psów okazało się, że pies karmiony tłuszczem baranin zawierał w swych pokładach tłuszczowych tłuszcz, zbliżony pod względem temperatury tania (> 50°) do baraniego, gdy natomiast pod wpływem żywienia olejem lnianym temperatura ścinania się tłuszczu psa drugiego opadła poniżej 0°, a takiej temperatury tania nie widziano dotąd u żadnego tłuszczu zwierzęcego endogenicznego. Wreszcie godzi się wspomnieć, że tłuszcze jodowane, które podawano psom, również znalazły się w pokładach tłuszczowych *).

Zdaje się jednak, że ustrój zwierzęcy wpływa do pewnego stopnia na wybór tłuszczów, które z przewodu pokarmowego przenoszą się do tkanek zapasowych. Jeśli karmić psa bardzo długo mniejszymi ilościami (około 20 g dziennie) tłuszczu rzepakowego, to kwas erukowy nie nagromadzi się w pokładach tłuszczowych, lecz ulegnie spaleni lub przetworzeniu. Jeśli nakarmić psa tranem po okresie głodowym, potem zabić go i zanalizować tłuszcze wątrobowe, to wskaźnik jodowy tłuszczów, zawartych w wątrobie, okazuje się wyższym aniżeli w tranie podanym i w wątrobie czczej: tak, jak gdyby wątroba albo zamieniła część tłuszczów w bardziej nienasycone, albo też zatrzymała z większą chęcią tłuszcze nienasycone.

Tłuszcze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych, w eterze, benzynie, benzolu, chloroformie; w alkoholu etylowym rozpuszczają się jednak bardzo słabo. W celu oznaczenia ilościowego zawartości tłuszczów w tkankach wyciąga się tłuszcze za pomocą eteru, lekkiej benzyny, lub chloroformu. Tkanke osusza się poprzednio, najlepiej w próżni, albo też odvodnia się ją za pomocą alkoholu lub acetonu, a wyciąga potem odwodnioną masę wymienionymi rozpuszczalnikami. Nie znany dotąd metody prostej, która umożliwiłaby wydobycie z tkanki samych tłuszczów właściwych, bez domieszki ciał tłuszczowych. Znany względnie nieźle stosunki w tkance tłuszczowej, gdzie są złożone prawie wyłącznie tłuszcze obojętne, i w tkance nerwowej, gdzie znajdują się same tylko ciała tłuszczowate, a brak zupełnie tłuszczów właściwych: natomiast jesteśmy zupełnie niedostatecznie poinformowani o tkankach gruczołowych, mięśniach, sercu i t. p., gdzie znajdują się zarówno tłuszcze, jak fosfolipiny, galaktolipiny, steryny, a nie umiemy nawet powiedzieć, czy tłuszcze wchodziły w skład pierwoszczy, czyli też stanowią materiał wyłącznie metaplastyczny, przejściową substancję użytę.

Analizie tłuszczów poświęcono bardzo wiele pracy. Dokładna znajomość własności fizycznych, wskaźników charakteryzujących tłuszcze pod względem chemicznym umożliwia oznaczenie rodzaju i pochodzenia tłuszczu zapowocą prostych metod analitycznych. Powróćmy do tej sprawy w związku z tłuszczem mlecznym. Narazie ograniczamy się do następujących punktów:

*) Inne doświadczenie I. Muncka: psa karmiono po 19-dniowym głodzie kwasami tłuszczowymi z łożu baraniego: w okresie karmienia zgromadziło się w pokładach psa około 1100 g tłuszczu, tającego w temperaturze 40°; tłuszcz psi topnieje w temperaturze niższej. Jeśli karmiono psa olejem rzepakowym, który zawiera kwas erukowy (C₂₂H₄₂O₂), to odnaleziono w jego tłuszczu ten kwas nienasycony, którego brak w zwykłym tłuszczu psim.

Charakteryzuje się tłuszczce przez te same wskaźniki, które służą do analizy mieszanin kwasów tłuszczowych. A zatem oznacza się przez wskaźnik jodowy stopień nienasyconienia, przez wskaźnik acetylowy zawartość oksykwasów, przez wskaźnik zmydlenia liczbę reszt kwasowych, zawartych w jednostce wagowej tłuszczu; oznacza się ilość kwasów niższych, lotnych, przez miareczkowanie reszt kwasowych, które przy destylowaniu z parą wodną zmydlonego i zakwaszonego tłuszczu przejdą do plynu przekroplonego, wreszcie ilość kwasów tłuszczowych wolnych, zawartych w tłuszczu, przez miareczkowanie zasadą wobec fenoltaleinu, a w roztworze benzynowo-alkoholowym. Oznaczenie temperatury tania, pomiar załamania światła i ciężaru gatunkowego służy do charakterystyki fizycznej tłuszczów. Analiza szczegółowa stara się już wyosobnić i scharakteryzować poszczególne kwasy tłuszczowe.

Podajemy skład pierwiastkowy głównych części składowych tłuszczów zwierzęcych:

Trójstearyn zawiera:	76·85% C;	12·36% H;	10·79% O.
Trójpalmityn	" 75·93% C;	12·16% H;	11·91% O.
Trójolein	" 77·38% C;	11·76% H;	10·86% O.

A że z tych tłuszczów indywidualnych składają się tłuszczce zwierzęce i tłuszczce spożywcze, przeto skład ich jest określony przez stosunek, w jakim składa się z tych części składowych.

Podobnie ma się rzecz z temperaturą tania. Trójpalmityn jest ciałem stałym, podobnie trójstearyn; temperatura tania zachowuje się u nich szczególnie: trójstearyn czysty topnieje w temperaturze 55°, w temperaturze wyższej taje, a około 75° taje ostatecznie. Trójolein taje dopiero w temperaturze — 6°, jest zatem w temperaturach ustrojów olejem. Konsystencja tłuszczów zależy znowu od ilościowego składu z wymienionych części składowych.

Tablica 42.

Rodzaj tłuszczu	Wołowy	Barani	Wieprzowy	Psi	Koński	Gęsi	Ludzki
Temperatura tania	41—50°	41—52°	42—48°	40°	20—30°	24—26°	41°

Zawartość kwasów stałych i płynnych uwzględniono już wyżej (str. 374). Trany zawierają głównie olein oraz estry kwasów dwunasyconych: dobry tran miętusowy zawiera 98·8% oleinu i jest płynny. Oleje roślinne składają się przeważnie z kwasów nienasyconych i są płynne.

Olej lniany: około 10—15% kwasów stałych, 85—90% płynnych; w tem 5% oleinowego, 15% linolowego, 80% linolenowego oraz izolinolenowego. Temperatura tania: —16 do —27°.

Olej rzepakowy, makowy, słonecznikowy, konopny, służące u nas do celów spożywczych (jako tłuszczce postne), zawierają wiele kwasów podwójnie nienasyconych. Zajmują miejsce pośrednie pomiędzy olejem lnianym, a właściwymi olejami spożywczymi: oliwkowym, sezamowym, bawełnianym, kokosowym, (kopra) palmowym, olejem orzechów ziemnych (*arachis hypogaea*) oraz olejami orzechowymi. Olej oliwkowy (oliwa) zawiera około 28% tłuszczów stałych (trójpalmitynu, stearynu, arachinu) a 72% oleinu z drobną zawartością (6%) linoleinu. Natomiast olej palmowy zawiera obok 26·6% oleinu i 33% palmitynu, stearynu i myristynu jeszcze 44·4% tłuszczów niższych: laurynu, kaprynu, kaprylinu oraz kaproninu.

Tłuszczce zawierają mniejsze lub większe ilości kwasów tłuszczowych wolnych; ilość ich zależy od procesów wtórnych, powiedzmy, od stanu świeżości, względnie zepsucia. Dla różnych tłuszczów roślinnych podają zawartości kwasów wolnych od 0·5% do 17·65%, a nawet do 56·5%. Większa zawartość kwasów tłuszczowych nadaje tłuszczom smak przykry; pewna minimalna zawartość nie jest może bez znaczenia ze względu na trawienie tłuszczów. Ponieważ o tem była już mowa, przeto odsyłamy czytelnika do str. 136 tej książki.

Tłuszczce są nierozpuszczalne w wodzie, ale w zetknięciu z nią tworzą cienkie błonki powierzchniowe, zmieniające własności powierzchniowe wody. Najdrobniejsze ilości tłuszczu można wykryć przez obserwowanie zachowania okruszyny kamfory czystej, rzuconej na wodę: jeśli woda czysta, to kamfora krąży po powierzchni; wystarczy jednak dotknąć szpilką włosów, a potem zanurzyć ją w wodzie, ażeby utworzyć warstwę tłuszczową, na której kamfora pływa spokojnie*).

*) Por. str. 129 do 137 tej książki.

Tłuszcze emulsjonują się w wodzie w następujących warunkach:

1. Jeśli lepkość roztworu wodnego jest zwiększona; można zatem utworzyć trwałą emulsję, jeśli rozprószyć tłuszcze (przez wstrząsanie) w roztworze gumy arabskiej, albo białka. Emulsja może się utwalić, jeśli na powierzchni kropelki tłuszczowych utworzą się błonki haptogenowe*). Takie błonki otaczają w mleku kropelki tłuszczowe. Wysoki stopień rozpróśnienia tłuszczów osiąga się przez homogenizowanie: mleko albo inna zawiesina tłuszczowa wytryskuje z małego otworu pod wielkiem ciśnieniem (kilkuset atmosfer) i rozbija się o płytę agatową. Kropelki bardzo drobne, niewidzialne pod mikroskopem, nie osadzają się ani nie zbijają.

2. Jeśli napięcie powierzchniowe pomiędzy płynem wodnym a tłuszczem jest obniżone. Taki wypadek zachodzi w roztworach mydlanych i roztworach żółcianów. Odsyłamy czytelnika ponownie do str. 136 tej książki. Jeśli tłuszcze zawierają kwasy wolne, a płyn wodny jest słabo zasadowy (od zasady, która daje z kwasami tłuszczowymi mydła rozpuszczalne), wtedy tłuszcz emulsjonuje się samorzutnie: tak się ma rzecz w dwunastnicy, gdzie doskonałe emulsjonowanie tłuszczu w zasadowym roztworze mydeł żółcianowych stanowi przygotowanie do rozkładu przez zaczyny lipoklastyczne soku trzustkowego.

F. Przemiana tłuszczowa.

Koleje tłuszczów właściwych w ustroju zwierzęcym przedstawiają się następująco:

Trawienie tłuszczów rozpoczyna się w dwunastnicy; trudno orzec, czy lipazie, którą znaleziono w żołądku, a która działa na tłuszcze emulsjonowane, jak w żółtku lub mleku, i przy oddziaływaniu obojętnem, przypada istotnie sprawa fizjologiczna, i czy ta sprawa nie jest ograniczona do spraw trawiennych u osesków. Dopiero w dwunastnicy zlewają się z tłuszczami potężne czynniki trawienne: sok trzustkowy i żółć. Żółciany i oddziaływanie zasadowe zamieniają w temperaturze 37° nawet zwarte masy tłuszczowe w delikatną emulsję, a tę emulsję zmydla lipaza trzustkowa. Mydła i kwasy utworzone znikają z zawartości jelitowej, a zato pojawiają się w komórkach nabłonka jelitowego kropelki tłuszczowe, które przenosząc się ku podstawie komórek, wydzielają się wreszcie do naczynia chłonnego, znajdującego się w osi kosmku jelitowego. Stąd płynie przez naczynia chłonne krezkowe — czyli naczynia mleczone — emulsja tłuszczów obojętnych w limfie jelitowej, płyn mętny, mleczno biały, stąd zwany mleczem (*chylus*); mlecz zlewa się przez przewód chłonny piersiowy do żyły głównej. Jeśli nakarmić zwierzę — np. młodego kota — obficie mlekiem i masłem, a w pół godziny po nakarmieniu zabić i odsonić jelita, to ukazują się naczynia chłonne krezkowe, napełnione białym mleczem, gdy natomiast w stanie czczym zawierają tylko niewielkie ilości płynu jasnego. Tłuszcz nie przedostaje się z jelita do żyły wrotnej: wessanie tłuszczów omija wątrobę**). Po zlaniu się mleczu do krwi żyłnej następuje zupełne wymieszanie, krew zawiera wtedy tłuszcz w stanie zawiesiny drobnitkich kropelki; po obfitemużywieniu tłuszczem osocze jest opalizujące lub wręcz mleczne, co łatwo poznać gołym okiem; mówimy wtedy o przetłuszczeniu krwi czyli o lipemji. Stwierdzono zresztą tożsamość tłuszczu krwi przetłuszczonej z tłuszczem mleczym i pokarmowym.

*) Por. str. 134.

**) Odkrycie naczyń mleczych skłoniło Bartolina do zwątpienia o roli wątroby w użytkowaniu pożywienia. Odkrycie swoje ogłosił w rozprawie pod tytułem: *De vasis lymphaticis; hepatis causa desperata; epitaphium; obsequiae.*

U jednostek zdrowych przetłuszczenie krwi ustępuje w kilka godzin po nakarmieniu: we krwi chorych na ciężką cukrzycę albo w stanie ciężkiego głodu stan przetłuszczenia może być chroniczny. Opisano wypadek, w którym zapotnocą wziernika ocznego udało się rozpoznać — po czekoladowym kolorze krwi krążącej w naczyniach siatkówki — stan przetłuszczenia, w którym krew zawierała 20% tłuszczu!

Po przeminięciu przetłuszczenia pozostają we krwi tylko nieliczne pyłki tłuszczowe (*haemoconia*). Jeśli zapytać, w jaki sposób kropelki tłuszczowe opuściły łożysko krwi, jaką drogą przedostały się do tkanek, w których je odnajdujemy, to brak odpowiedzi ścisłej. Tłuszcze muszą ulec zmydleniu i ponownej syntezie, ażeby przejść przez nabłonek jelitowy; nie zdaje się prawdopodobnym, ażeby podobna przemiana pośredniczyła w transporcie pomiędzy śródbłonki naczyń krwionośnych i poprzez otoczki komórek. Ale o mechanizmie tym nie wiadomo, być może, że bierze w nim udział zarówno przepuszczalność otoczek komórkowych dla ciał tłuszczowych i tłuszczowatych, jak i czynność narządu śródbłonkowo-siateczkowego.

Powtórzyliśmy już kilkakrotnie, że tłuszcz przedostaje się z pokarmu drogą nabłonka jelitowego, limfy i krwi, przez śródbłonek naczyniowy do pokładów tłuszczowych. Składa się tam w komórkach tłuszczowych, należących do tkanki łącznej, tworzących tkankę tłuszczową, która w tkance podskórnej, oraz w kreskach i sieci rozwija się do wielkich rozmiarów. Tkanka łączna tłuszczowa przylega pozatem do różnych narządów, gdzie jej obecność, o ile się zdaje, jest pożądana ze względów mechanicznych.

Do tychże tkanek przenosi się tłuszcz endogeniczny, wyrobiony z węglowodanów lub z białka, a koleje tłuszczów endogenicznych i egzogenicznych są odtąd jednakowe. Podaliśmy już, jak sobie wyobrażamy powstawanie tłuszczów, a raczej kwasów tłuszczowych; o miejscu ich wyrobienia nie umiemy powiedzieć nic pewnego.

O chemizmie spalania kwasów tłuszczowych była już mowa. Uważając zatem koleje pośrednie rozkładu tłuszczów za znane, nakreślimy tylko zarys kolei fizjologicznych.

Ustrój zwierzęcy spala tłuszcze pospołu z węglowodanami; człowiek pracujący ciężko, żywny pokarmem głównie tłuszczowo-węglowodanowym w ilości wystarczającej, nie traci ani nie zyskuje na wadze, nie przybywa mu tłuszczów, ani nie ubywa; iloraz oddechowy wynosi wtedy znacznie mniej niż 1, a więcej niż 0.71, ustrój spala zarazem i tłuszcz i cukier.

Rodzaj spalania zmienia się jednak głęboko w stanie głodu lub wskutek zaburzeń przemiany cukrowej. Ustrój przechodzi wtedy na przemianę przeważnie tłuszczową, opęda swoje potrzeby — mamy na myśli wytworzenie pracy mechanicznej, chemicznej i wydzielniczej, oraz wywiązanie ciepła — głównie przez spalanie tłuszczu. Przemiana głodowa jest przemianą tłuszczową, a dopiero z wyczerpaniem tłuszczu zaczyna się zużywanie białka tkankowego do celów pędnych. Jeśli ustrój żyje wyłącznie kosztem tłuszczów, wtedy we krwi i w wydalinach pojawiają się ciała acetonowe — kwas acetoctowy, β -oksymasłowy, aceton.

Uwzględniwszy już udział wątroby w wyrabianiu tych ciał. Dodamy kilka słów, odnoszących się do stadiów wcześniejszych przemiany tłuszczowej.

Jeśli wskutek głodu, ciężkiej cukrzycy, lub zatrucia floryzynowego (wyczerpującego zasoby cukrowe), wskutek zatrucia fosforowego, węglotlenkowego, arsenowego ustrój przechodzi na przemianę tłuszczową, wtedy tłuszcze przenoszą się z pokładów tłuszczowych do wątroby. Wątroba jest wtedy przetłuszczona; pracuje w tym stanie intensywnie, czego dowodem jest zużycie tlenu, niezmiernie w porównaniu z normalnem. Wątroba przetłuszczona przerabia tłuszcze

na przetwory przemiany pośredniej, a te przetwory stają się w innych tkankach materiałem pędnym. W jaki sposób? — na to pytanie można odpowiedzieć tylko przez hipotezy. Czy trafną jest idea, stworzona przez Chauveau'a, rozwinięta i podtrzymywana dziś głównie przez szkołę Noordena i Minkowskiego, a przyjmująca, że mięśnie pracują kosztem cukrów, które wątroba wyrabia dla nich z tłuszczów? W innym miejscu przytoczymy materiał, który przemawia przeciw tej teorii, i spróbujemy uzasadnić inną interpretację tych faktów, na których opierają się nauki o izodynamicznych (Rubner) albo izolokalozyecznych (Chauveau) równoważnikach tłuszczów i węglowodanów.

W związku z przetłuszczeniem czyli nacieczeniem tłuszczowym wątroby fizjologicznem pozostaje zagadnienie stłuszczenia narządów czyli zwyrodnienia tłuszczowego. Dawniej uważano nacieczenie tłuszczowe wątroby za zwyrodnienie, którego istoty dopatrywano się w przemianie białka tkankowego w tłuszcz. Eksperyment i analiza ilościowa wykazały nieścisłość takiego tłumaczenia. Przekonano się, że żaby, których wątroby stłuszczały po zatruciu fosforem, nie zawierały więcej tłuszczu, niż żaby normalne; że u psa, którego pokłady tłuszczowe były poprzednio wypełnione łojem baranim, wątroba stłuszczonea — wskutek zatrucia fosforem — również zawiera łój barani. A zatem „stłuszczenie“ — a raczej przetłuszczenie wątroby nie polega na wytworzeniu tłuszczu, lecz na przeniesieniu się tłuszczu z pokładów zapasowych do tkanek czynnych.

Istnieją jednak inne drogi stłuszczenia właściwego. Jeden rodzaj takich procesów charakteryzuje się przez to, że ilość reszt tłuszczowych w tkance nie ulega zmianie, podczas gdy tłuszcze stają się wykrywalnymi zapomocą metod histologicznych: zjawiają się kropelki, barwiące się kwasem osmowym (jest to odczyn kwasów tłuszczowych nienasyconych) albo innymi barwnikami tłuszczowymi. Takie stłuszczenie — np. w mięśniu sercowym — może polegać na dezagregacji substancji żywej i skupieniu się w kropelki tłuszczowe tych kwasów tłuszczowych, które były w obumarłych pierwiastkach tkankowych związane inaczej — prawdopodobnie w postaci ciał tłuszczowatych. Takie stłuszczenie jest zatem w rzeczywistości zwyrodnieniem.

Wreszcie udało się stwierdzić, że tłuszcze gromadzą się w tkankach zwyrodniałych lub obumarłych: do kawałków tkanki, wprowadzonych jałowo do jamy brzusznej, przenikają najpierw leukocyty, a potem tłuszcz. W takich wypadkach mamy istotnie nacieczenie tłuszczowe tkanki obumarłej, a zarazem obraz i dowód, że zwyrodnienie jest sprawą pierwotną, nacieczenie tłuszczowe wtórną. Dalszą fazą jest zwapnienie; być może, że kwasy tłuszczowe odgrywają rolę pośrednią w zwapnieniu, przytrzymując wapń z płynów ustrojowych jako mydła wapniowe nierozpuszczalne*).

Znaczenie tłuszczów w gospodarstwie roślinnem i zwierzęcem polega w wysokiej zawartości węgla i wodoru, a co za tem idzie, w wielkiem ciepłe spalania. Jeśli na jednym kraciec ciał organicznych stoi dwutlenek węgla



na drugim metan



*) Przemianą podobną jest utworzenie adypocyru czyli wosku trupiego w trupach, które leżą w grobach wilgotnych i bez dostępu powietrza. Adypocyru jest lekką, przeświecającą masą, złożoną z mydeł wapniowo-magnezowych i wysokich kwasów tłuszczowych.

to wśród związków, które świat roślinny i zwierzęcy wyrabia na swój użytek, kwasy tłuszczowe wyższe są ciałami najdalej posuniętymi w kierunku metanu, zawierają przyswojony węgiel i wodór, oraz energję w postaci najbardziej skoncentrowanej; stąd są dla roślin najwydatniejszym materiałem zapasowym, służącym do wyrobienia węglowodanów w okresach, kiedy przyswajanie jest wstrzymane. Dla zwierząt natomiast tłuszcze są przednim materiałem palnym; spalenie grama kwasu palmitynowego daje 9·226 kilogram-stopni, spalenie grama kwasu stearynowego: 9·43 Kal, kwasu behenowego ($C_{22}H_{44}O_2$): 9·8 Kal. Kwasy tłuszczowe stanowią ostatnie ciała, użyteczne dla ustrojów w przemianie, która poczyna się od węglowodanów i polega w kolejnem zgarnianiu wodorotlenów ku krańcowi cząsteczki i w odszczepieniu utworzonych rodników karboksylowych (por. str. 378); jeszcze krok dalej, odszczepienie ostatniego karboksylu: a powstanie nieużyteczna parafina — nieużyteczna, gdyż pozbawiona tego punktu zaczepienia dla reakcyj w środowiskach wodnych, który w kwasach tłuszczowych stanowi reszta karboksylowa. Jeśli nadmienimy, że istnieją drobnoustroje gnilne, które w fermentacji metanowej krok ten rzeczywiście czynią, i że istnieją również takie, które umieją zużytkować parafiny alifatyczne — to zwrócimy tylko uwagę na niezmierną różnorodność strumieni, którymi płynie życie, ale zarazem i na to, jak nieznacznie zbacza od prądu głównego.

G. O ciałach, które towarzyszą tłuszczom rodzimym.

Przedstawiliśmy genezę tłuszczów zwierzęcych z dwu źródeł: syntezy endogenicznej zwierzęcej, twórczej tłuszcze z węglowodanów, oraz z tłuszczów gutowych, wyrobionych w roślinach lub w innych ustrojach zwierzęcych, a przenoszonych się przez przewód pokarmowy, komórki nabłonkowe jelita, limfę, krew, śródłonki naczyń i płyn śródtkankowy do komórek zwierzęcia. Użyteczności tłuszczów w gospodarstwie zwierzęcem dopatrywaliśmy się w wysokiem stężeniu, w którym zawierają zarówno węgiel organiczny, jak i energję, którą wyzwalają spalenia. Jeśli tłuszcze są ciałami, których synteza endogeniczna może w znacznym stopniu przekraczać zużycie — jak wiadomo z przykładu każdego zwierzęcia tuczonego, czy też człowieka otyłego —: czy wobec tego mają pod jakimkolwiek względem charakter substancyj ściśle egzogenicznych a niezbędnych, które muszą być zawarte w pożywieniu, jeśli pożywnie ma ustrojowi zwierzęcemu wystarczyć?

W ostatnich latach badania nad tym przedmiotem wzięły obrót niespodziewany i wykazały, że tłuszcze, aczkolwiek wielce dla ustroju zwierzęcego użyteczne, nie są nieodzowną częścią składową pożywienia. Natomiast wyszła na jaw niezbędnosc substancyj, które nie są tłuszczami, ale wskutek rozpuszczalności podobnej towarzyszą tłuszczom w organizmach i są zawarte w tłuszczach tkanek czynnych i tkanek tłuszczowych zapasowych, a przechodzą z nich do tłuszczów wytopionych lub do wyciągów, otrzymanych przy pomocy rozpuszczalników organicznych. Takie substancje są niezbędnymi częściami składowymi substancji żywej; jeśli ich brak w pożywieniu, wtedy wzrost młodych jednostek jest wstrzymany i występują zachorzenia z niedoboru żywnościowego.

W zakres rozważań naszych ujmemy następujące ciała:

- a) Barwniki tłuszczowe.
- b) Czynniki dopełniające pożywienia, czyli t. zw. czynnik tłuszczowy A albo witamin A.

a) Barwniki tłuszczowe.

Wiele tłuszczów, zarówno zwierzęcych jak roślinnych, ma barwę żółtą, a barwa ta nie pozostaje w związku ze składnikami istotnymi tłuszczów. Każdy tłuszcz

indywidualny, każdy kwas tłuszczowy — nasycony zarówno jak nienasycony — jest w stanie czystym bezbarwny. Barwa żółta pochodzi od substancyj barwnikowych, rozpuszczalnych w ciałach oleistych, a zawartych w tłuszczach rodzimych w ilościach większych lub mniejszych.

Już powierzchowna obserwacja poucza o tem. Masło krów na paszy zielonej świeżej jest mocno żółte, na pokarmie zimowym sztucznym (np. plewach i wywarach gorzałczanych) jest niemal białe. Tłuszcz wołowy lub koński jest żółty, smalec wieprzowy jest bezbarwny, jeśli otrzymany w umiejętnem tuczeniu świń na otrębach, ziemniakach, mleku wirowanem. Olej lniany jest mocniej żółty niż oliwkowy, olej kukurydziany ma kolor złoty bardzo intensywny.

Łatwo wykazać, że barwa żółta tłuszczów zależy od obecności dwu ciał. Jeśli skłócić roztwór tłuszczu żółtego w benzynie z alkoholem metylowym 90% wym, wtedy po rozdzieleniu się płynów warstwa alkoholowa zawiera jeden barwnik, warstwa benzynowa zawiera drugi. Barwnik rozpuszczalny w alkoholu ma odcień bardziej żółty, barwnik rozpuszczalny w benzynie jest raczej pomarańczowy.

Otóż te dwa barwniki są identyczne z barwnikami żółtymi liści zielonych: część benzynowa z karotynem, część alkoholowa z ksantofilem.

Ciałka chlorofilowe (chloroplasty) liści zielonych zawierają dwa barwniki zielone i dwa barwniki żółte (Stokes). Barwnikami zielonymi są chlorofil **a**: $(C_{55}H_{72}O_5N_4)Mg$ oraz chlorofil **b**: $(C_{55}H_{70}O_5N_4)Mg$; barwnikami żółtymi: karotyn, nienasycony węglowodór: $C_{40}H_{56}$; ksantofil, powstały przez utlenienie karotynu: $C_{40}H_{56}O_2$. Kiedy w jesieni ustanie funkcja ciałek chlorofilowych, a obydwie składowe chlorofilu ulegną rozkładowi, wtedy żółty liść ma barwę czystego ksantofilu, zmieszaną niekiedy z czerwoną barwą antocjanu. Karotyn znajduje się obficie w marchwi, nadając jej swój piękny kolor pomarańczowy. Z 472 kg suszonej marchwi otrzymano 125 g czystego karotynu; dla porównania przytoczymy, że z 10000 corpora lutea krowich otrzymano 0.45 g tego ciała.

Już Berzeliusz określił ksantofil jako jedną z najpiękniejszych substancyj organicznych; to samo można rzec o karotynie. Karotyn krystalizuje się w płaskich, żółto czerwonych romboedrach o połysku jużto miedziano czerwonym, jużto błękitnym; ksantofil w płaskich graniastostłupach, barwy pomarańczowej, a blaska stalowym*). Działania redukujące zamieniają karotyn w ciało bezbarwne, stąd tłuszcze hartowane przez wodór i katalizatory są zawsze bezbarwne; pod działaniem tlenu karotyn zamienia się w ksantofil.

Źródłem zarówno ksantofilu jak karotynu są liście zielone, gdzie ciała te odgrywają niewątpliwie wybitną rolę w sprawach przyswajania. Stąd przenikają z pokarmem roślinnym do ustrojów roślinożernych, a z tych dostają się do tkanek mięsożernych: obydwaj lipochromy są ciałami ściśle egzogenicznymi. W ustrojach zwierzęcych gromadzą się w pokładach tłuszczowych. Podajemy — według J. C. Drummonda — dane porównawcze, odnoszące się do kilku tłuszczów roślinnych, wyrażając zawartość sumy lipochromów oraz barwników poszczególnych przez stosunek do zawartości tych ciał w przeciętnych próbach masła krowiego.

*) Przypominamy, że każde ciało odbija najmocniej takie promienie świetlne, jakie najmocniej pochłania. Barwniki czerwone, które pochłaniają szczególnie światło zielone (fuksyna), lśnią w stanie skryształizowanym barwą metaliczno-szmaragdową; niebieskie (błękit metylenowy), pochłaniające promienie żółte, mają w stanie skryształizowanym połysk miedziano złoty. Jeśli w danej substancji występuje ponadto pleochroizm (barwy dopełniające się w kierunkach różnych osi kryształu), wtedy powstaje gra barw, którą opisujemy u kryształów karotynowych i ksantofilowych.

Tablica 43.

		Suma lipochromów	Karotyn	Ksantofil
Oliwa oliwkowa	Okazy handlowe	0		
Oliwa sezamowa		0		
Oliwa bawełniana		0		
Oliwa bawełniana zredukowana (por. str. 371)		0		
Oliwa z orzechów ziemnych (arachis hypogaea)		0		
Olej lniany		1·6	0·6	1·0
Olej lniany zredukowany		0		
Oliwa palmowa (surowa)		7·6	5·7	1·9
Oliwa kukurydziana		4·6	2·3	2·3

Przyjrzyjmy się teraz tłuszczom zwierzęcym:

	Suma lipochromów	Karotyn	Ksantofil
Masło przeciętne	1	8	2
Masło szczególnie żółte (majowe)	3	2·4	6
Masło blade	1·5	1·2	0·3
Masło po dwu tygodniach paszy zimowej (bez roślin zielonych)	0·25	0·2	0·05
Masło po dwu tygodniach paszy zielonej	1·1	0·8	0·3
Tłuszcz wieprzowy	0		
Tłuszcz wołowy	+	+	+
Tłuszcz psi	0		
Tłuszcz koński na paszy zimowej	0·1		
Tłuszcz koński na paszy zielonej	6·5	5·0	1·5

Do tej niezupełnej oceny ilościowej dodamy, że wielka obfitość barwników tłuszczowych znajduje się zawsze w takich tłuszczach zwierzęcych, które są przeznaczone dla celów płciowych, dla wytworzenia jaj i dla wzrostu potomstwa.

A zatem znajdujemy tłuszcze intensywnie żółte i pomarańczowe zarówno w *corpora lutea* ssaków jak i w żółtkach jaj ptaków, płazów i ryb; w pozostających niewątpliwie w związku z wyrobieniem przetworów płciowych gruczołach tłuszczowych (*corpora adiposa*) żab; a również u gryzoniów*) znajduje się tłuszcz ciemno-żółty, nawet brunatny, o budowie gruczołowej, wyraźnie odróżniający się od tłuszczu pospolitych pokładów podskórnych i brzusznych; tłuszcz brunatny jest złożony między łopatkami, wzdłuż tętnicy głównej i dokoła przynereczy. Szczególne gromadzenie się barwników tłuszczowych w tłuszczach, przeznaczonych dla rozrostu ustrojów, nasuwa przypuszczenie, że barwniki takie nie są bez znaczenia dla substancji żywej i dla jej spraw.

Charakter endogeniczny barwników tłuszczowych zwierzęcych wynika między innymi z zależności zabarwienia masła albo tłuszczu końskiego od rodzaju paszy. Jeśli w paszy brak liści zielonych, wtedy tłuszcz zwierzęcia jest bezbarwny lub blady; tłuszcz wieprzowy, pochodzenia niemal wyłącznie endogenicznego, jest bezbarwny; wołowy, w który rozmyślnie wprowadza się tłuszcze roślinne, jest żółty. Podamy jeszcze inne przykłady:

Obserwowałem w r. 1909 kury, trzymane przez służącego pracownianego w zamknięciu, i karmione odpadkami pracownianymi; kury takie składały jaja o żółtku zupełnie białem; kiedy je wypuszczono z wiosną na trawę, wtedy żółtka przybrały powoli barwę zwykłą.

Odmiana kur (*leghorn*) oznacza się intensywną, żółtą barwą dzioba, uszu, szyi; barwnik żółty nie jest niezem innym, jak karotynem. Jeśli żywicie takie kury pokarmem, pozbawionym karotynu i ksantofilu, wtedy dziób, uszy i t. d. bieleją, a po jakimś czasie zbledną także żółtka jaj; jeśli wrócić do pokarmu, zawierającego liście zielone, wtedy najpierw zżółcieją żółtka jaj, potem zjawi się także żółta barwa skóry.

W czasie wojny obserwowano w mocarstwach centralnych częste przypadki szczególnej żółtaczki, która nie miała nic wspólnego z żółtaczką żółciową, a występowała po spożyciu wielkich ilości marchwi. Dokładniejsze zbadanie sprawy wykryło, że owa zmiana patologiczna, ujawniająca się szczególnie w żółtem zabarwieniu dłoni i stóp, polega na przesyceciu ustroju karotynem, który krąży obficie we krwi i nadaje osoczowi barwę żółtą. Taka karotynemia zjawia się wtedy, jeśli podać wiele karotynu ustrojowi ubogiemu w tłuszcze a nie otrzymującemu dostatecznej ilości tłuszczu; barwniki tłuszczowe nie znajdują wtedy pomieszczenia, a brak, zdaje się, urządzeń, służących do wydalenia tych barwników.

b) Witamin tłuszczowy czyli czynnik dopełniający A.

Wykrycie części składowej tłuszczów, której przypada rola substancji ściśle egzogenicznej a niezbędnej, jest zasługą Steppa oraz Mac Colluma. Stepp stwierdził w badaniach, podjętych z inicjatywy Hofmeistra, że pokarmy zawierają ciała tłuszczowe niezbędne: myszy białe żyły jak najlepiej, jeśli karmiono je bułką (na mleku); jeśli bułkę wyciągnięto alkoholem i eterem, to pozostałość stała się pożywieniem niedoborowem, myszy ginęły rychło na tym pokarmie.

Szkodliwość pokarmu, złożonego wyłącznie z bułki odtłuszczonej, polegała niewątpliwie na składzie niedoborowym, gdyż dodanie osuszonego wyciągu

*) Por. W. Cramer, Brit. Journ. of. exper. Pathology, tom I, str. 184 (1920).

alkoholowo eterowego zamieniło go ponownie w pokarm doborowy. Rychło wyszło na jaw, że tłuszcze nie były tem ciałem nieodzownem, którego brak w bułce odtuszczonej okazał się zabójczym: nie udało się zastąpić wyciągu alkoholowo-eterowego ani przez poszczególne tłuszcze czyste, ani przez czyste ciała tłuszczowate; udało się natomiast otrzymać pokarm doborowy, jeśli do bułki odtuszczonej dodano masła albo żółtka jaja kurzego.

Mac Collum (1915) stwierdził, że można żywić białe szczury mieszaniną, złożoną z czystego białka, czystych węglowodanów, czystych soli mineralnych*) i tłuszczu, ale tylko wtedy, jeśli tłuszczem jest masło, tran rybi albo żółtka jaja; młode szczury rosną na takiej mieszaninie jak na pokarmie naturalnym, rozmnażają się, potomstwo znowu jest normalne. Jeśli natomiast tłuszczem jest smalec wieprzowy, kupne oleje roślinne lub tłuszcze hartowane, wtedy wzrost zwierząt rychło ustaje, młode szczury zapadają na ciężkie zachorzenia gałki ocznej i jej błon (*kseroftalmja*, *keratomalacja*); młode sześcenięta dostają w ciągu sześciu tygodni typowej krzywicy (*rachitis*) (Mellanby). U dzieci, karmionych mlekiem zbieranem, występuje w braku wymienionych tłuszczów zarówno *kseroftalmja* (wykrył to w Kopenhadze Bloch), jako też (jeśli brak jest mniej ostro) krzywica czyli choroba angielska.

Poszukiwania za pochodzeniem oraz istotą niezbędnej substancji odżywej, towarzyszącej niektórym tłuszczom, wykazały niewątpliwie, że źródłem, i to źródłem obfitym, są liście zielone: a więc wszelkie jarzyny liściaste, między innymi liście kapuściane (ale nie kaczan kapusty). Z korzeni szczególnie marchew, z owoców szczególnie pomidor. Substancja, o której mowa, pochodzi zatem z tego samego źródła co karotyn i towarzyszy mu w tkankach roślinnych.

Tłuszcze roślinne zawierają niewiele tej substancji, a zawierają ją tylko tłuszcze i oleje żółte. Brak zatem czynnika A — tak nazywamy tę substancję — we wszelkich orzechach, w tłuszczach hartowanych, w zwykłym oleju sezamowym; jest go niewiele — około $\frac{1}{10}$ tej ilości, którą zawiera masło krowie zwykłe — w olejach świeżych, bawełnianych, arachisowym, oliwkowym, lnianym; nieco więcej w ciemno-żółtej, surowej oliwie palmowej, i w złoto żółtym oleju kukurudzianym. Różnice polegają prawdopodobnie w istotnem pochodzeniu danego tłuszczu: tłuszcze, które powstały w nasionach, zawierają mniej ciała A, niż takie, które przeniosły się z liści zielonych do nasienia. Późatem stwierdzono, że czynnik A nie znosi działania tlenu w temperaturze wysokiej (Hopkins), ani też podobnego działania czynników redukujących: niszczeje zatem we wszelkich takich procesach technicznych, w których rafinują się tłuszcze rodzime w temperaturze wyższej i przy dostępie tlenu, a niszczeją także w hartowaniu (redukcji katalitycznej) tłuszczów.

W tłuszczach zwierzęcych spotykamy się niekiedy z wielką obfitością ciała A; a stężenie tego ciała zależy podobnie od rodzaju pożywienia, szczególnie od zawartości liści zielonych, jak zabarwienie tłuszczów; nie jest jednak zupełnie proporcjonalne do zawartości lipochromów. Najwięcej ciała A zawierają pewne surowe, nieczyszczone rodzaje tranu wątrobowego**); tran oczyszczony, używany zazwyczaj do celów leczniczych, zawiera również bardzo wiele ciała A. Następnie idzie masło, a masło z paszy zielonej zawiera więcej ciała A niż masło zimowe. Tłuszcz koński, wołowy i barani zawierają sporo, smalec wieprzowy bardzo niewiele ciała A, a w próbach smalcu, pochodzącego z produkcji przemysłowej, niema tej substancji zupełnie. Zawartości w

*) Z dodatkiem drobnej ilości soku owocowego oraz wyciągu drożdżowego, które zapobiegają innym zachorzeniom z niedoboru żywnościowego: gnilcowi i beri-beri.

***) Miętusiego.

	Maśle	Tranie (kupnym)	Łoju wołowym	Łoju baranim	Smalcu wieprzowym amerykańskim	Tłuszczu końskim
mają się do siebie jak	1	1	0.6—0.8	0.2	0	0.6—0.8

Tłuszcz podskórny psi jest bezbarwny, a zawiera sporo (w stosunku 0.6 do 0.7) ciała A.

Dziwny zbieg zawartości lipochromowej i stężenia czynnika A w tłuszczach zwierzęcych polega zapewne na pochodzeniu ze wspólnego źródła — mianowicie z liści zielonych. Dalsza koincydencja polega w charakterze nienasyconym obydwu substancyj i wynikającej stąd wrażliwości na utlenienie, zarówno jak i na redukcję Trzecia koincydencja, mianowicie ta, że ustroje macierzyńskie skierowują zarówno ciało A jak karotyn do tłuszczów tych tkanek, które są przeznaczone dla potomstwa — polega, być może, na podobnych własnościach fizycznych. Czy jednak nie istnieją bliższe związki pomiędzy ciałem A a lipochromami? dziś nie umiemy na to odpowiedzieć, gdyż zbyt mało wiadomo o istocie substancji A.

Dopiero w świetle faktów, o których tu mowa, ukazują się w pełni znaczenie tłuszczów w pokarmie ludzkim. Tłuszcze nie są tylko paliwem, lecz zarazem rozpuszczalnikiem, w którym koncentruje się ciało ściśle egzogeniczne a niezbędne, wyrobione w liściach rośliny zielonej. Ustrój dorosły może się obywać minimalnymi ilościami tego ciała i otrzymywać ilości wystarczające w jarzynach, sałatach i t. p. Ustrój młodociany potrzebuje wielkich ilości tego ciała, którego podaż niedostateczna może działać wręcz jako czynnik, ograniczający wzrost i rozwój: ciała A w takich ilościach, jakich wymaga ustrój rosnący, można dostarczyć tylko w postaci tłuszczów, a szczególnie w tłuszczach zaprawionych przez ustroje macierzyńskie obficie tą cenną przyprawą: w tłuszczach mlecznych i w żółtkach jaja, do których dodamy jeszcze tran rybi.

Tłuszcze zwierzęce rodzime łączą zatem z charakterem materiału pędnego także charakter materiału budulcowego, ale ten charakter nie jest związany z istotą tłuszczów, lecz z substancjami, które im towarzyszą.

Na kwestję niezbędności tłuszczów zapatrujemy się dzisiaj inaczej, niż przed kilku laty. Tłuszcze same uważamy za część składową pożywienia nader użyteczną, ale nie uważamy jej za niezastąpioną; obfite żywienie węglowodanami może przez dłuższy czas zastąpić tłuszcz (F. Gröber); nie ulega jednak wątpliwości, że brak tłuszczu w pożywieniu jest dla człowieka bardzo przykry.

Natomiast te substancje, które obejmuje się przez nazwę ciała A, są niezbędne, szczególnie dla ustrojów młodych, rosnących: brak ich w pożywieniu wywołuje ciężkie zachorzenia z niedoboru żywnościowego*). Najłatwiej podać te substancje w tłuszczach; można je również podać w postaci zagęszczonego wyciągu alkoholowego z marchwi; udało się utrzymać młode szczury na diecie, która nie zawierała tłuszczu, a ciało A w takim wyciągu marchwiowym (J. C. Drummond).

H. Lipiny oraz ich części składowe.

Nazwa lipiny obejmuje takie związki kwasów tłuszczowych wyższych, którym obecne w cząsteczce reszty zasad organicznych oraz alkoholów wielowartościowych albo kwasu fosforowego nadają wybi-

*) Przez tę nazwę określamy te zachorzenia, które w angielskim nazwano „deficiency diseases“; należą do nich skorbut czyli gnilec, beri-beri, krzywica, może także „obrzęk głodowy“.

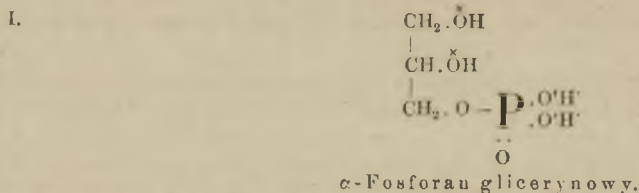
tniejsze powinowactwo wobec wody, a przytem własności ciał amfoterycznych. Z tym charakterem amfoterycznym, który jest wspólnym rysem ważnego budulca organicznego substancji żywej, spotykamy się u białka, ciał nukleinowych i lipin; z powinowactwem wobec wody łączy się w lipinach powinowactwo roztwórcze wobec tłuszczów i ciał rozpuszczalnych w tłuszczach: w tem powinowactwie, a raczej w zespole wymienionych własności polega odrębność ciał lipinowych oraz ich szczególniejsza rola w budowie substancji żywej.

Zespół własności tak rozbieżnych, jak powinowactwo zarazem wobec wody i wobec tłuszczów, w jednej skupione cząsteczce, objaśnimy podobnie, jak objaśniliśmy własności mydeł potasowcówych (por. str. 369). Na odległych krańcach cząsteczki wielkiej i rozgałęzionej działają powinowactwa właściwe poszczególnym wielkim grupom, spojonym w cząsteczkę przez wiązania chemiczne, działające na drugich krańcach tych grup. Lipina stanowi wskutek takiego układu substancję o istocie dwóch wytnikowej: ośmielamy się wprowadzić w tym związku pojęcie, zaczerpnięte z nauki o zjawiskach odpornościowych

Zanim przejdziemy do opisu lipin, zajmijmy się szczególniejszymi częściami składowymi tej grupy ciał. Lipiny są estrami złożonymi, których szkielet stanowi alkohol wielowartościowy: gliceryna albo galaktoza. Czynniki hydrolizujące rozkładają lipiny na składniki prostsze: niektóre wiązania rozszczepiają się pod działaniem hydrolizy kwaśnej, inne pod działaniem zasadowej. Stąd jest możliwa hydroliza stopniowa lipin i poznanie większych kompleksów, zawartych w nich. Można rozłożyć lecytynę z pomocą gorącego wodorotlenku barowego i otrzymać mydła barowe kwasów tłuszczowych, cholinę i kwas glicerynowo-fosforowy; kwas glicerynowo-fosforowy rozłoży się na glicerynę i kwas fosforowy dopiero pod działaniem kwasów, albo w roztworze mocnego wodorotlenku sodowego.

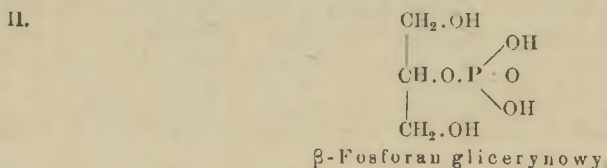
a) Kwas glicerynowo-fosforowy.

Ester gliceryny z resztą kwasu fosforowego zawiera dwa wodorotleny alkoholowe ($\ddot{O}H$) i dwa wodorotleny kwasowe:



Stąd ester glicerynowo-fosforowy ma charakter zarazem kwasowy i alkoholowy. Reszty alkoholowe estyfikują się w fosforolipinach z kwasami tłuszczowymi; jeden z wodorotlenów kwasowych estyfikuje się w tychże ciałach z wodorotlenem zasady alkoholowej, drugi nadaje ciału charakter kwaśny.

Oprócz wzoru powyższego, niesymetrycznego, uwzględnimy dla estrów glicerynowo-fosforowych wzór symetryczny:



Kwas glicerynowo-fosforowy rodzimy, t. j. otrzymany z lipin rodzimych, jest optycznie czynny; musimy mu zatem przypisać wzór niesymetryczny (I)*). Kwasy glicerynowo-fosforowe sztuczne, otrzymane drogą ogrzewania gliceryny z kwasem fosforowym, mają budowę symetryczną, przedstawioną we wzorze (II). Ciała takie fabrykuje się i zaleca pod różnemi nazwami jako specyfik, wzmacniający układ nerwowy; zaznaczamy z naciskiem, że brak podstawy dla pojmowania gliceryno-fosforanów jako części składowej egzogenicznej pożywienia**), a ponadto, że gliceryno-fosforan sztuczny jest ciałem odmiennem od gliceryno-fosforanu rodzimego.

Kwas gliceryno-fosforowy otrzymuje się z lecytyny, zapomocą hydrolizy przez wodorotlenek barowy. Gliceryno-fosforan barowy $C_3H_7O_6P'Ba''$ rozpuszcza się łatwo w wodzie; oddzieliwszy nierozpuszczalne mydła barytowe od rozpuszczalnych w wodzie przetworów hydrolizy, usuwa się nadmiar wodorotlenku barowego z pomocą dwutlenku węglowego, jako węglan; zagęszcza się płyn i strąca gliceryno-fosforan barowy zapomocą alkoholu. W celu dalszego oczyszczenia można zamienić sól barową w wapniową, która łatwiej rozpuszcza się na zimno, niż na gorąco; przez zagotowanie roztworu soli wapniowej, nasyconego w zimnie, otrzymuje się krystalizowany osad glicero-fosforanu wapniowego.

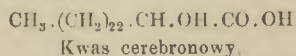
Gotowanie z kwasem mocnym rozszczepia kwas gliceryno-fosforowy na glicerynę i na kwas fosforowy. Przyjmują, że podobny rozkład odbywa się w jelicie, wskutek działania swoistego zacynu. O zacynie tym niewiele wiadomo.

Zdaje się, że w skład niektórych fosforolipin wchodzi ester galaktozo-fosforowy. (Galaktoza***) sama stanowi szkielet galaktolipin czyli cerebrozydów, nie zawierających fosforu, a złożonych z wysokiego kwasu oksytluszczowego, z takiejże zasady tłuszczowej i galaktozy.

b) Kwasy tłuszczowe.

W skład fosforolipin wchodzi te same kwasy tłuszczowe, które w związku z gliceryną tworzą tłuszcze obojętne: kwas stearynowy i palmitynowy, oleinowy oraz kwas podwójnie nienasycony ($C_{18}H_{32}O_2$), podobny do linolowego, odpowiadający stearynowemu, a nazwany kwasem kefalinyowym. Z kwasów nasyconych wymienimy ponadto kwas lignocerynowy $CH_3 \cdot (CH_2)_{22} \cdot COOH$.

W skład galaktolipin wchodzi wyższy oksykwas, odkryty przez Thudichuma i opisany pod nazwą „kwas nurostearynowy”, jako izomeru kwasu stearynowego. Masa cząsteczkowa tego kwasu jest jednak, jak stwierdził później Thierfelder, większa niż kwas stearynowy. Nazywamy go dziś kwasem cerebronowym; ponieważ utlenienie zamienia go w kwas lignocerynowy, a skład pierwiastkowy odpowiada wzorowi: $C_{25}H_{50}O_3$, przeto przypisujemy mu budowę α -oksykwasu, wyrażoną przez wzór:



Jest to zatem wysoki homologon kwasu mlecznego.

*

c) Zasady.

W skład ciał lipinowych wchodzi jako zasady aminoalkohole, zawierające obok grupy zasadowej wodorotlen alkoholowy. Grupa zasadowa nadaje lipinie istotę zasadową, a grupa alkoholowa, związana w ester lub eter, spaja resztę zasadową z kwasem fosforowym, lub z alkoholem wielowartościowym, a pośrednio z resztami kwasów tłuszczowych.

*) Por. O. Bailly, Revue générale des sciences, t. 29, str. 208

**) Por. str. 388.

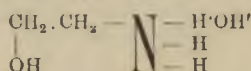
***) Por. str. 289, 312, 313.

W ciałach lipidowych znajdują się następujące aminoalkohole:

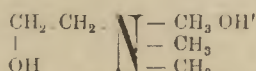
1. Alkohol aminoetylowy, zwany także oksyetylamina albo kolamina.
2. Alkohol trójmetylaminoetylowy, czyli trójmetylooksyetylamina albo cholina.
3. Sfingozyna: $C_{17}H_{31}(OH)_2.NH_2$, wyższa amina oksy tłuszczowa, nierozpuszczalna we wodzie.

1. Kolamina i cholina.

Cholina jest zasadą czwartorzędową, odpowiadającą kolaminie: stosunek obydwu ciał uwidoczniło we wzorach:

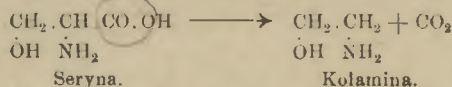


Kolamina *)
czyli oksyetylamina.

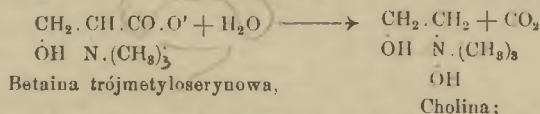


Cholina
czyli wodorotlenek
trójmetylooksyetylaminy.

Kolamina i cholina pozostają względem siebie w stosunku zasady pierwszorzędowej do czwartorzędowej: cholina jest zatem zasadą o wiele mocniejszą, gdyż jest trwałym wodorotlenkiem, podobnym pod względem mocy zasadowej do mocnych zasad mineralnych; kolamina natomiast jest zbliżona raczej do amin niższych tłuszczowych, których wodziany zasadowe stanowią w roztworach wolnych tylko ułamek cząsteczek zasady. Nietrudno wyobrazić sobie genezę kolaminy i choliny, których wytworzenie leży niewątpliwie w zakresie zdolności chemicznych ustroju zwierzęcego: pokarm zwierzęcy wystarczający nie musi zawierać kolaminy lub choliny w stanie gotowym. Wyobrażamy sobie genezę kolaminy jako odszczerpienie dwutlenku węglego z seryny **):

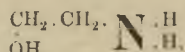


Cholina mogłaby powstać podobnie z trójmetylo-betainy serynowej:



genezę choliny przez metylowanie kolaminy uważamy za mniej prawdopodobną. Betainy trójmetyloserynowej nie znaleziono wprawdzie dotąd w ustroju; znamy

*) Wzór podaje kolaminę uwodnioną: w roztworach bezwodnych kolaminy istnieje tylko forma



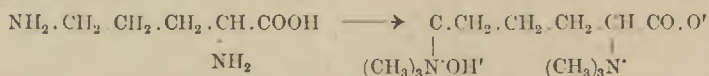
zaś w roztworach wodnych istnieją obydwie formy w równowadze, określone przez równanie:



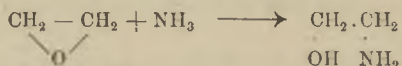
Forma wodorotlenkowa choliny jest trwała we wszelkich roztworach, gdyż jest ona zasadą czwartorzędową.

**) Por. str. 200.

Podobną musi być geneza miokinininy, czyli sześciometyloornityny, otrzymanej z mięsa psiego i końskiego:



Sztuczna synteza kolaminy posługuje się przyłączeniem amoniaku do etylenotlenku:



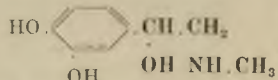
Kolamina jest płynem zasadowym, lotnym, rozpuszczalnym w wodzie i alkoholu, mniej rozpuszczalnym w eterze. Grupa aminowa w kolaminie daje się odszpeciść, jako azot, jeśli działać na nią kwasem azotawym; można przeto oznaczać zawartość kolaminy w przetworach hydrolizy ciał lipidowych zapomocą metody van Slyka'a (por. str. 216, 217). Z pomocą tej metody stwierdzili moi współpracownicy A. Baumann i Montagu Renall, że kolamina jest jedyną zasadą, która wchodzi w skład kefaliny.

Kolamina daje pozatem niewiele reakcji charakterystycznych; w szczególności nie daje odczynów ogólnych alkaloidowych, przez które oznacza się cholina. Sól złotochlorkowa ($\text{Au}(\text{Cl}_2) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$) krystalizuje się ze stężonych roztworów, zawierających wiele kwasu solnego, w dwupostaciowych kryształach, topniejących w 186°. Drugą pochodną jest sól z kwasem pikrolonowym*, krystalizująca się z alkoholowych lub eterowych roztworów kolaminy, zadanych kwasem pikrolonowym. Ażeby wyosobnić kolaminę z mieszaniny, zawierającej cholinę, miesza się roztwór stężony, zawierający sole tych zasad, z większą ilością wapna palonego, które ruguje kolaminę ze soli; mieszaninę sproszkowaną wyciąga się eterem w przyrządzie Soxhleta, dodawszy do zbiornika eterowego nieco kwasu pikrolonowego, który wiąże kolaminę, lotną z parami eterowemi. Z wyciągu krystalizuje się wtedy pikrolonian kolaminowy.

Niewiele wiadomo o rozpowszechnieniu kolaminy i roli fizjologicznej, która jej przypada w świecie zwierzęcym i roślinnym; znamy tę substancję właściwie od niewielu lat, gdy natomiast cholina należy — dzięki pięknym odczynom i łatwości wykazania analitycznego — do najdawniej i najlepiej znanych ciał organicznych. O przemianach kolaminy w ustroju zwierzęcym wiadomo tyle, że znika, jeśli ją przetaczać z krwią przez wątrobę izolowaną. Doświadczenia, z których wnioskowano o przemianie kolaminy w cukier, nie wydają mi się dość pewne.

Kolamina wchodzi pospołu z choliną w skład lecytyn, a jest jedyną zasadą, wchodzącą w skład kefaliny.

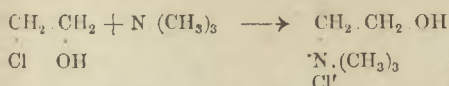
Zanim przejdziemy do choliny, zwróćmy uwagę na inne pochodne kolaminy. Metylokolaminę, $\text{CH}_3\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, przypuszczano na podstawie nieścisłych oznaczeń w zasadach kefalinowych. Dwumetylokolamina, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, wchodzi w skład alkaloidów morfinowych. Pochodną metylokolaminy jest wreszcie adrenalina, czyli β -dwuoksyfenilo-N-metyloksyetylamina:



Cholina wchodzi wraz z kolaminą w skład lecytyn, ale pozatem odnaleziono ją w stanie wolnym we wszystkich tkankach i płynach roślinnych i zwierzęcych, w których jej poszukiwano. Wątpliwości, czy cholina znaleziona w częściach ustroju była choliną rodzimą, czy też wytworem rozkładowym lecytyn, rozchwiała się w ostatnich latach dzięki udoskonaleniu metod analitycznych, szczególnie dzięki wprowadzeniu metody biologicznej, która umożliwia wykrycie bardzo drobnych ilości tej zasady. (Reid-Hunt, Guggenheim i Loeffler.)

Cholina jest mocną zasadą czwartorzędową; sól chlorowodorową otrzymuje się syntetycznie z alkoholu chloroetylowego i trójmetylaminy:

* Kwas pikrolonowy jest nitro-pochodną fenilopyrazolonu; skład: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$



Cholina nie jest bynajmniej ciałem trwałem; rozkłada się raczej łatwo, dając glikol i trójmetylaminę. Stąd preparaty cholinowe są najczęściej zanieczyszczone przez trójmetylaminę. To też należy w eksperymentach biologicznych lub farmakologicznych oczyścić cholinę z trójmetylaminą, przepuszczając przez roztwór, zaalkalizowany świeżo strąconym tlenkiem srebrnym, przez dni kilka prąd powietrza wolnego od dwutlenku węgla. Woń trójmetylaminą, odszczepiającej się wskutek ogrzewania choliną z mocną zasadą, jest najprostszym zarazem i najczulszym odczynem cholinowym; odczyn ten dają jednak również betainy.

Cholina daje z odczynnikami alkaloidowymi szereg odczynów, które podajemy — za Gulewiczem — w następującej tablicy:

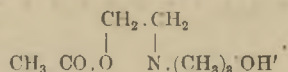
Tablica 44.

Odczynnik	Wygląd osadu	Wygląd osadu mikroskopowy	Osad występuje jeszcze w stężeniach cholin
Kwas fosforowo-wolframowy	Biały, krystaliczny osad	Igielki, tabliczki rombów lub sześcioboczne	$\frac{1}{200}$ ‰
Kwas fosfomolibdenowy	Osad żółty, z roztworów stężonych serowaty, z rozcieńczonych krystaliczny	Bezpostaciowy, albo krótkie igielki, lub ostrosłupy	$\frac{1}{200}$ ‰
Jodek bizmutowo-potasowy w roztworze zawierającym kwas solny	Czarno-brunatny osad	Bezpostaciowy	$\frac{1}{50}$ ‰
Jodek w jodku potasu	Czarny, krystaliczny osad	Rombowe tabliczki albo igły	$\frac{1}{200}$ ‰
Chlorek rtęciowy (w roztworze wodnym nasyconym)	Biały osad skryształizowany	Krótkie, grube ostrosłupy	$\frac{1}{10}$ do $\frac{1}{5}$ ‰
Chlorek złotowy	Żółty osad	Skośne tabliczki i ostrosłupy	$\frac{1}{3}$ ‰
Chlorek platynowy	Piękne, żółto-brunatne sześcioboczne tabliczki (przy powolnym osuszeniu) albo ostrosłupy (przy ochłodzeniu gorących stężonych roztworów)	---	Z płynów stężonych!

Cholinę wykrywa się z pomocą odczynu sublimatowego (głównie do celów wyosobnienia większych ilości choliny), przyczem wyciąga się ją z mieszaniny chlorków zapomocą alkoholu, w którym chlorek cholinowy łatwo się rozpuszcza. Ponieważ cholina nie rozpuszcza się w eterze, przeto można (por. str. 406) oddzielić łatwo kolaminę od choliny. Znakomite usługi w wykrywaniu jakościowym i oznaczaniu ilościowym choliny oddaje odczyn jodowy z roztworem jodu w jodku potasowym (153 g J, 100 g KJ w 200 cm³ wody) powstaje skryształizowany dziewięciojodek cholinowy. Odczyn ten służy pod nazwą odczynu Florence'a do wykrywania plam nasieniowych: odczyn polega na zawartości choliny w nasieniu. Przytoczymy ponadto czułą metodę Rosenheima: na szkle podstawowym wykrystalizowuje się chloroplatynian cholinowy, poczem dodaje się kilka kropel roztworu jodu w jodku potasowym*); tabliczki, podobne do kryształków heminowych Teichmanna, pokrywają po 1 do 2 minut całe pole widzenia, poczem zamieniają się w kropelki i znikają, a po zaschnięciu zjawiają się ponownie.

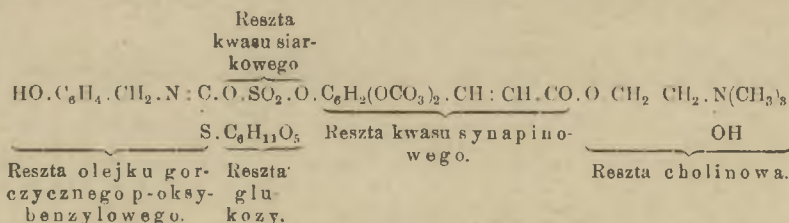
Metody biologiczno-farmakologiczne, służące do wykazania i oceny ilościowej choliny, postępują się działaniem estrów cholinowych na narządy unerwione przez nerwy układu błędnego i krzyżowo autonomicznego.

Pomijając sprawę estru azotowo-cholinowego, związaną historycznie z farmakologią muskaryny**) (jednego z jądów muchomorowych), przechodzimy do acetylocholinę



Ciało to wchodzi w skład ciał sporyszowych (Ewins), a daje się łatwo otrzymać z choliny przez ogrzewanie z bezwodnikiem kwasu octowego. Działa potężnie na narządy, unerwione przez nerwy układu błędnego i krzyżowo-parasympatycznego: w roztworach wodnych soli fizjologicznych, zawierających część acetylocholinę w 10⁹ (miliardzie) części wody wstrzymuje się bicie izolowanego serca żabięgo (przez pobudzenie nerwu błędnego) albo pobudza do żywych skurczów izolowane, przeżywające jelito świnki morskiej. Żadna inna substancja nie dorównuje w tem działaniu acetylocholinie. Można zatem na tej podstawie wykazać cholinę i przeprowadzić ocenę ilościową jej stężenia; acetyluje się badaną próbę, ogrzewając ją z bezwodnikiem octowym, poczem próbuje się na sercu żabiem (Reid Hunt) albo na jelicie świnki morskiej (Guggenheim i Loeffler), czy wskutek acetylowania powstała acetylocholina.

Wspomnieliśmy już o rozpowszechnieniu choliny w częściach roślinnych i zwierzęcych. W glukozydzie gorzycznym, synalbinie, znajduje się cholina, zestryfikowana z kwasem synapinowym, a związana za pośrednictwem reszty kwasu siarczanego (obok cukru gronowego) z olejkiem gorzycznym p-oksylbenzylowym.



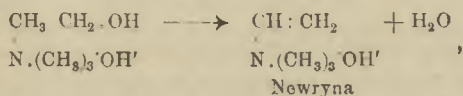
Synalbina.

*) 6 g J + 6 g KJ w 200 cm³ wody.

**) Por. Schmiedeberg, Koppe, Das Muscarin, Lipsk 1869. Berlinerblau, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, tom 17, str. 1139 (1884). Nothnagel, Arch. d. Pharmaz., 232, str. 60 (1894); szczególnie Ewins, Biochem. Journal, tom 8, str. 209 (1914).

O wykryciu acetylocholinoj w sporyszu wspomniano już; cholina sama znachodzi się w grzybach, w pędach i liściach, w bulwach, kłączach i korzeniach, w nasionach i owocach. Znaleziono ją ponadto we krwi (surowicy), w trzustce, śledzionie, mięśniach, płucach, nerkach, wątrobie, w śluzówce i mięśniówce jelitowej, w płynie mózgowo-rdzeniowym, korze nadnerczowej, śliniance, szpiku kostnym — jednym słowem: wszędzie.

Jakie jest znaczenie tej substancji, której wszechobecność w ustroju nie jest chyba przypadkową? Jakiej jej pochodzenie i jakie losy? Wyłożyliśmy powyżej hipotezy o pochodzeniu choliny. O losach jej w ustroju wiemy bardzo niewiele: raczej nie pewnego. Przypuszczają, że przez utlenienie zamienia się w betainę glikokolową; że rozkłada się na trójmetylaminę i na glikol, który się spala; że grupy metylowe odszczepiają się i spalają na kwas mrówczany; że wreszcie przetwarzają się w kreatynę — wszystko to tylko przypuszczenia, na słabych oparte podstawach. Więcej wiadomo o przemianach gnilnych: z choliny powstaje bądźto jadowna newryna:



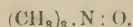
bądź też trójmetylamina. Newryna nie jest częścią rodzimą składników mózgu, jak dawniej mniemano*); wydaje się nawet prawdopodobnym, że gdziekolwiek występuje, jest zawsze przetworem drobnoustrojów, rozkładających cholinę. Podobnie ma się rzecz z trójmetylamina, która powstaje z choliny w gnijących tkankach i płynach zwierzęcych, ponadto z betainy glikokolowej w gnijących materiałach roślinnych. Woń nieświeżych ryb lub ropy śledziowej polega na zawartości trójmetylaminy. Następujący przykład uwydatni, jak łatwo i szybko powstaje trójmetylamina z choliny pod działaniem drobnoustrojów w płynach ustrojowych lub wydzielinach.

Smak zasadowy, który odczuwa się, jeśli płyny zasadowe dostaną się na błonę śluzową jamy ustnej, jest w istocie wonią trójmetylaminy, którą zasada mocniejsza wypędza z soli, zawartych w ślinie. Otóż ślina, wypływająca z przewodu, nie zawiera jeszcze zupełnie trójmetylaminy, a dopiero czynność drobnoustrojów, pasorzytujących w jamie ustnej, zamienia w przeciągu najkrótszego czasu cholinę w trójmetylaminę.

Utlenienie zamienia cholinę w betainę glikokolową:



ciało, rozpowszechnione ogólnie w tkankach roślinnych, dość rzadkie natomiast, raczej przygodne w zwierzęcych. Znaleziono ją w mięśniach głowonogów i rekinów (*acanthias*); w wyciągach mięśniowych tych zwierząt znaleziono ponadto inną zasadę, pozostającą zapewne również w związkach genetycznych z choliną; jest to tlenek trójmetylaminowy:



Do niedawna istniały tylko domysły co do znaczenia fizjologicznego, które mogło mieć ciało tak rozpowszechnione, jak cholina. Wszechobecność tej zasady w tkankach i w płynach ustrojowych można tłumaczyć w sposób trojaki:

* Mniemanie to pokutuje po dzień dzisiejszy w ni których podręcznikach chemji. Do pomieszania pojęć przyczynił się fakt, że Liebreich nazwał newryną cholinę, którą otrzymał z domniemanego składnika mózgowego, t. zw. protogonu.

Sfingozyna jest zasadą tłuszczową w ściślejszem tego słowa znaczeniu, zasadą, wywodzącą się z wysokiego alkilu, podobnie, jak wyższe kwasy tłuszczowe. Nie rozpuszcza się wcale w wodzie, jest natomiast rozpuszczalna w eterze i krystalizuje się z tego rozpuszczalnika. Jako zasada jednowartościowa daje sole, np. azotan, chlorek, siarczan, rozpuszczalne w alkoholu, nierozpuszczalne w wodzie ani w eterze.

Skład pierwiastkowy: $C_{17}H_{33}NO_3$; sfingozyna zawiera dwie grupy wodorotlenowe i jedną grupę NH_2 (pierwszorzędową); reszta alkilowa jest nienasycona. Wzór sfingozyny piszemy zatem: $C_{17}H_{31}(OH)_2 \cdot NH_2$.

A ponieważ udało się przez utlenienie otrzymać ze sfingozyny normalny kwas tridecyłowy: $CH(CH_2)_{11}CO.OH$, przeto zarówno reszty wodorotlenowe jak i wiązanie etylenowe muszą leżeć na prawo od węgla trzynastego; prawdopodobny wzór sfingozyny wygląda zatem następująco:



O pochodzeniu i o przemianach sfingozyny zupełnie brak wiadomości. Dopatrujemy się znaczenia tego ciała w roli szczególnego budulca tłuszczowo-zasadowego, którego własności zaznaczają się w tych lipinach, w których skład wchodzi.

d) Lipiny.

Przechodząc do opisu samych ciał lipinowych, zaznaczmy już na wstępie, że jest to dziedzina chemii fizjologicznej, najmniej dotąd zbadana, najnieudkładniej znana. Zainteresowanie dla tej grupy ciał, w których oddawna rozpoznano składniki substancji nerwowej, było zawsze żywe, ale wzmogło się szczególnie, odkąd poznano, że ciała lipinowe są budulcem istotnym wszelkiej substancji żywej, narówni z białkiem, i odkąd poważne i płodne teorie narkozy — Overtona i H. H. Meyera — zwróciły uwagę na ciała tłuszczowate jako na czynnik miarodajny dla przepuszczalności fizjologicznej komórki i części komórkowych.

Braki w opracowaniu chemii ciał lipinowych polegają w trudności przedmiotu. Także i w tej części chemii zjawily się na samym początku jej rozwoju nieporozumienia, które wszczepily się odrazu w słownictwo przedmiotu i przetrzcwały się w ciągu jego rozwoju samorzutnie, stwarzając nowe nieporozumienia. A trudność przedmiotu ujawnia się chochy w tem, że jedno z podstawowych nieporozumień — sprawa protagonu, domniemanego składnika zasadniczego mózgu, — jest związane z nazwiskiem jednego z największych mistrzów chemii organicznej, Baeyera, i że imiona wielkich koryfuszów chemii fizjologicznej wiążą się w tej dziedzinie z badaniami raczej niefortunne.

Trudność przedmiotu polega w szczególnych własnościach ciał lipinowych, utrudniających zarówno rozdzielenie mieszaniny, jak i wyosobnienie ciał poszczególnych w stanie czystym, a rodzimym, niezmiennym: trudności są tu nawet większe, aniżeli u białek. Zaznaczymy pokrótce te trudności. Mamy w mieszaninach lipinowych do czynienia z ciałami amfoterycznymi, o powinowactwie roztwórczem zarazem wobec wody i wobec rozpuszczalników organicznych; ciała te tworzą związki pomiędzy sobą, ponadto z kwasami, zasadami, solami i wodą, ulegają nader łatwo hidrolizie częściowej i utleniają się żywo na powietrzu, już w temperaturach niskich; rozdzielenie ciał lipinowych z tak złożonej mieszaniny, w jakiej zawierają je tkanki, jest niezmiernie utrudnione przez to, że rozpuszczalność poszczególnych ciał jest inna w mieszaninie, niż w roztworze ciał czystych, i że zależy ponadto od obecności w roztworze ciał innych. Łatwo zrozumieć przyczynę. Ciała lipinowe tworzą w roztworach organicznych cząsteczki bardzo wielkie, dają prawdziwe roztwory ko-

loidowe: adsorbują się w nich wzajemnie, bądźto na zasadzie powinowactwa łańcuchów tłuszczowych*), bądź też ciał amfoterycznych, przyciągających się wzajemnie przez swe przeciwne naboje dodatnie i ujemne, rozmieszczone w odległych punktach olbrzymich cząsteczek.

Stąd np. cerebron, bardzo trudno rozpuszczalny w eterze, rozpuści się łatwo, jeśli jest zmieszany z kefalina: natomiast cerebron krystalizujący się za-adsorbuje i zawrze w swych kryształkach rozliczne inne ciała lipinowe, związane z nim może przez słabe powinowactwa grup kwaśnych i zasadowych, a skład takich mieszanin może być tak stały, że kilkakrotne przekrystalizowanie nie zmienia go. Jeśli izolować ciała lipinowe jako sole z metalami ciężkimi — np. lecytynę jako sól z chlorkiem kadmowym, to każda operacja rozpuszczania i osadzania pociąga za sobą rozkład częściowy lecytyny i otrzymuje się wreszcie preparat mocno zmieniony przez odszczepienie reszt kwasów tłuszczowych. Kefalina rozpuszcza się w wodzie; z roztworu wodnego nie można wyciągnąć kefaliny zapomocą eteru lub innego rozpuszczalnika organicznego, lecz trzeba ją przedtem odvodnić; kefalina odwodniona rozpuszcza się w zwykłym eterze bardzo łatwo; sucha kefalina nie rozpuszcza się natomiast wcale w eterze bezwodnym. Ograniczymy się do tych przykładów, ażeby zaznaczyć trudności, z którymi walczy badacz, dążący do rozdzielania złożonej mieszaniny ciał lipinowych, jaką zawiera np. wyciąg benzynowy z mózgu osuszonego.

Największą zasługę około rozdzielania i zbadania ciał lipinowych położył J. Ludwik W. Thudichum. Lekarz czynny w Anglii, przejęty najszczytniejszymi pojęciami o zadaniach pracy naukowej, poświęcił kilkunastuletnią żmudną pracę swego samotnego życia zbadaniu składników mózgu**). Thudichum trzymał się zdala od szkół panujących w naszej nauce, ogłaszał niewiele ze swych wyników, które zresztą ignorowano i zbywano milczeniem. A jednak udało się Thudichumowi rozwikłać tę niezmiernie złożoną mieszaninę, której zbadanie było celem jego pracy; chociaż stosował metody raczej przestarzałe i niedołążne, metody epoki Liebigowskiej, choć nie miał ani uczniów ani współpracowników, ani też — wobec niskiego podówczas stanu chemii w Anglii — skutecznej pomocy: a jednak niezłomne wytrwanie i pracowitość, staranna obserwacja i krytyczne ujęcie wyników doprowadziły go do celu. Wyniki pracy swego życia ogłosił krótko przed śmiercią w książce, wydanej w roku 1901 i zaprawionej gorzkimi uwagami i ostremi napaściami pod adresem tych uczonych, którzy bądźto ignorowali jego pracę, bądź też bróździli mu, bądź wreszcie w sposób dorywczy porywali się na przedmiot, który Thudichum tak poważnie i głęboko opracowywał.

Prace Thudichuma są dotąd podstawą wiadomości o lipinach: podział, stworzony przez niego, jest zupełnie trafny, ciała, które wyosobnił, są niewątpliwie jednostkami. Wiele ciał, wykrytych i zbadanych przez Thudichuma, otrzymano później w stanie bardziej czystym, dzięki udoskonalonej metodyce chemicznej; ich własności i budowa okazały się niekiedy innymi, niż mniemał Thudichum: główne zarzysy chemii ciał lipinowych przedstawiają się jednak dzisiaj tak jak ustalił je Thudichum.

Sposób otrzymywania poszczególnych ciał lipinowych objaśnimy na przykładzie: sposób rozdzielania jest różny, zależnie od tego, do którego ciała lipinowego zmierzamy; teraz chcemy tylko uzmysłowić sposób pracowania nad temi ciałami.

Mózg, który jest materialem najobfitszym w ciała lipinowe, odwadnia się w ten sposób, że rozarty na śmietanowatą miazgę wpuszcza się do potrójnej wagi czystego acetonu: aceton chętnie odbiera wodę, nie rozpuszczając przytem ciał lipinowych, lecz jedynie nieco cholesterolu. Zmieniamy dwa razy aceton, ażeby odvodnić zupełnie; odsączamy mózg odwodniony

*) Por. str. 369.

**) Die chemische Konstitution des Gehirns des Menschen und der Tiere, Tübingen 1901.

i wyciskamy starannie płyn. Materiał odwodniony, złożony z białych okruszynek, uwalniamy ostatecznie od większej części acetonu, ogrzewając w próżni do 40°. Otrzymuje się biały, prawie suchy materiał, pozbawiony woni charakterystycznej mózgu, zjełczałego wskutek osuszenia na powietrzu lub w temperaturze wyższej.

Tak przygotowany materiał zalewa się benzyną lekką, ulatniającą się poniżej 60°, i wstrząsa się na maszynie; benzynę zmienia się i wyciąga dopóty, dopóki nie rozpuści się wszystko, co w benzynie rozpuszczalne. Wyciąg benzynowy zagęszcza się — bez dostępu powietrza — gęsty złobrunatny syrop wkrapla się, mieszając żywo, do alkoholu absolutnego. Osadza się ciało gęste, oleiste, które po ponownym rozpuszczeniu w benzynie i strąceniu przy pomocy alkoholu osadza się w twardych okruskach. Po odsączeniu i wysuszeniu w próżni otrzymuje się ciała białe, twarde, kruche, podobne do twardej żywicy: jest to kefalina. Oczyszczamy ją, rozpuszczając w wodzie i strącając przez dodanie rozcieńczonego kwasu solnego: osad uwalniamy od kwasu solnego zapomocą djalizy, strącamy kefalinę alkoholem, rozpuszczamy osad w eterze i strąciwszy ponownie zapomocą alkoholu, izolujemy ją wyżej.

Alkoholowy roztwór, z którego izolowaliśmy kefalinę, zawiera cały cholesteryn, który był zawarty w mózgu, ponadto lecytynę i inne fosfolipiny. Fosfolipiny można z tego roztworu wytrącić sumarycznie zapomocą acetonu; lecytynę samą jako sól kadmochlorkową. Dodając do roztworu lipin roztworu alkoholowego chlorku kadmowego, otrzymuje się sól chlorko-kadmową lecytyny, a sól tę można oczyścić, przekrystalizowując ją z benzolu; rozłożyć w zawieszinie alkoholowej zapomocą siarkowodoru i osadzić lecytynę przez aceton.

Z pozostałości, wyciągniętej zapomocą benzyny, można wydobyć zapomocą gorącego alkoholu etylowego główną masę cerebrozydów czyli galaktolipin, które rozpuszczone w alkoholu gorącym, wykrystalizują się po ochłodzeniu w niby-krystalicznych globulitach. Zawierają jeszcze fosforolipinę, sfingomjelinę. Oczyszczenie głównego przedstawiciela galaktolipin, cerebrouu, jest już procederem nader złożonym i żmudnym i prowadzi wreszcie do substancji bezbarwnej, pięknie krystalizowanej, jednolitej*).

Poprzestaniemy na tem, ażeby czytelnikowi dać obraz analizy takich mieszanin ciał lipinowych, jakie spotykamy w ustrojach. Zamierzamy podać tylko krótki zarys chemii ciał lipinowych: wobec stanu dzisiejszego wiadomości o tej grupie wyłożenie szczegółów ani nie rozszerzyłoby, ani nie pogłębiłoby obrazu chemii fizjologicznej, który staramy się nakreślić. Odsyłamy zatem do piśmiennictwa oryginalnego czytelników, którzy pragną dokładniej obznajomić się z przedmiotem**).

*

Ciała lipinowe dzielimy tymczasowo na następujące grupy:

A. Fosforolipiny.

Thudichum rozróżniał fosforolipiny — czyli fosfatydy — wedle stosunku zawartości fosforu do zawartości azotu. Ten podział utrzymała większość badaczy, którzy się przedmiotem zajmowali. Charakteryzowanie ciał tej grupy przez stosunek azotu do fosforu stało się metodą robienia łatwych odkryć w tej dziedzinie. Stąd figurują w piśmiennictwie rzekome ciała lipinowe, skwapliwie

*) Por. piękne prace H. Thierfeldera i jego uczniów: *Zeitschrift für physiologische Chemie*, tom 74, 282; 77, (511); 85, 35; 89, 236, 247; 91, 107; ob. także: *Biochem. Handlexikon*, tom 3, str. 250 (1911) i przytoczoną powyżej książkę Thudichuma.

**) Książka Ivara Banga p. t. *Chemie und Biochemie der Lipide* (Wiesbaden, 1911) jest dziś już przestarzała; należy uzupełnić ją, jak również i rozdziały w *Biochemisches Handlexikon* (tom 3, str. 225 i nast.) przez rozprawy późniejsze, z pomiędzy których przyłączamy najważniejsze. O lecytynie: Trier, *Zeitschrift für physiol. Chemie*, tom 76, str. 496 (1912), i 86, str. 141; Mac Lean, *Biochemical Journal*, tom 9, str. 330 (1915); Levene i West, *Journ. of biol. chemistry*, tom 33, str. 111; Darrah i Mac Arthur, *Journ. of the American chem. Society*, tom 38, str. 922 (1916). O kefalinie: J. Parnas, *Biochem. Zeitschrift*, tom 22, str. 411; Baumann, tamże, tom 54, str. 30 (1915); Renall, tamże, tom 55, str. 293 (1913); J. Parnas, tamże, tom 56, str. 17; Levene i West, *Journ. of biol. chemistry*, tom 24, str. 41; tom 33, str. 111; tom 35, str. 285. O sfingomjelinie: Levene, *Journ. of biol. chemistry*, tom 15, str. 153; tom 18, str. 453; tom 24, str. 69 i 111. O galaktolipinach: przytoczone pod *) oraz Levene i West, *Journ. of biol. chemistry*, tom 15, str. 193; tom 26, str. 76, 115; Levene i Jacobs, tamże, tom 11, str. 547; tom 12, str. 839; tom 18, str. 477. O lipinach roślinnych: por. Czapek, *Biochemie der Pflanzen*, 2 wyd., tom 1 (1913), str. 763—802.

obdarzone przez odkrywców nazwami, przypominającymi reklamowe nazwy specyfików, a w istocie mieszaniny lub ciała nawpół rozłożone. Jeśli w związkach ustalonych, jak kefalina lub lecytyna, stosunek azotu do fosforu wynosi 1:1, to skutkiem odszczepienia części zasady może wynikać stosunek $\frac{P}{N} > 1$, zaś zanieczyszczenie fosforolipiny przez galaktolipiny da stosunek $\frac{N}{P} > 1$. Uważamy za wskazaną największą powściągliwość w przyjmowaniu takich wyników za ścisłe. Ograniczymy się do podania tych fosforolipin, które stwierdził Thudichum, lub po nim inni poważni badacze.

1. Jednoaminojednofosforolipiny: stosunek $\frac{N}{P} = 1$. Grupę tę reprezentują: kefalina, lecytyny, mjelina, paramjelina.

2. Jednoaminodwufosforolipiny: $\frac{N}{P} = \frac{1}{2}$. Kuoryna, odkryta przez Erlandsena w mięśniu sercowym, a zakwestjonowana w ostatnich latach przez Mac Leana jako jednostka nierodzima.

3. Dwuaminojednofosforolipiny: $\frac{N}{P} = \frac{2}{1}$. Sfingomjelina i aminomjelina; kilka innych ciał wątpliwych.

B. Galaktolipiny.

Ciała złożone z galaktozy, sfingozyny i kwasów bardzo wysokich tłuszczowych lub oksytłuszczowych. Frenozyna, cerebron, kerazyna.

C. Galakto-fosforolipiny. (?)

Tak zwany karnaubon, zawierający kwas fosforowy, galaktozę, sfingozynę, cholinę, kwas frenozynowy i lignocerynowy*).

D. Siarkolipiny**). (?)

E. Aminolipiny czyli aminolipotydy: krynozyna oraz bregenina.

Fosforolipiny.

Lecytyna. Jest to fosforolipina najdłużej znana (Vauquelin, 1811); powszechnie wymienia się ją jako najdokładniej poznane ciało tej grupy. W rzeczywistości nie znamy dotąd preparatów lecytyny rodzimej, które możnaby uważać za jednostki chemiczne.

Lecytyna przedstawia się jako masa miękka, woskowata, barwy żółto-brunatnej. Rozpuszcza się w eterze, benzynie, alkoholu, nierozpuszczalna natomiast w acetonie. Jest ciałem niezmiernie rozpowszechnionem w komórkach roślinnych i zwierzęcych; niema komórki, któraby nie zawierała lecytyny. Większe ilości znajdują się w żółtkach jaj, w nasionach roślinnych, w tkance nerwowej; można jednak otrzymać znaczne ilości lecytyny z mięśni, z wątroby lub z nerki.

*) Por. Rosenheim i Mac Lean, Biochemical Journal, tom 9, str. 103 (1916)

**) Por. Levene, Journ. of biolog chemistry, tom 13, str. 436 (1913).

Hidroliza lecytyny daje:

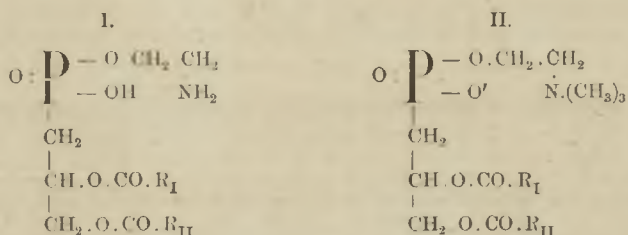
1. Kwas glicerynowo-fosforowy optycznie czynny.
2. a) Dwa kwasy tłuszczowe nasycone, mianowicie stearynowy i palmitynowy.
- b) Kwas oleinowy.
- c) Kwas linolowy albo bardzo do linolowego podobny; być może, że i kwasy szeregu linolenowego.

Redukcja zapomocą wodoru i czerni paladowej zamienia w kwas stearynowy kwasy nienasycone, zawarte w lecytynie, i daje hidrolecytynę.

3. Dwie zasady: a) Cholinę.
- b) Kolaminę.

Hidroliza odszczepia najpierw zasady, potem kwasy tłuszczowe; kwas glicerynowo fosforowy stanowi kompleks względnie trwalszy.

Lecytynie kolaminowej i cholinowej przypisuje się wzory następujące:



Lecytyna kolaminowa.

Lecytyna cholinowa.

We wzorach tych znak R_I , R_{II} oznacza rodniki alkilowe kwasów tłuszczowych, zawarte w kwasie stearynowym, palmitynowym, oleinowym, linolowym, linolenowym. A zatem lecytyna kolaminowa może się składać z stearylo-oleinowej, palmitylo-oleinowej, stearylo-linolowej, palmitylo linolowej, może nawet oleino-linolowej i t. d., podobnie znów lecytyna cholinowa; lecytyn takich nie umiemy rozdzielić; lecytyny cholinowe zdołano jednak oddzielić od kolaminowych, ale kolaminowych nie otrzymano w stanie czystym; sól kadmowo-chlorkowa lecytyn cholinowych rozpuszcza się trudniej w eterze, niż sól lecytyny kolaminowej.

Niewiadomo weale, czy preparaty lecytynowe są mieszaninami różnych lecytyn, które wylczyliśmy powyżej, podobnie jak tłuszcze rodzime są zawsze mieszaninami tłuszczów indywidualnych; czy też lecytyna stanowi cząsteczkę złożoną, w której skład wchodzi podobnie kompleksa mniejsze, odpowiadające wzorom podanym, jak jednonukleotydy wchodzi w skład wielonukleotydów czyli kwasów nukleinowych. Trudno stwierdzić, czy kompleksa lecytynowe, wyobrażone jak we wzorze I i II, nie spajają się ze sobą przez pozostałe wartościowości reszty fosforowej i zasadowej, czyli też przez ubezwodnienie międzycząsteczkowe wolnego wodorotlenu reszty kwasu fosforowego. Złożone sole międzycząsteczkowe mogłyby być względnie stałe w roztworach organicznych, zarówno jak i sole śródcząsteczkowe (betainy); w roztworach wodnych znów łączy wzajemna adsorpcja wysokich reszt alkilowych jednolecytyny w wielkie koloidowe kompleksa podobnie, jak łączy mydła. Granice pomiędzy związkami chemicznymi a połączeniami luźniejszymi adsorpcyjnymi zaciera się w tym przypadku, ograniczymy się zatem do stwierdzenia faktów i rozbiór danych możliwości, nie decydując się na określoną interpretację lub nazwanie.

Roztwory lecytyny w rozpuszczalnikach organicznych są klarowne, jasne, roztwory wodne są mętne. Jedne i drugie mają charakter roztworów koloidowych, masa cząsteczkowa lecytyny jest bardzo duża w roztworze benzolowym; niewątpliwie jest jeszcze większa w płynach wodnych. Z roztworów wodnych osadzają lecytynę anjony w porządku, wyrażonym przez szereg Hofmeistera (por. str. 173 i nast.); kwasy osadzają w najmniejszych, roztwarzają w większych stężeniach, zasady potasowcowe roztwarzają; sole metali ciężkich dają sole podwójne, jak z zasadami. Lecytyna sucha pęcznieje w zetknięciu z wodą, a pęczniąc, przybiera dziwne kształty, złożone wypustki i niby-nożki, t. zw. formy mielinowe anatomo-patologów.

Niezwykła zdolność adsorbowania się, na którą składa się wielkość cząsteczki, charakter amfoteryczny, tudzież istota, tłuszczowa lecytyny, powoduje zarówno doskonałe osadzanie się lecytyny w osadach, pozostających w roztworze, zawierającym lecytynę, jak i tworzenie kompleksów, którym lecytyna narzuciła swoją rozpuszczalność (por. str. 370, mydła). Osady, zawierające lecytynę, figurują w chemii fizjologicznej pod nazwami „lecytoalbumin“, zaś rozpuszczalne w eterze połączenia lecytyny z białkiem i cukrem jako „jekoryna“. Warto przyrzeć się bliżej tym ciałom: t. zw. jekorynę, dobytą z wątroby, uważano za związek rodziny, złożony z reszty białkowej, cukrowej i lecytynowej i bliższy substancji żywej, aniżeli te części składowe. Okazało się jednak, że wystarczy zmieszać w roztworze wodno-alkoholowym glukozę, lecytynę i białecznan kwasowy, ażeby otrzymać preparat, nie różniący się niczem od domniemanej jekoryny: jest on rozpuszczalny w eterze, pomimo, że zawarte w nim białko nie rozpuszcza się w tym rozpuszczalniku. Jekorynę pojmujemy zatem jako kompleks, spojony przez słabe siły chemiczne i powierzchniowe, w którym lecytyna nadała białku i glukozie powinowactwa roztworze swych grup tłuszczowych. Podobnie zapatrujemy się na połączenie białkowo-lecytynowe w żółtku jaja, które zawiera witelin.

Podobne rozważania odnoszą się do związków lecytynowych z jadami, barwnikami, narkotykami; będzie o nich jeszcze mowa.

Zwracamy uwagę na to, że we większości oznaczeń analitycznych lecytyny określa się tylko ilość fosforu, zawartego w takich ciałach, które rozpuszczają się w eterze, alkoholu, chloroformie; i przelicza przy pomocy czynnika teoretycznego na „lecytynę“. Wskutek tego wprowadzono w piśmiennictwo przedmiotu wiele danych nieściślych i wiele nieporozumień. Ażeby jednak dać czytelnikowi wyobrażenie o zawartościach lecytyny w tkankach, przytaczamy następujące dane: żółtko jaja kurzego zawiera około 10% „lecytyny“; jest to materiał najbogatszy w tę substancję. Z pomiędzy nasion roślinnych zawierają:

Fasola	Jęczmień	Żyto	Pszenvica	Lubin żółty
0·81%	0·74%	0·57%	0·65%	1·55%

lecytyny. Mleko krowie zawiera 0·5—0·98%, kobylic 0·58%, mózg ludzki w całości 0·9% lecytyny.

Kefalina, odkryta przez Thudichuma, jest ciałem bardziej jednolitem niż lecytyna; hydroliza kefaliny, dobytej z mózgu ssaków, daje następujące ciała:

Kolaminę,

kwas stearynowy,

kwas dwnienasycony, podobny do linolowego,

kwas glicerynofosforowy, którego tożsamości z kwasem, zawartym w lecytynie, nie ustalono dotąd z pewnością dostateczną.

Kefalina zawiera zatem tylko jedną zasadę, jeden kwas tłuszczowy nienasycony i jeden nasycony.

Sposób otrzymywania kefaliny podano powyżej. Zupełna nierozpuszczalność w alkoholu wyróżnia ją wśród fosfolipin. Posiada charakter słabo kwaśny, gdy lecytyna ma raczej charakter zasadowy. W stanie czystym jest ciałem bezbarwnym, stałym, elektryzującym się mocno przy rozcieraniu lub poruszaniu, tak, że sucha kefalina rozpryskuje się, jeśli jej nabrać na łyżeczkę. Na powietrzu rozpyływa się wskutek przyciągania wody, a brunatnieje i rozładka się skutkiem przyciągania tlenu przez reszty kwasu dwunienasyconego.

Kwas solny strąca kefalinę z roztworu wodnego; sole wapniowe i wszelkie sole metalów ciężkich osadzają ją również.

Wspominaliśmy już o dziwnych stopniach rozpuszczalności kefaliny, zależnych od uwodnienia tej lipiny; sucha kefalina jest nierozpuszczalna w eterze, osuszonym z pomocą CaCl_2 ; rozpuszcza się we wszelkich stosunkach (rozpływa się) w eterze, zawierającym 1% wody; natomiast zupełnie uwodniona kefalina (w roztworze wodnym, lub napęczniała) nie rozpuszcza się w eterze.

O zdolności kefaliny do adsorbowania się i adsorbowania można powiedzieć to samo, co o lecytynie. Zależnie od stosunku ilościowego do białka, kefalina albo osadzi się z osadem białkowym, albo też utrzyma ciało białkowe w roztworze organicznym. Wpływ kefaliny na rozpuszczalność takich ciał, które w stanie czystym nie rozтворяją się w rozpuszczalnikach organicznych, daje się łatwo wykazać na błękitie metylenowym, barwniku zasadowym, nierozpuszczalnym w chloroformie, eterze, benzynie. Jeśli wlać roztwór kefaliny w chloroformie pod roztwór wodny błękitu metylenowego, to barwnik przędzie obficie do chloroformowego roztworu kefaliny, barwiąc go na kolor ciemno-niebieski. Ilościowy przebieg zjawiska (zależność ilości błękitu, białory przeszedł do chloroformu, od stężenia barwnika w płynie wodnym) ma charakter adsorpcji: bardzo wielkie cząsteczki czy kompleksa cząsteczkowe kefaliny, zawarte w roztworze chloroformowym, wiążą na swej powierzchni cząsteczki błękitu metylenowego, nie zmieniając przytem swej rozpuszczalności. Błękit we właściwym stężeniu strąca kefalinę z roztworu wodnego. Kefalina wiąże zresztą na zasadzie podobnej zależności narkotyki, a także i toksyny*).

Ujmiemy bardzo krótko to, co wiadomo o innych fosfolipinach, mniej dokładnie zbadanych. Z mięśnia sercowego otrzymano kuorynę (Erlandsen); hidroliza tego ciała daje zasadę, której nie zdołano dotąd zidentyfikować z żadną znaną, kwasy tłuszczowe nasycone, oraz kwasy samoutleniające się, nienasycone, wreszcie kwas glicerynofosforowy. Kuoryna rozpuszcza się w eterze, ale tylko słabo w alkoholu. Istnieją wątpliwości, czy jest to ciało rodzime. Wzór empiryczny: $\text{C}_{71}\text{H}_{122}\text{NP}_2\text{O}_{21}$.

Sfingomjelinina nie zawiera kwasów tłuszczowych nienasyconych: hidroliza daje sfingozyne, cholinę, kwas lignocerynowy $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$ i kwas fosforowy. Krystalizuje się w igielkach. Wspomniły jeszcze ciało, otrzymane z nerek, które daje po hidrolizie kwas fosforowy, sfingozyne, cholinę, kwas cerebronowy i galaktozę; skryształizowaną paramjelinę; kwasna mjelinę; wreszcie rozpuszczalną w wodzie zimnej, ścinającą się wskutek ogrzania aminomjelinę.

*

Fosfolipiny należą do części endogenicznych ustroju zwierzęcego; powstają bowiem obficie z pokarmu, który zawiera węglowodany, białko i kwas fosforowy. Zarówno część tłuszczowa, jak i część organiczno-fosforowa wyrabia się w ustroju zwierzęcym. Kaczki, trzymane na pokarmie, zawierającym fosfor w formie mineralnej, a tylko najmniejsze ilości związków organiczno-fosforowych,

*) Por. prace Loewego, *Biochemische Zeitschrift*, tom 42, str. 150—218.

składały równie wiele jaj co ptaki, których pokarm zawierał dużo fosforu, związanego w ciałach organicznych: skład jaj był normalny, zawartość fosforolipin i kwasów nukleinowych w obydwu wypadkach jednakowa, a kaczkom przybyło w uważanym okresie karmienia na ciężarze. Równie liczne, a normalne jaja otrzymano u kaczek, karmionych pokarmem beztłustym, i u ptaków, które otrzymywały tłuszcz. Eksperymenta takie dowodzą, że synteza ciał fosforolipinowych oraz ich budulec leży w zakresie zdolności syntetycznych ustroju zwierzęcego*).

O przemianie ciał fosforolipinowych w ustroju zwierzęcym wiadomo tyle, że lecytyna rozkłada się w jelicie na swoje części składowe, a te ulegają resorpcji. Czy ulegają potem syntezie ponownej, czy też idą drogami rozkładowymi, właściwymi każdej z nich — o tem nie umiemy powiedzieć nic ogólniejszego.

Zwrócimy uwagę na szczególne nagromadzenie się ciał fosforolipinowych w tłuszczach, przeznaczonych przez ustroje macierzyńskie dla potomstwa w jajach i w mleku. Zawartość fosforolipinowa w mleku poszczególnych rodzajów zwierząt jest tem większa, im większy stosunek wagowy mózgu danego zwierzęcia do ciężaru ciała. Być może, że fosforolipiny mleka przechodzą u osesków do obiegu i że są budulcem względnie egzogenicznym. Fosforolipiny, zawarte w nasionach, zużywają się (t. j. przetwarzają się w inne związki fosforowe) w ciągu kiełkowania; to samo stwierdzono (Parnas i Zofja Krasińska) w ciągu rozwoju jaja żabiego. Podczas rozwoju jaja żabiego, począwszy od pierwszych bródek aż do wyklutej kijanki, nie spalają się zupełnie kwasy tłuszczowe, ale część fosforu rozpuszczalnego w chloroformie (a więc odpowiadającego fosforolipinom) znika, czyli przetwarza się w ciała inne, być może, że w kwasy nukleinowe. W rozwoju embryonu prasiego kształtują się ponadto kości kosztem fosforu lipinowego. Fosforolipiny stanowią zatem część pokarmu, zawierającą zarazem fosfor i gotowe reszty tłuszczowe, stanowiąc zasób fosforu w formie użytecznej, być może dzięki temu, że może przeniknąć przez przegrody, przez które nie przeniknie fosforan mineralny; zarazem zasób tłuszczu palnego; wreszcie gotowe cząsteczki fosforolipinowe, zdadne na doraźne zużycie, jako budulec komórkowy.

Schemat następujący umyśla kieżenie fosforu w ustroju zwierzęcym :



*) I ten fakt rzuca światło na wątpliwą wartość związków organiczno-fosforowych, zalecanych jako specyfiki przeciw niedomogom nerwowym.

Galaktolipiny, odkryte przez Thudichuma i nazwane przez tego badacza cerebrozydami*), poznano w ostatnich latach dokładniej, głównie dzięki głębokim pracom Thierfeldera i jego szkoły, oraz szeroko zakrojonym badaniom Levene'a i współpracowników**). W skład tej grupy wchodzi następujące ciała:

Cerebron, odkryty przez Thierfeldera, najczystsze ze zbadanych dotąd ciał tej grupy.

Frenozyna, odkryta przez Thudichuma, nie różni się pod względem składu od cerebronu; frenozyna nie strąca się octanem ołowiowym, gdy natomiast cerebron osadza się tym odczynnikiem.

Kerazyna (Thudichum), różniąca się od cerebronu przez rodzaj kwasu, wchodzącego w jej skład.

Galaktolipiny są galaktozydami sfingozynowymi, związanymi z wysokimi oksykwasami, mianowicie z kwasem cerebronowym, względnie frenozynowym lub kerazynewym. Najlepiej z tych ciał zbadany cerebron krystalizuje się pięknie w białych, lśniących tabliczkach. Frakcję galaktolipinową składników mózgowych rozpoznać można po odczynie, który występuje u kwasów tłuszczowych nienasyconych za dodaniem cukru (najlepiej trzcinowego) i kwasu siarkowego stężonego: występuje wtedy piękne purpurowe zabarwienie (odezyn „oleocholidowy“ Raspaila-Pettenkoffera***). Odczyn ten występuje u galaktolipin za dodaniem samego kwasu siarczanego, gdyż cukier jest już zawarty w galaktolipinie.

Galaktolipiny są podobnie rozpowszechnione w komórkach zwierzęcych, jak fosforolipiny: znaleziono je niemal wszędzie, gdzie ich poszukiwano. Własności koloidowe są podobne, jak u fosforolipin. Galaktolipiny są ciałami trwałszymi, gdyż są pozbawione samoutleniających się kwasów nienasyconych i nie ulegają zmianom wskutek dostępu tlenu; są również odporniejsze wobec czynników hydrolizujących.

W tkance nerwowej, w której skład wchodzi obficie, odgrywają niewątpliwie doniosłą rolę. Wspomniemy jeszcze o szczególnym stosunku frakcji galaktolipinowej składników mózgu do jadu tężcowego. Jad tężcowy, wyrobiony przez hodowane na pożywek laseczniki tężcowe, rozprzestrzenia się wzdłuż nerwów obwodowych, a dopiero dotarwszy do rdzenia, wywołuje nadpobudliwość odruchową, która jest istotą tężca. Jeśli jad rozetrzeć z substancją mózgową, to można zubożyć wielkie ilości jadu; z pomiędzy części składowych mózgu cerebron zubożeniu (wiąże) szczególnie mocno jad tężcowy.

Wspomniano już o t. zw. protagonie, białej, krystalicznej masie, wydobytej z mózgu zapomocą alkoholu gorącego. Jest to ciało o składzie względnie stałym, w którego skład wchodzi galaktolipiny, sfingomielina i inne fosforolipiny; hydroliza tej substancji daje cholinę, kwasy tłuszczowe i cerebronowy, sfingozyne, kwas fosforowy, galaktozę, glicerynę. Uważano protagon za jednostkę bliższą substancji żywej, niż poszczególne lipiny. Już Thudichum obalił to mniemanie, które jednak coraz znowu w nowych pojawia się odmianach. Nasze stanowisko w kwestji protagonu ujmujemy w sposób następujący: uważamy protagon za luźny związek, w którym siły chemiczne i powierzchniowe spajają wymienione lipiny indywidualne. Nie wątpimy, że te same siły spajają może w jednostki wyższego rzędu fosforolipiny i galaktolipiny, zawarte w substancji żywej, otoczkach nerwowych itd.; brak jednak zupełnie podstawy, ażeby utrzymać twierdzenie, że jednostki takie, zawarte w strukturach substancji żywej, mają skład podobny do protagonu, który powstał w wyciągach, lub podczas wyciągania. Uważamy zatem protagon za wytwór pracowniany.

*

*) Galaktozę odkrył Thudichum w mózgu i opisał pod nazwą cerebrozy.

***) L. c. (por. str. 413, uwaga). (Z Instytutu Rockefellerowskiego w Nowym Jorku.)

****) Wykonanie ob. Parnas, Wskazówki i objaśnienia, str. 20(a) oraz 58(b).

W innym miejscu tej książki i w związku z zagadnieniami budowy komórkowej będzie mowa o funkcjach ciał lipinowych; narazie zakończymy rozdział przez krótkie zaznaczenie ważności tych ciał. Bogactwo własności fizycznych i chemicznych, uderza zwłaszcza w porównaniu z monotonią tłuszczów właściwych; rozpowszechnienie w substancji żywej, znowu w przeciwstawieniu do tłuszczów właściwych, ciał ściśle metaplastycznych: zwracamy przytem uwagę na fakt, że tkanka nerwowa, tak bogata w lipiny, jest zupełnie pozbawiona tłuszczów właściwych; głęboki wpływ, jaki wywierają na nateżenie spraw życiowych wszelkie czynniki, które działają na stan skupienia, wzgl. rozprószenia ciał lipinowych: wszystko to wskazuje na ważny udział tych ciał we własnościach i sprawach substancji żywej.

Wycucie tej ważności w połączeniu z niedokładnością wiadomości o ciałach lipinowych sprawiło, że chemja i chemja fizjologiczna tych ciał stały się w ubiegłych dwu dziesięcioleciach terenem, na którym nazbyt śmiało wyprawiała harce fantazja, siląca się o wyjaśnienie fizyczno-chemiczne zjawisk życiowych. Ciała lipinowe zajęły przez jakiś czas miejsce białka, jako tajemniczy, a poniekąd już ujęty czynnik złożoności życiowej. Wyobrażenia o udziale tych ciał we własnościach i sprawach substancji żywej przybierają jednak coraz ściślejsze formy, w miarę wyjaśniania się chemji i fizykochemji tych ciał.

Histologja patologiczna zwraca w ostatnich latach baczniejszą uwagę na rodzaj ciał tłuszczowych i lipinowych, która nauczyła się je rozróżniać z pomocą mikroskopu polaryzacyjnego i różnicowania przez barwienie*). Współdziałanie w tej dziedzinie badań mikroskopowo-patologicznych i fizjologiczno-chemicznych**), z których pierwsze wykrywają zjawiska, drugie ujmują treść ściślejszą i głębiej, zapowiada wiele pożytku dla naszej nauki i dla patologji: wymienię choćby zupełną zmianę pojęć o stłuszczeniu, która nastąpiła, odkąd histologja patologiczna zwróciła uwagę na jakoś ciał tłuszczowych.

Piśmiennictwo.

O chemji tłuszczów traktują obszernie i szczegółowo następujące dzieła, przeznaczone dla studjów specjalnych:

1. Glikin, *Chemie der Fette, Lipoide und Wachsarten*. Berlin 1913. 2 tomy.
2. Ulzer i Klimont, *Allgemeine und physiologische Chemie der Fette*. 2 wyd., 1912.

Dla informacji lekarzy, przyrodników, fizjologów polecamy szczególnie dzieło krótsze:

3. Leathes, *The fats*. Londyn 1910.
- O przemianie kwasów tłuszczowych porównaj szczególnie:
4. Dakin, *Oxidations and reductions in the animal body*. Londyn 1912.
- O ciałach lipinowych, oprócz dzieł i rozpraw podanych w tekście:
5. Ivar Bang, *Chemie und Biochemie der Lipoide*. Wiesbaden 1911 i przytoczoną pod (3) książkę Leathesa.
- O zasadach, wchodzących w skład lipin:
6. Barger, *The simpler natural bases*. Londyn 1914.
7. Guggenheim, *Die biogenen Amine*. Berlin 1920.

*) Por. Dietrich, w *Ergebnisse der pathol. Anatomie*, t. 13; por. także Wiczyński, w *Księdze pamiątkowej*; wyd. w 25 rocznicę istnienia Wydz. lekarskiego, Lwów 1920.

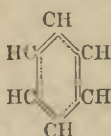
**) Jako piękny wzór takich badań porównać rozprawę M. Landaua p. t. *Die Nebennierenrinde*, Jena 1916.

ROZDZIAŁ VII.

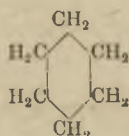
Cholesteryn i kwasy żółciowe.

Grupa ciał, na których czele postawimy cholesteryn, jest pod względem istoty chemicznej zupełnie różna od tych, o których dotąd była mowa. Cholesteryn sam jest pod względem własności fizycznych podobny do tłuszczów; rozpuszcza się podobnie; pod względem chemicznym nie ma nic wspólnego z tłuszczami. Sole potasowcowe kwasów żółciowych mają wiele cech wspólnych z mydlami; budowa chemiczna tych kwasów jest jednak zupełnie odmienna. Cała grupa składa się z pochodnych węglowodoru cholanu ($C_{27}H_{46}$), który zaliczamy do szeregu hydroaromatycznego.

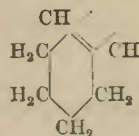
Jako ciała hydroaromatyczne określa się pochodne węglowodorów pierścieniowych nasyconych. Aromatycznemu węglowodorowi benzolowi odpowiada w szeregu hydroaromatycznym nasycony sześciohydrobenzol, jednonienasycony czwórhydrobenzol:



Benzol.

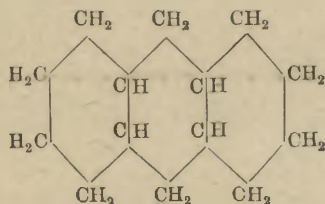


Sześciohydrobenzol.

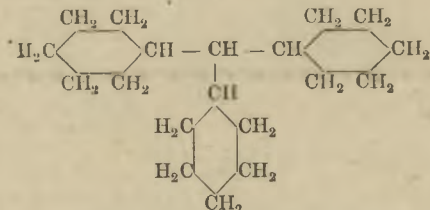


Czwórhydrobenzol.

Nasycony hydroaromatyczny węglowódor zawiera na każdy układ pierścieniowy o dwa atomy wodoru mniej, aniżeli węglowódor parafinowy. Jeżeli zatem węglowódor nasycony zawiera o $2n$ mniej atomów wodoru, aniżeli parafin o takiej samej liczbie atomów węgla, to składa się z n układów pierścieniowych. Uzmysłowią to dwa przykłady:

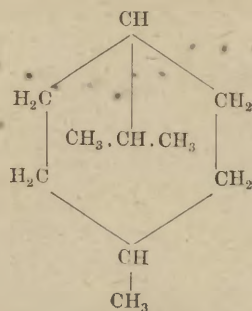


Czternastohydroantracen
 $C_{14}H_{24} = C_{14}H_{(30-3 \times 2)}$
 (3 pierścienie).

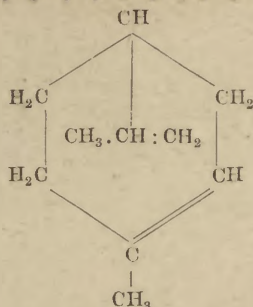


Osmnastohydrotrójfenilometan
 $C_{19}H_{34} = C_{19}H_{(40-3 \times 2)}$
 (3 pierścienie).

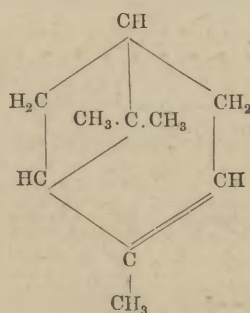
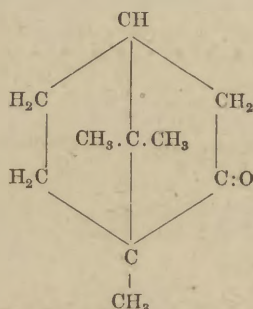
Pochodne hydroaromatyczne są rozpowszechnione w świecie roślinnym jako terpeny, węglowodory składu $C_{10}H_{16}$, które wywodzą się z p-metylo-izopropylsześciohydrobenzolu (p-hydrocymolu),



Sześciohydroparacymol,

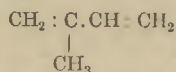
Dwupenten
(w licznych olejkach lotnych),

oraz ciała kamforowe, czyli alkohole, ketony i aldehydy o składzie pierwiastkowym $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$ albo $C_{10}H_{20}O$, w których są zawarte układy terpenowe skondensowane, jak:

 α -Pinen
(zawarty w olejku terpentynowym
i bardzo licznych olejkach lotnych).

Kamfora.

Ciała terpenowe i kamforowe są w całej swej różnorodności, w której występują w świecie roślinnym, pochodniami węglowodoru dwunienasyconego alifatycznego izoprenu, czyli metylobutadwójenu

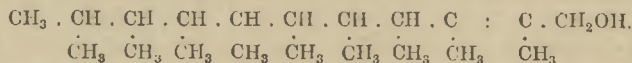


od którego wywodzą się przez polimeryzację terpeny i kauczuk, a może także fitol*), alkohol, którego estrem jest chlorofil.

Podajemy schematy, według których polimeryzacja izoprenu daje już to α -pinen, już to dwumetylocyklooktadwójen**), którego polimeryzacja daje kauczuk; w schematach następujących atomy węglowe są ponumerowane, dla łatwiejszego zrozumienia kondensacji izoprenowej:

*) Wzór empiryczny fitolu: $C_{20}H_{30}OH$.

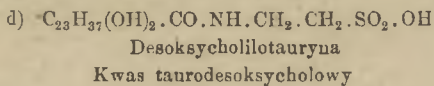
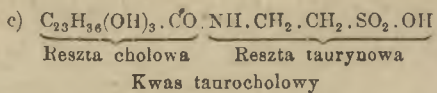
Budowę chemiczną wyobraża prawdopodobnie wzór:



(Wilstaetter.)

**) Zgłoska en oznacza wiązanie podwójne — pochodzi od zakończenia nazwy etylenu. Cykloheksatrójen jest zatem synonimem benzolu; cyklooktatrójen oznacza układ pierścieniowy, złożony z ośmiu ogniw, pomiędzy którymi znajdują się trzy wiązania podwójne.

Z tauryną*):



} Kwasy taurocholowe.

Kwasy taurocholowe i glikocholowe dają pod działaniem czynników hydrolizujących (gorącej, mocnej zasady) kwas cholowy i desoksycholowy, oraz glikokol, względnie taurynę**).

Kwas cholowy, krystalizujący się pięknie z alkoholu, z wody nasyconej eterem, albo kwasu octowego, rozwodnionego dopóty, aż zmętnieje, jest trudno rozpuszczalny (1 część w 4000 wody) w wodzie zimnej, rozpuszcza się w eterze, lepiej w alkoholu; jest prawoskrętny. Odczynem charakterystycznym jest odczyn Petenkoffera***) z cukrem trzcinowym i kwasem siarczanym stężonym: zabarwienie purpurowe. Jeśli zadać roztwór, zawierający 0.02 g

kwasu cholowego w 0.05 g alkoholu jednym cm^3 roztworu $\frac{n}{10}$ jodowego i dodawać kroplę po kropli wody, to płyn nagle stężeje, zamieniając się w masę ciemno-niebieskich igiełek (odczyn Mylius'a). Rozróżnienie od kwasów tłuszczowych wynika już z rozpuszczalności w wodzie gorącej i w alkoholu rozcieńczonym i z bardzo ograniczonej rozpuszczalności w eterze. Smak słodkogurzki.

Cholany potasowe, łatwo rozpuszczalne w wodzie, dają roztwory klarowne, o napięciu powierzchniowym bardzo obniżonym †).

Związanie kwasów cholowych z glikokolem i z tauryną daje kwasy żółciowe rodzime, u których właściwości, wynikające z obecności reszty cholilowej, łączą się ze zwiększoną rozpuszczalnością w wodzie: kwas taurocholowy jest łatwo rozpuszczalny w wodzie, nie straca się wskutek zakwaszenia i utrzymuje w roztworze trudniej rozpuszczalny kwas glikocholowy. Kwasy taurocholowe, łatwo rozpuszczalne w wodzie i w alkoholu, nierozpuszczalne w eterze, mają smak gorzko-słodki. Taurocholany mają w roztworach własności podobne do mydeł: pienią się, rozpuszczają kwasy tłuszczowe wyższe, mydła wapniowe i magnezowe, cholesteryn; obniżają potężnie napięcie powierzchniowe wody; dają się wysolić przez sole obojętne. One to nadają żółci szczególne własności fizyczne.

Kwasy taurocholowe stają się w roztworze kwaśnym białko i albumozy wyższe.

Dodamy jeszcze, że podano tu tylko kwasy żółciowe, ze względu na fizjologię człowieka ważniejsze, a że liczba kwasów żółciowych jest w świecie zwierzęcym znacznie większa. Wymienimy ważniejsze, aczkolwiek niezbadane dotąd bliżej:

W żółci ludzkiej znaleziono oprócz glikocholowego i taurocholowego kwas odmienny, nazwany felinowym; w żółci wieprzowej t. zw. kwas hiocholowy; odrębność tych kwasów jest wątpliwą, tak samo jak ich czystość chemiczna. W żółci gęsiej znaleziono kwas taurocholowy różny od zwykłego, nazwano go taurochenocholowym. W żółci konia morską znalazł O. Hamarsten różne kwasy żółciowe, obok zwykłych taurocholowych inne, oznaczone przez nazwy kwasów fokocholowych; inne w żółci niedźwiedzi białych.

*) O pochodzenia tauryny z cysteiny por. str. 201.

**) Porównać przepis u Pregla, Arch. f. d. ges. Physiol. t. 71, str. 303 (1898).

**) Por. Parnas, Wskazówki i objaśnienia, str. 58.

†) Roztworu cholanu sodowego używa się do napełniania manometrów, stosowanych we fizjologii do dokładnych pomiarów zmian ciśnienia gazowego. W rurce włoskowej manometru słupek wody albo rtęci łatwo zatrzymuje się lub rozbija na odrobinkach tłuszczu lub parafinu, ślizga się tylko po szkle bardzo czystym. Słupek roztworu cholಾನowego, którego napięcie powierzchniowe jest już ogromnie obniżone, nie zatrzymuje się na zanieczyszczeniach szkła tłuszczowych, gdyż rozpuszcza je.

Szczególnie ciekawy przykład na sposób, w jaki ustroje osiągają podobne cele zapomocą rozmaitych środków chemicznych, daje żółte rekinów. Hamarsten odkrył w żółci północnego rodzaju rekinów (*scymnus borealis*) w miejscu kwasów cholowych i cholesterynu dwa alkohole, które nazwał α -scymnolem ($C_{27}H_{46}O_2$) i β -scymnolem ($C_{29}H_{50}O_2$). Alkohole te są związane z kwasem siarkowym, a sole potasowe tych estrów siarczanym mają własności podobne do żółcianów. Pokrewieństwo tych ciał z cholesterynem wynika między innem stąd, że dają odczyn Liebermanna-Burcharda. Grupa, od której zależą własności osobliwe żółcianów, jest w scymnolach niewątpliwie podobną, jak w kwasach cholowych; rozpuszczalność wodną nadaje w jednym wypadku reszta kwasu siarczanego, w drugim tauryna lub glikokol; łącznik stanowi w jednym wodorotlen alkoholowy, w drugim karboksylowy.

Podamy na wstępie zarys chemji kwasów żółciowych i cholesterynu głównie w tym celu, ażeby wykazać bliskie pokrewieństwo obydwu ciał.

I. Kwas cholowy i desoksycholowy są kwasami jednowartościowymi; pierwszy zawiera trzy, drugi dwie grupy alkoholowe drugorzędowe.

Dają się zatem utlenić i zamienić w kwas trójketokarbonowy (*dehydrocholowy*), względnie dwuketokarbonowy (*dehydrodesoksycholowy*). Mocniejsze utlenienie zamienia jedną z grup ketonowych i sąsiednią grupę CH_2 w dwie grupy karboksylowe: z kwasu cholowego powstają wtedy:

kwas biljanowy oraz izomeryczny z nim kwas izobiljanowy ($C_{24}H_{34}O_8$); z kwasu desoksycholowego:

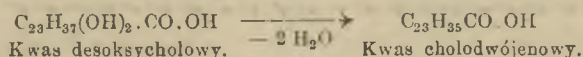
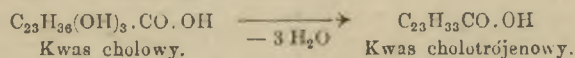
kwas cholanowy oraz izomeryczny z nim kwas izocholanowy ($C_{24}H_{36}O_7$).

Kwas biljanowy i kwas izobiljanowy są kwasami dwuketotrójkarbonowymi, kwas cholanowy i kwas izocholanowy są kwasami jednuketotrójkarbonowymi. Udało się otrzymać z kwasu biljanowego przez odlenienie kwas cholanowy, z izobiljanowego podobnie kwas izocholanowy.

Przemiany te uzmyslowimy w schematach na str. 426.

Badania nad ciałami, w które utlenienie zamienia kwasy cholowy i choleinowy, wyjaśniły rodzaj grup tlenowych i związanych z nimi grup metylenowych (CH_2) w tych kwasach. Więcej światła rzuciły na istotę kwasów żółciowych prostych badania H. Wielanda i jego uczniów, które pospołu z pracami A. Windausa nad cholesterynem doprowadziły do udowodnienia wspólnego w obydwu grupach ciał szkieletu węglowodorowego — zatem bliskiego związku genetycznego pomiędzy nimi.

Z kwasu cholowego otrzymano przez odszczepienie z cząsteczek wody jednowartościowy kwas trójnienasycony *cholotrójjenowy* z kwasu desoksycholowego: dwunienasycony kwas *cholodwójjenowy*.

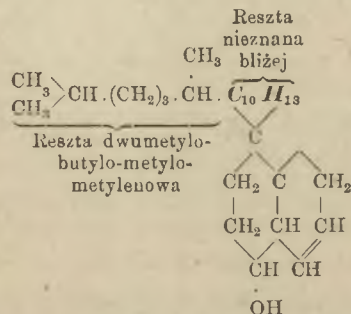


Kwas cholodwójjenowy, zarówno jak i cholotrójjenowy można zapomocą wodoru i katalizatora paladowego zredukować i otrzymać kwas macierzysty całej grupy rodzimych kwasów żółciowych oraz ich pochodnych: nasycony kwas cholankarbonowy $C_{23}H_{39}CO \cdot OH$. Kwasowi temu odpowiada węglowodór macierzysty $C_{23}H_{40}$, zawarty we wszystkich ciałach tej grupy; nazwano go cholaniem. Ponieważ cholan zawiera o 8 atomów wodoru mniej, aniżeli parafin $C_{23}H_{48}$, a jest sam węglowodorem nasyconym, przeto zawiera*) cztery układy pierścieniowe.

*) Por. str. 421.

Badania nad budową cholesterynu, żmudniejsze i trudniejsze niż nad którąkolwiek z substancyj dotąd zbadanych, a prowadzone od lat dwudziestu przez A. Windausa, doprowadziły do wyjaśnienia przynajmniej częściowego cząsteczki cholesterynowej. W cząsteczce $C_{27}H_{46}O$ znany już rozmieszczenie szesnastu atomów węgla, a w tem układ dwu pierścieni. Grupa wodorotlenowa związana drugorzędowo i wiązanie podwójne znajdują się w dwu sąsiednich pierścieniach skondensowanych; ośm atomów węglowych tworzy łańcuch *dwumetylo-butylometylo-*metylowy, związany z nieznaną bliżej resztą $C_{10}H_{18}$, o której tylko tyle wiadomo, że zawiera dwa pierścienie nasycone.

Stąd budowę cholesterynu przedstawia narazie wzór następujący:



Po objaśnieniu budowy chemicznej cholesterynu i kwasów żółciowych prostych przejdziemy do opisu tych ciał oraz ich funkcji w ustrojach.

Cholesteryn jest alkoholem jednowartościowym drugorzędowym, a zatem ciałem obojętnym; nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszczalny we wszystkich rozpuszczalnikach organicznych. Krystalizuje się z alkoholu rozwodnionego z jedną cząsteczką wody w pięknych rombowych tablicach, które pod mikroskopem polaryzacyjnym przedstawiają szczególnie piękny obraz. Jeśli rozcieńczonego roztworu alkoholowego cholesterynu wlać naraz do wody i zamieszać, to powstanie zawiesina koloidalna cholesterynu, nietrwała w obecności elektrolitów. Jest ciałem lewoskrętnem, punkt tania: 145° .

Wśród odczynów cholesterynowych*) wyróżnia się szczególnie odczyn Liebermanna-Burcharda. Jeśli do roztworu chloroformowego cholesterynu dodać bezwodnika octowego i krople kwasu siarczanego stężonego, to wystąpi kolejno zabarwienie różowe, czerwone, intensywnie niebieskie, które wreszcie przejdzie w zielone. Intensywność ostatecznego zabarwienia zielonego służy do oznaczenia ilościowego cholesterynu (sposób Authenrietha i Funka**).

Szczególnie charakterystyczny jest następujący odczyn cholesterynowy (Obermuellera): Gotuje się suchy cholesteryn z kilku kroplami bezwodniku kwasu propionowego. Jeśli otrzymany w taki sposób propionian cholesterynowy stopić w próbówce, to podczas ochłodzenia płyn zmętnieje i zacznie przechodzić przez cudną grę kolorów, która przypomina barwy opalu: barwę fioletową, błękitną, zieloną, karminową, cynobrową. Zjawisko to powtarza się za każdym tężeniem estru. Barwy te znikają, kiedy ester stężeje zupełnie.

Inny szczególniejszy odczyn daje cholesteryn z saponinami, rozpowszechnionymi w świecie roślinnym ciałami o istocie glukozydowej; niektóre z nich mają

*) Por. Parnas, Wskazówki i objaśnienia, str. 57.

**) Por. Münchn. Medizinische Wochenschrift, tom 60, str. 1243 (1913).

zdolność pienia się w roztworach wodnych i służą (jako wywar „korzenia mydla- nego“) do czyszczenia tkanin. Cholesteryn łączy się z saponinami, dając względnie trwałe związki: szczególnie ważnym jest taki związek z digitoninem (skryształizowanym saponinem naparstnicowym), który powstaje w alkoholowych roztworach z digitoninu i cholesterynu i służy do ilościowego oznaczania (wagowego) cholesterynu. Łączenie się cholesterynu z saponiną występuje w zjawisku hemolizy saponinowej, czyli rozpuszczaniu się krwinek czerwonych pod działaniem nawet bardzo drobnych ilości saponinu.

Cholesteryn występuje w ustroju zwierzęcym bądźto w stanie wolnym, bądź też jako estry cholesterynowe: stearynian (temperatura tajania 82°), palmitynian (78°) i oleinian (45°) cholesterynowy. Otoczki krwinek czerwonych zawierają tylko cholesteryn wolny, osocze krwi natomiast palmitynian i oleinian cholesterynowy. Tkanka nerwowa zawiera wyłącznie cholesteryn wolny, natomiast komórki tłuszczowe (np. nerki, tłuszczona, kora nadnerczy) może zawierać wiele estrów cholesterynowych, które patologicznie odróżniają od tłuszczów zwykłych na podstawie podwójnego załamania światła, właściwego estrom cholesterynowym w przeciwstawieniu do tłuszczów. Estry cholesterynowe dają odczyny barwne cholesterynu, ale nie łączą się z digitoninem; z roztworu alkoholowego można osadzić zapomocą tego odczynnika cholesteryn wolny, a w płynie pozostałym oznaczyć cholesteryn zawarty w estrach.

Estry cholesterynowe oraz izocholesterynowe (izocholesteryn jest izomerem prawoskrętnym cholesterynu, topniejącym w temperaturze 138°) zachodzą się w znacznych ilościach w tłuszczach, którymi skóra napuszcza włosy, diora, kopyta, rogi i wszelkie wytwory keratynowe. Woski cholesterynowe (*adeps lanae*) nie jełczeją; wyciąga się je z wełny owczej i sprzedaje (po oczyszczeniu) jako emulsję wodną pod nazwą lanoliny. Estry cholesterynowe emulsjonują się trwale i doskonale z wodą, zupełnie inaczej, aniżeli tłuszcze.

Wyosobnienie cholesterynu z mieszaniny tłuszczowej jest zadaniem względnie prostym. Zmydla się tłuszcze zapomocą alkoholowego wodorotlenku potasowego i wyciąga się płyn zasadowy chloroformem; mydła pozostają w płynie wodnym, obójctny cholesteryn przechodzi do rozpuszczalnika organicznego.

Cholesteryn jest przedstawicielem grupy sterynowej, charakterystycznym dla kręgowców; obok niego, ale tylko w wydzielinie estrowo-cholesterynowej występuje izocholesteryn; inne steryny znajdują się w ustrojach bezkręgowych, a szczególnie wielka różnorodność w roślinach. Steryny te różnią się i pod względem składu chemicznego i pod względem własności fizycznych. Wśród fitosterynów szczególnie ważny sytosteryn, zawarty w nasionach zbożowych, ma taki sam skład pierwiastkowy jak cholesteryn ($C_{27}H_{45}OH + H_2O$). Wykazanie obecności fitosterynu, którego octan topnieje w temperaturze wyższej aniżeli octan cholesterynowy, służy do stwierdzenia sfałszowań tłuszczów zwierzęcych zapomocą tłuszczów roślinnych.

Mniej wiadomo o przemianach, aniżeli o wymianach cholesterynu oraz estrów cholesterynowych w ustroju zwierzęcym. Nie wyjaśniono dotąd, czy cholesteryn powstaje w ustroju zwierzęcym z pokrewnych fitosterynów, czy też jest przetworem endogenicznym, powstającym z ciał należących do klas innych. Rzecz przedstawia się narazie następująco:

Fitosteryny (głównie sytosteryn) wprowadzone w ilościach znacznych z pokarmem roślinnym, znikają z przewodu pokarmowego, ale nie zjawiają się w stanie niezmiennym po drugiej stronie nabłonka jelitowego: w ustroju spotykamy wyłącznie cholesteryn oraz izocholesteryn, ani w tkankach, ani we krwi nie spotkano dotąd śladu fitosterynu. Zwracamy z naciskiem uwagę na to zachowanie się cholesterynu, tak odmienne od zachowania się

kwasów tłuszczowych, wzgl. tłuszczów. Wątroba wydziela z żółcią*) znaczne ilości cholesterolu do dwunastnicy, a większa część wydzielonego wraca prawdopodobnie poprzez nabłonek jelitowy do krwi; część ulega zmianie wskutek działalności drobnoustrojów, zamieszkujących kışkę; powstaje nieco dwuhydrocholesterolu**), a przeważnie koprosterolyn nasycony i zawierający o dwa atomy wodoru więcej niż cholesterolyn***). (St. Bądzynski.) Łętry cholesterolynowe (np. lanolina) nie ulegają w przewodzie pokarmowym psa ani strawieniu, ani też wessaniu.

Cholesterolyn wydziela się z żółcią w wodnym roztworze żółcianów: żółciany utrzymują cholesterolyn doskonale w roztworze, podobnie jak rozpuszczają kwasy tłuszczowe wyższe oraz mydła wapniowe i magnezowe. W tej zdolności roztwarzania polega znaczenie żółci dla spraw trawiennych; niewiadomo, czy zdolności strącania białka i wysokich albumoz, właściwej kwasom taurocholowym, przypada określona sprawa trawienna. Żółciany emulsjonują tłuszczo, zamieniają nieczynny preferment, zawarty w soku trzustkowym, w czynną lipazę; rozpuszczając zarówno kwasy tłuszczowe, powstające w zmydleniu tłuszczu, jak i nierozpuszczalne mydła wapniowe i magnezowe, ułatwiają działanie lipazy trzustkowej na kropelki tłuszczowe, które bez takiego działania pomocniczego zamknęłyby się w warstwach kwasów lub mydeł i nie uległyby dalszemu roztworzeniu.

Stąd udział żółci w strawieniu tłuszczów, poprzedzającym wessanie do naczynek chłonnych mleczowych, jest niemal równorzędny z działaniem trawiacem soku trzustkowego; wynika to ze słynnego doświadczenia Dastre'a, który sporządził u psa przetokę między pęcherzykiem żółciowym a częścią środkową jelita, przewiązawszy przewód żółciowy, prowadzący do dwunastnicy: mlecz pojawiał się dopiero w tych naczyniach chłonnych, które odpowiadały części jelita, położonej poniżej nowego ujścia żółci. Analogicznie wykazał Claude Bernard w równie słynnym eksperymencie, że mlecz zjawia się u królika dopiero w naczyniach chłonnych, położonych poniżej ujścia przewodu żółciowego; u królika przewód żółciowy wnika do jelita o 10 cm poniżej przewodu trzustkowego.

Kwasy żółciowe, wydzielone z żółcią w postaci żółcianów potasowcowych, odbywają prawidłowe krążenie, które umożliwia ciągle spełnianie funkcji trawiennej przez dany zasób żółcianów. Kwasy żółciowe, wydzielone przez wątrobę do jelita, wycisają się napowrót do nabłoneków jelitowych i przechodzą do krwi wrotnej, a komórki wątrobowe odbierają jej krwi i wydzielają znowu do naczyń włoskowatych przewodu wątrobowego, skąd odpływa z żółcią. Tylko część drobna odchodzi z kałem: ta część uzupełnia się prawdopodobnie z cholesterolynu.

Schemat na str. 430 wyobraża wymianę cholesterolynową i żółcianową w ustroju zwierzęcym.

Każda komórka zwierzęca i roślinna zawiera cholesterolyn właściwy. Jakie znaczenie przypisać wszędyobecności w substancji żywej ciała tak szczególnego, a pod względem chemicznym tak obojętnego?

Znaczenie cholesterolynu a estrów cholesterolynowych jest niewątpliwie zupełnie różne. Opierając się na fakcie stwierdzonym, a mianowicie, że w mózgu i w ner-

*) Badania porównawcze Hamarstena wykazały, że cholesterolyn znajduje się w żółci wszystkich kregowców, z wyjątkiem rekinów (*Scymnus borealis*), w których podobny do cholesterolynu alkohol *scymnol*, związany z kwasem siarczanym, zastępuje zarazem i cholesterolyn i kwasy żółciowe.

**) Windaus i Uibrig, Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., tom 48, str. 857 (1915).

***) St. Bądzynski i V. Humnicki, Zeitschrift für physiol. Chemie, tom 22, str. 396 (1896); St. Bądzynski, Berichte der deutsch. chem. Gesellsch., tom 29, str. 476 (1896). O hipokoprosterynie: Gittelmacher-Wilenko, Sprawozdania Akademji Kra-kowskiej (1906).

wach brak zupełnie estrów cholesterynowych*), że brak ich również w otoczkach krwinek czerwonych, gdzie cholesteryn wolny tak ważną sprawuje funkcję; że natomiast estry cholesterynowe znajdują się w osoczu krwi i w komórkach, które uległy nacieczeniu tłuszczowemu fizjologicznemu lub patologicznemu; utrzymujemy, że jedynie cholesterynowi wolnemu przypada rola budulca w substancji żywej, że natomiast estrom przypisać należy rolę czynnika metaplazmatycznego, może materiału zapasowego, służącego do przenoszenia i przechowania cholesterynu, a często także rolę wydzieliny użytecznej.

Ażeby dać wyobrażenie o zawartości cholesterynu w płynach i tkankach, przytoczymy kilka danych:

U	Konia	Wieprza	Wołu	Psa	
Zawierają krwinki...	0.4	0.5	3.4	1.3	% ₀₀ cholesterynu
Zawiera surowica...	0.3	0.4	1.2	0.7	% ₀₀ cholesterynu

Osnowa krwinek czerwonych składa się (według Pascuccięgo) w $\frac{1}{3}$ z cholesterynu i lecytyny: przepuszczalność krwinek stoi zupełnie pod znakiem cholesterynu. Mózg zawiera 11.5 (kora) do 40%₀₀ (most) cholesterynu.

Funkcje cholesterynu w strukturze substancji żywej pojmując w sposób następujący:

Cholesteryn jest właściwym rozpuszczalnikiem organicznym, który wyodrębnia strukturę substancji żywej w środowisku wodnym. Weźmy pod uwagę strukturę protoplazmatyczną, abstrahując zupełnie od struktur podpórkowych, złożonych z ciał nierozpuszczalnych w wodzie; substancja żywa składa się tedy z białek rozpuszczalnych, z wielocukrów rozpuszczalnych, z lipin pęczniejących bez ograniczenia i obficie uwodnionych, z związków nieorganicznych i organicznych, roznieszonych wśród tych ciał, i z cholesterynu. Utrzymujemy, że cholesteryn jest pierwszym spoiwem, które utrzymuje i spaja owe ciała w strukturze. Powinowactwo fizyczne cholesterynu do lipin, powinowactwo chemiczne lipin do białka, do soli, kwasów, zasad, analogiczne powinowactwa białka: oto łańcuch sił chemiczno fizycznych, w pośród których powinowactwo fizyczno-chemiczne między cholesterynem a lipinami przeciwdziała powinowactwom między wodą a wszystkimi innymi składowemi, wyodrębniając cały układ ze środowiska wodnego, w którym inaczej roztworzyłyby się jego części składowe.

Takie szczególne rozmieszczenie cholesterynu wśród ciał lipinowych jest warunkiem zarówno wyodrębnienia uważanego układu ze środowiska wodnego, jak i trwałości cholesterynu w tak szczególnym stanie rozprószenia, w którym to ciało nierozpuszczalne, a nietrwałe w zwykłej zawiesinie, utrzymuje się w substancji żywej i błonkach komórkowych. Powinowactwa roztwórcze wobec wody, właściwe lipinom

*) W ciągu badań na składnikami mózgu przerabiałem raz mózgi cielęce osuszone, przechowywane od lat w zakładzie. Znalazłem w tym materiale wiele stearynianu cholesterynowego, przekonałem się jednak, że brak go zupełnie w mózgu cielęcym świeżym. W owych starych mózgach cielęcych było bardzo wiele chrząszczyków (*anoebium paniceum*), które żyły na tym materiale, a stearynian cholesterynowy był wydalina, powstała w ich przemianie.

i spojonym z niemi białkom, ciałom nieorganicznym i innym, utrzymają w zawiesinie względnie trwałe cholesteryn, spojony z resztami tłuszczowemi ciał lipinowych. W taki sposób może istnieć szczególna struktura, spojona przez słabe chemiczne i chemiczno-cząsteczkowe powinowactwa; komunikując się przez jedne grupy ze środowiskiem wodnem, przez inne grupy z tego środowiska wyodrębniona. Trwałość takiej struktury zależy zarówno od warunków, które wpływają na „front wodny”, jak i od takich, które wpływają na czynniki spoisteści. Stąd zależność od elektrolitów z jednej strony, z drugiej strony od ciał takich, które oznaczają się powinowactwem roztwórczem do lipin i do cholesterynu (*narkotyków*). Powrócimy później do tych spraw.

Zachwianie równowagi fizyczno-chemicznej w takich tkankach, w których dużo cholesterynu, prowadzi często do wydzielenia się cholesterynu w postaci kryształów makroskopowych; spotyka się takie kryształy w torbielach mózgowych, w każdym utrwalonym preparacie mózgowym. Podobnie zakłócenie przewagi roztwórczej żółcianów nad cholesterynem, która utrzymuje cholesteryn w roztworze do 6% w/w, spowoduje wykrystalizowanie się tego ciała, utworzenie kamieni żółciowych.

Podajemy przepisy na sporządzenie ciał, o których w tym rozdziale była mowa:

1. Cholesteryn. a) Z kamieni żółciowych: Rozetrzeć kamienie, wygotować w wodzie, pozostałość wygotować kilkakrotnie alkoholem: do gorącego, przesączonego wyciągu alkoholowego dodać gorącej wody aż do zmażenia, ochłodzić: wykrystalizuje się cholesteryn surowy, który należy zmydlić zapomocą alkoholowego KOH, odpędzić alkohol, pozostałość wyciągnąć eterem: do eteru przejść cholesteryn czysty. Po odpędzeniu eteru wykrystalizować z alkoholu, albo z alkoholu rozwodnionego.

b) Z mózgu. Jeśli wyciągać mózg, odwodniony wedle przepisu podanego na str. 412, zapomocą zimnego acetonu, to po odpędzeniu acetonu pozostanie cholesteryn niemal czysty. Jeśli wyciągnąć cholesteryn zapomocą acetonu wrzącego, to należy oczyścić cholesteryn przez zmydlenie zanieczyszczeń, jak pod a).

2. Izocholesteryn z lanoliny: por. przepis Handbuch der Biochemie, tom 1, str. 134.

3. Estry cholesterynowe z surowicy: por. Zeitschrift für physiol. Chemie, tom 21, str. 331.

4. Oznaczanie ilościowe cholesterynu: Metoda digitoninowa: Rozdzielenie cholesterynu wolnego i estrów. a) Badaną próbę rozpuścić w 50 częściach alkoholu; dodać na gorąco roztworu 1% digitoninu w alkoholu 90% w/w dopóty, dopóki powstaje osad. Po kilku godzinach odsączyć osad na zlewnicy, wymyć alkoholem, eterem, wysuszyć w 100°, zważyć. Cholesteryn wynosi 1/4 wagi osadu digitoninowego. b) Przesączać, zawierający estry cholesterynowe, zagęścić, wyciągając lekką benzyną: estry i ciała tłuszczowate przejdą do benzyny. Roztwór benzynowy zagęścić, zmydlić wodorotlenkiem potasowym w alkoholu, wyciągnąć po odpędzeniu alkoholu cholesteryn z masy zasadowej zapomocą benzyny; benzynę odpędzić, pozostałość rozpuścić w alkoholu i postąpić jak pod a). Reagenty wymienione pod a) dały cholesteryn wolny, wymienione pod b) cholesteryn zawarty w estrach. (Windaus, Ber. d. d. chem. Ges., tom 42, str. 238 [1909]).

Metoda kolorymetryczna Authenrietha i Funka: Przy pomocy kolorymetru klinowego Authenrietha; przepisy są dodane do przyrządu i do kalibrowanego klinu kolorymetrycznego, napełnionego barwnikiem zielonym trwałym, o odcieniu zupełnie podobnym do ostatecznej barwy odczynu Liebermanna-Burcharda. (Por. uwagę **) na str. 427.)

Każda metoda ilościowa kolorymetryczna, którą można improwizować zapomocą środków najprostszyc, polega na zmydleniu tkanki lub płynu przy pomocy alkoholowego wodorotlenku potasowego, wyciągnięciu (po odpędzeniu alkoholu) roztworu mydlanego chloroformem i wykonaniu w wyciągu chloroformowym, doprowadzonym do określonej objętości, odczynu Liebermanna-Burcharda, a to przez dodanie jednakowych zawsze ilości bezwodnika octowego i kwasu siarczanego: porównanie z natężeniem zabarwienia zielonego z takim, które się otrzymuje z odważonych ilości cholesterynu czystego, w takich samych warunkach. Należy uwzględnić, że próby porównywane muszą — po dodaniu bezwodnika octowego i H₂SO₄ — stać jednakowo długo, w jednakowej temperaturze i w ciemności.

5. Kwasy żółciowe: a) Preparat surowy (żółć skryształizowana). Żółć zadaje się węglem zwierzęcym, odpęda wodę, wyciąga pozostałość alkoholem wyciąg: do ochłodzonego, przesączonego wyciągu dodać eteru. Wypada masa, którą się rozciera z eterem, poczem mieszanina kwasu glikocholowego i taurocholowego krystalizuje się.

b) Kwas glikocholowy. Strącić z żółci bydłowej śluz zapomocą alkoholu; odpędzić alkohol; dodać kwasu solnego do zawartości dwóch odsetek; dodać tyle eteru, ażeby płyn był nasycony i pokryty warstwą eterową. W ciągu dnia osadzą się kryształy kwasu glikocholowego surowego (Hüfner). Rozpuścić w 100 częściach wody wrzącej, przesączyć na gorąco: po ostudzeniu wykrystalizuje się kwas glikocholowy czysty.

c) Kwas taurocholowy. Zadać żółć psią równą objętością surowicy i pięciokrotną wody, zakwaszonej kwasem solnym: osadzi się taurocholan białkowy. Wymywać osad przez zlewanie wodą dopóty, dopóki płyn odlany przestanie dawać odczyn Petenkoffera. Roztworzyć osad w kwasie solnym 2%, przesączyć, wysolic białko przez nasycenie solą kuchenną; odsączyć; dodać do przesącza tyle eteru, ażeby nadmiar eteru pokrywał płyn cienką warstwą: kwas taurocholowy wykrystalizuje się w dużych igłach (Bang).

d) Kwas cholowy. Gotować w żelaznym garnku przez 24 godzin 5 kg żółci bydłowej z 1 kg wodorotlenku sodowego 30%; dopelnić wody ubywającej, a wreszcie strącić płyn, którego objętość winna wynosić 5 l, przez dodanie na ciepło kwasu solnego stężonego. Masę wydzieloną wynąć wodą, przegniatając je starannie, stopić na łaźni, po ostudzeniu sproszkować, rozpuścić w 4 l amoniaku rozcieńczonego, odbarwić węglem zwierzęcym, strącić chlorkiem barowym, przesączyć i zadać przesącza 1 l alkoholu; przesączyć, przesączać kwasem solnym: osad skryształizowany można oczyścić przez wykrystalizowanie z alkoholu rozwodnionego.

Piśmiennictwo.

O cholesterynie:

1. Artykuł A. Windausa w Biochemisches Handlexikon, tom 3, str. 268 (1911).

2. Prace oryginalne nowsze tegoż badacza: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft:

- a) tom 46, str. 1246 (1913),
- b) tom 46, str. 2487 (1913),
- c) tom 47, str. 2387 (1914),
- d) tom 48, str. 857 (1915),
- e) tom 50, str. 133 (1917),
- f) tom 52, str. 162 (1919),
- g) tom 52, str. 170 (1919),
- h) tom 52, str. 1915 (1919),

dotyczą tylko budowy chemicznej cholesterynu i będą zrozumiane tylko przez biegłego chemika.

W sprawie wymiany cholesterynowej i roli fizjologicznej i patologicznej cholesterynu:

- 3. Kawamura, Die Cholesterinesterverfettung, Jena 1911.
- 4. Max Landau, Die Nebennierenrinde.
- 5. L. Aschoff, Wien. klin. Wochenschrift (1911).
- 6. A. Grigaut, Le cycle de la cholestérinémie, Paryż (1913).

O kwasach żółciowych:

7. Artykuły w Biochemisches Handlexikon; w Hamarstena: Lehrbuch d. physiol. Chemie (1914), str. 390 do 403 i nowsze prace H. Wielanda:

- 8. a) Zeitschrift für physiol. Chemie, tom 80, str. 287 (1912),
- b) tamże, tom 97, str. 1 (1916),
- c) tamże, tom 106, str. 190 (1919),
- d) tamże, tom 106, str. 181 (1919),

i praca Windausa, przytoczona pod 2 h.

ROZDZIAŁ VIII.

Szybkość reakcji i kataliza.

A.

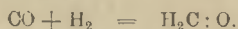
Poznaliśmy rozliczne przemiany, którym ulegają ciała składowe ustroju w procesach chemicznych życia, obumierania, wzrostu i czynności tkanek. Niemal wszystkie ciała, wyosobnione jako czynniki główne i przetwory pośrednie substancji żywej, są zupełnie trwałe w stanie czystym i w tych temperaturach, w których trwa życie; podobnie także surowce i substancje zapasowe. Nie zmieniają się w tych warunkach pod działaniem wody i tlenu, w ustroju natomiast ulegają różnorodnym przemianom, nawodnieniu, ubezwodnieniu, utlenieniu, redukcji, dezaminacji.

Mając naśladować z pomocą metod pracownianych proces, któremu ulega białko w przewodzie pokarmowym. stosuje się takie środki, które wywołują lub przyspieszają reakcję. Ogrzewamy tedy białko w roztworze stężonym kwasu do 100° i osiągamy rozkład białka na aminokwasy; to samo, co w przewodzie pokarmowym odbywa się w temperaturze 37° pod działaniem soków słabo kwaśnych, słabo zasadowych, lub obojętnych. Ale nie osiągamy rozkładu z równą doskonałością: soki trawienne rozkładają białko na aminokwasy, nie niszcząc tychże weale, a działanie kwasów w temperaturach wyższych wytwarza zawsze znaczne odsetki „przetworów ubocznych“, ciał „huminowych“ i „melaninowych“.

Weźmy inny przykład: skrobja i glikogen są zupełnie trwałe w zetknięciu z wodą: jałowe roztwory glikogenu można trzymać długo, nie stwierdzając zupełnie hydrolizy. Za dodaniem sliny nastąpi raptowny rozkład na maltozę. Pod działaniem soku żołądkowego rozkład skrobji zatrzyma się, natomiast odbędzie się szybko pod wpływem soku trzustkowego, zlewającego się do dwunastnicy.

Cechą przemian, odbywających się w ustrojach oraz pod działaniem właściwych wydzielin, jest wielka szybkość, z jaką takie przemiany przebiegają w temperaturze względnie niskiej.

Zwróćmy uwagę na przemiany, które odbywają się w samej substancji żywej: uderzy nas nie tylko szybkość, lecz ponadto gładki przebieg reakcji w określonym kierunku i niemal zupełny brak przetworów ubocznych. Weźmy przyswajanie dwutlenku węgla: liść zielony pochłania w świetle drobne ilości CO₂, zawarte w powietrzu, i zamienia węgiel w skrobję, a spełnia to tak doskonale, że żaden przetwór uboczny nie wskazuje drogi, na której odbyła się przemiana. Chcąc naśladować ten proces, otrzymamy z pary wodnej i rozżarzonego węgla gaz wodny: z zawartego w tym gazie CO i H₂ powstanie po naświetleniu promieniami pozafioletkowemi nieco aldehydu mrówczanego:

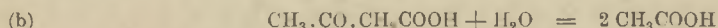


Działanie wody wapiennej zamieni aldehyd w mieszaninę cukrów: otrzymamy w ten sposób nikłą ilość cukru, do skrobji zaś nie dojdziemy weale.

Gładki przebieg reakcyj biochemicznych, wyrażający się w braku produktów ubocznych, wynika z szybkości reakcyj. Jeśli ustroje rozporządzają czynnikami, które mogą danej reakcji nadać większą chyżość, tedy mogą tej właśnie reakcji nadać przewagę ilościową nad innymi, ubocznymi, którym dane ciało mogłoby również ulec. Weźmy pod uwagę np. kwas acetoctowy, który może rozpaść się albo na aceton i kwas węglowy, albo też na dwie cząsteczki kwasu octowego. Jeśli roztwór wodny zawiera czynnik*), przyspieszający reakcję:



wtedy ta przemiana może się odbyć w tak przeważającym stopniu, że niemal całość kwasu dwuoctowego przetworzy się w aceton i CO_2 , zanim drobna część zamieni się w myśl równania:



w kwas octowy. Natomiast czynnik, przyspieszający reakcję (b), może skierować rozkład kwasu dwuoctowego zupełnie w kierunku kwasu octowego.

Pierwszy z uważanych tu wypadków zachodzi w roztworach kwaśnych (np. w moczu), drugi w płynach zasadowych i tkankach ustroju zwierzęcego.

Sprowadzamy w ten sposób sprawę prostego przebiegu reakcyj biochemicznych do wpływu czynników, działających na szybkość reakcyj. Ze względu na doniosłość, którą przypisujemy szybkości reakcyj w sprawach rzeczywistego przebiegu przemian biochemicznych zajmijmy się obszerniej jej prawami, czyli kinetyką chemiczną.

B. Szybkość reakcyj.

W związku z wyprowadzeniem praw równowagi chemicznej (prawa działania mas) wprowadziliśmy pojęcie szybkości reakcyj**).

Wypowiedzieliśmy twierdzenie, że szybkość reakcyj (mierzona przez ubytek substancji reagującej w jednostce czasu) zależy w każdej chwili od stężenia tej substancji i od współczynnika, wyrażającego powinowactwo uważanej reakcyj.

Weźmy pod uwagę najprostszyp przypadek: cząsteczka gramowa ciała A, zamknięta w danej objętości, rozpada się na dwie mniejsze. Twierdzimy, że liczba cząsteczek A, rozszczerpionych w jednostce czasu, jest proporcjonalną do liczby cząsteczek A, zawartych w uważanej objętości, czyli do stężenia cząsteczkowego ciała A. W każdej chwili rozpada się jednakowy ułamek cząsteczek A.

Szybkość reakcyj zmienia się zatem z każdą chwilą, gdyż z ubytkiem rozkładającej się substancji rozkłada się w jednostce czasu coraz mniejsza liczba cząsteczek. Weźmy pod uwagę ubytek stężenia w okresie tak krótkim, ażebymy mała zmiana stężenia (dC), która zajdzie w tym bardzo krótkim okresie (dt), nie zaważyła na chwilowym stężeniu (C). Ubytek stężenia w takim okresie $\frac{dC}{dt}$ musi być proporcjonalny do stężenia C . Wyrażamy to twierdzenie przez równanie:

$$(1) \quad \frac{dC}{dt} = k \cdot C,$$

Współczynnik k , występujący w równaniu (1), zależy od rodzaju reakcyj.

*) Por. str. 383.

**) Por. str. 56.

Równanie (1) można przez całkowanie zastosować do zmian stężenia w okresie, który upłynie od czasu t_1 do czasu t_2 ; otrzymujemy tedy*)

$$(2) \quad k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2}$$

gdzie t_1 oznacza początek uważanego okresu, t_2 jego koniec, zatem $(t_2 - t_1)$ długość okresu; C_1 oznacza stężenie rozkładającej się cząsteczki w początku, C_2 stężenie w końcu tegoż okresu.

Współczynnik k określa się jako współczynnik szybkości reakcji, a znaczenie jej można uzmysłowić w sposób następujący:

Weźmy pod uwagę cząsteczkę gramową substancji A, zawartą w litrze. Wyobraźmy sobie, że przez jakieś sztuczne urządzenie dodaje się w każdej chwili tyle substancji (A), ile się jednocześnie rozłoży, a zarazem usuwa się produkty rozkładu (B); w jednostce czasu rozłoży się ułamek cząsteczki gramowej A, równy współczynnikowi k . Mamy bowiem dla równania

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = kC,$$

$C = 1$ i stałe; $\Delta t = 1$; a zatem $\Delta C = k$; ΔC wyraża tu ułamek gram-cząsteczki przetworzonej a nie ubytek stężenia.

Można też zapytać, ile czasu upłynie, zanim stężenie cząsteczek A opadnie do połowy stężenia pierwotnego; innymi słowy, kiedy C_2 stanie się równem $\frac{1}{2} C_1$; mamy wtedy:

$$(t_2 - t_1) = \frac{1}{k} \ln 2;$$

zatem odwrotność współczynnika szybkości, pomnożona przez **log. nat. 2**, czyli przez **0.6931**, daje czas, w którym stężenie ciała A spadnie do połowy wartości pierwotnej. Można zatem mierzyć szybkość reakcji przez czas, którego wymaga rozkład połowy substancji reagującej, czyli wogóle porównywać czasy, odpowiadające przemianom jednakowych ułamków. Z czasu, upływającego do przepołowienia stężenia pierwotnego, obliczamy:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln 2 = \frac{1}{t} \cdot 0.6931;$$

współczynnik szybkości jest odwrotnie proporcjonalny do czasu, odpowiadającego sprowadzeniu stężenia do połowy.

Wartość współczynnika k jest miarą szybkości reakcji, niezależną od stężenia, w którym substancja A znajduje się w początku uważanego okresu.

Przyjeliśmy jako założenie, że w uważanej reakcji jedna cząsteczka rozpada się na dwie inne; przebieg reakcji jest tu zatem dany zmianę stężenia roz-

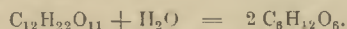
$$\begin{aligned} dt &= \frac{1}{k} \cdot \frac{dC}{C} \\ t_1 &= -\frac{1}{k} \ln C_1 = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{C_1} + n \\ t_2 &= \frac{1}{k} \ln \frac{1}{C_2} + n \\ \hline t_2 - t_1 &= \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2} \\ k &= \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2} \end{aligned}$$

padających się cząsteczek. Nazywamy reakcjami jednocząsteczkowymi takie reakcje, w których ubywa tylko jednego rodzaju cząsteczek, a do takich tylko reakcyj odnosi się ściśle prawo (2).

Do tej kategorii reakcyj należą właściwie tylko procesa promieniotwórczości; rozkład radu na hel i niton odbywa się niezależnie od czynników zewnętrznych, na skutek zmian periodycznych, zachodzących w ugrupowaniu wewnętrznem samego atomu radu. W każdej chwili jednakowy ułamek atomów radu znajduje się w stanie takiego ugrupowania wewnętrznego, w którym następuje rozkład.

Poznamy jednak obszerną grupę reakcyj, których szybkość podlega prawu reakcyj jednocząsteczkowych, pomimo, że w istocie polegają na wzajemnem oddziaływaniu dwu lub więcej rodzajów cząsteczek. Niechaj jeden rodzaj cząsteczek staje się okresowo zdolnym do przemiany i niechaj każda taka cząsteczka w chwili, kiedy może reagować, znajdzie dookoła siebie nadmiar cząsteczek drugiego rodzaju, gotowych do reakcji; w takim wypadku szybkość reakcji zależy jedynie od liczby cząsteczek jednego rodzaju, gotowych do reakcji. Taki wypadek zachodzi wtedy, kiedy reakcja między dwoma rodzajami odbywa się w obecności wielkiego nadmiaru jednego rodzaju cząsteczek.

Weźmy pod uwagę rozkład hidrolityczny cukru trzcinowego w roztworze wodnym rozcieńczonym:



Rozcieńczony, np. 1% roztwór zawiera na 55 cząsteczek wody tylko $\frac{1}{24}$ cząsteczki cukru, a jeśli stężenie cząsteczkowe cukru opadnie o połowę, to jednocześnie stężenie cząsteczkowe wody opadnie o $\frac{1}{3710}$, więc o wartość znikomą. Można zatem inwersję cukru w roztworze rozcieńczonym uważać za reakcję, w której ubywa tylko cukru trzcinowego; uważać ją formalnie za reakcję jednocząsteczkową. Szybkość inwersji zależy od liczby cząsteczek cukru, gotowych w danej chwili do hidrolizy, a nie od częstości spotkania się takich cząsteczek z wodą, gdyż częstość ta jest bardzo wielka w porównaniu z częstością przekształceń sacharozy wewnętrznych, okresowych, od których rozkład zależy.

Inwersja cukru trzcinowego jest klasycznym przykładem, na którym badano szybkość reakcji.

Przebieg reakcji można w tym przypadku badać na podstawie pomiarów skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego; z wielkości kąta skręcania, zaobserwowanego w danej chwili, oraz ze skręcalności pierwotnej i ostatecznej, można obliczyć zmianę, której uległo stężenie cukru trzcinowego w czasie od początku doświadczenia aż do chwili, w której obserwujemy. Płyn jest zawarty w rurze polarymetru; w celu utrzymania roztworu w stałej temperaturze używamy rur, otoczonych płaszczem, przez który przepływa woda o stałej temperaturze.

Niechaj roztwór cukru skręca na początku doświadczenia ($t=0$) o α_0 na prawo; kąt ten odpowiada stężeniu pierwotnemu a ; kąt α_{∞} na lewo odpowiada zupełnej inwersji ilości a ; jeśli w czasie t zaobserwujemy kąt α , wtedy ilość (x) inwertowana w czasie od t_0 do t , równa się:

$$x = a \frac{\alpha_0 - \alpha}{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}.$$

Dla $t=0$ mamy: $\alpha = \alpha_0$ i $x = 0$; zaś dla $t = \infty$: $\alpha = -\alpha_{\infty}$; $x = a$.

Po upływie czasu t stężenie cukru trzcinowego wynosi $(a - x)$; na podstawie prawa reakcji jednocząsteczkowej twierdzimy, że

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{t} \ln \frac{a_0 + a_\infty}{a + a_\infty}$$

i sprawdzamy, czy istotnie wartość funkcji

$$\frac{1}{t} \ln \frac{a_0 + a_\infty}{a + a_\infty}$$

jest stałą; podajemy tabliczkę, w której obok wartości dla t i dla a są podane wartości dla x i dla k .

Tablica 45.

t w minutach	a^0	x	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	46·75		
30	41·00	5·75	0·001330
60	35·75	11·00	0·001332
120	26·00	20·75	0·001379
210	15·00	31·75	0·001371
510	— 7·00	53·75	0·001463
630	— 10·00	56·75	0·001386
∞	— 18·75		średnia: 0·001376

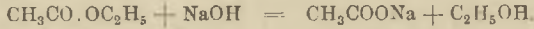
Wartość $\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ jest więc istotnie stałą, pomimo, że szybkość reakcji zmienia się ciągle, a ilość inwertowana wynosi w pierwszych 120 godzinach 20·75, zaś między 510 a 630 godzinami w również 120 godzinach tylko 3! Czas, odpowiadający przepołowieniu stężenia początkowego a , względnie różnicy kątów ($\alpha_0 - \alpha_\infty = 65^{\circ}50'$):

$$t = \frac{1}{0\cdot001370} \cdot 0\cdot693 = 516'$$

Z prawa szybkości reakcji jednocząsteczkowej wynika, że reakcja postępuje z szybkością coraz to mniejszą; gdy czas od początku reakcji wzrasta w postępie arytmetycznym, to stężenie opada w postępie logarytmowym, t. j. coraz powolniej. Teoretycznie reakcja spełni się dopiero po czasie nieskończenie długim; podobnie jak zupełnie wyrównanie temperatury dwóch ciał; jeśli mamy dla celów praktycznych obliczyć, kiedy nastąpi koniec reakcji, to obliczamy czas, po upływie którego stężenie ciała przetwarzającego się spadnie do $\frac{1}{1000}$, lub innego drobnego ułamku stężenia początkowego.

Wartość stałego współczynnika szybkości nie zależy ani od stężenia początkowego, ani od miary, w której wyrażono stężenie.

Jeśli rodzaj reakcji jest taki, że zmienia się stężenie nie jednego, lecz dwu rodzajów cząsteczek, wtedy mówi się o reakcji dwucząsteczkowej: taką jest np. zmydlenie estru przez wodorotlenek sodowy:



W takiej reakcji muszą się spotkać w stanie gotowości cząsteczki obydwu rodzajów, estru i zasady, aż by reakcja między nimi nastąpiła; szybkość musi zatem być w każdej chwili proporcjonalna do stężenia estru i do stężenia wodorotlenku sodowego.

Niech początkowe stężenie cząsteczkowe estru w litrze wynosi a , stężenie zasady b ; a zatem w chwili t , po rozłożeniu ilości (x) estru, stężenie estru wynosi: $(a - x)$; stężenie zasady: $(b - x)$; wtedy szybkość reakcji, zmierzona przez ubytek (dx) zasady w czasie (dt)

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x).$$

Jeśli ester i zasadę zmieszano w ilościach równoważnych, to $(a - x) = (b - x)$, zatem

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2.$$

Całkowanie daje:

$$k = \frac{x}{t(a - x)a};$$

jest to prawo szybkości reakcji dwucząsteczkowej.

Czas, potrzebny do przepołowienia stężenia wynosi w tym wypadku

$$t = \frac{1}{k \cdot a};$$

jest więc proporcjonalny do odwrotności współczynnika, a ponadto do stężenia początkowego mieszaniny reagującej.

Jeśli substancje reagują w ilościach nierównoważnych, to prawo szybkości reakcji dwucząsteczkowej przybiera kształt:

$$k = \frac{1}{t(a - b)} \ln \frac{(a - x) \cdot b}{(b - x) \cdot a},$$

gdzie a i b oznaczają stężenie początkowe ciał reagujących, zaś $(a - x)$ i $(b - x)$ stężenia w czasie t .

Jeśli jedno z ciał, np. a , jest obecne w ilości wielkiej w porównaniu do ilości ciała b , wtedy $(a - b)$ oraz $(a - x)$ nieznacznie tylko różnią się od a ; mamy wtedy:

$$k = \frac{1}{a t} \cdot \ln \frac{a b}{(b - x) a} = \frac{1}{a t} \cdot \ln \frac{b}{b - x};$$

jest to równanie szybkości reakcji jednocząsteczkowej

Taki wypadek widzieliśmy już w inwersji cukru trzcinowego, reakcji w rzeczywistości dwucząsteczkowej, której szybkość jednakowoż odpowiada w roztworze rozcieńczonym równaniu reakcji jednocząsteczkowej.

Stężenie wody (a), nie ulegające praktycznie zmianie, wchodzi w skład stałego współczynnika:

$$a k = k' = \frac{1}{t} \ln \frac{b}{b - x}.$$

Dla reakcyj, w których zmienia się stężenie trzech rodzajów cząsteczek, mamy w roztworach równocząsteczkowych

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{2a^2} \cdot \frac{(2a - x)}{(a - x)^2},$$

a czas, potrzebny na sprowadzenie pierwotnego stężenia do połowy, wynosi:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{6}{a^2};$$

jest zatem odwrotnie proporcjonalny do kwadratu stężenia pierwotnego. Jeśli jeden składnik reaguje w wielkim nadmiarze, to prawo szybkości reakcji trójcząsteczkowej upraszcza się do równania reakcji dwucząsteczkowej; jeśli zaś dwa składniki działają we wielkim nadmiarze, to upraszcza się do równania reakcji jednocząsteczkowej.

Reakcje jedno-, dwu- i trójcząsteczkowe określa się także jako reakcje pierwszego, drugiego i t. d. rzędu. Czas, potrzebny na sprowadzenie stężenia pierwotnego jednej z reagujących substancyj do połowy, jest odwrotnie proporcjonalny:

W reakcjach pierwszego rzędu: do współczynnika szybkości.

W reakcjach drugiego rzędu: do współczynnika szybkości i do stężenia pierwotnego.

W reakcjach trzeciego rzędu: do współczynnika szybkości i do kwadratu stężenia pierwotnego.

Reakcje stopnia wyższego niż drugi są naogół rzadkie, nie znamy zaś reakcji rzędu wyższego, niż czwarty. W chemii fizjologicznej spotykamy się tylko z reakcjami rzędu pierwszego i drugiego.

Zaznaczyć należy, że stwierdzenie rzędu reakcji nie objaśnia bynajmniej liczby cząsteczek, która bierze udział w przemianie: oznacza tylko, wiele rodzajów cząsteczek zniika z układu reagującego. Z punktu widzenia teorii kinetycznej uważamy, że w reakcji drugiego rzędu trzeba spotkania cząsteczek dwóch rodzajów, ażeby reakcja nastąpiła; w reakcji trzeciego rzędu muszą się zetknąć podobnie cząsteczki trojaki. Procesy bardziej złożone nie odbywają się w jednej fazie, lecz składają się z szeregu następujących po sobie przemian: miarę szybkości reakcji nadaje przemiana najpowolniejsza. Rząd reakcji odpowiada wtedy rzędowi tej najpowolniejszej reakcji częściowej, gdyż ta nadaje całemu procesowi swoją miarę szybkości.

Przedstawiliśmy już stosunek współczynników szybkości reakcji do współczynnika równowagi, do której reakcja prowadzi. Jeśli reakcja



prowadzi do stanu równowagi, w którym trwają obok siebie ciała **A** i **B**, to ostateczny stan równowagi będzie jednakowy, czy to na początku był tylko układ **A**, czy też tylko **B**. W stanie równowagi obydwie przeciwbieżne przemiany:



odbywają się z jednakową szybkością; w jednostce czasu zniika tyle **A** skutkiem przekształcenia się w **B**, wiele **A** powstaje z **B**. Szybkość reakcji jest określona przez współczynnik szybkości i przez stężenie ciała reagującego, przez „masę czynną“.

$$\frac{d(A)}{dt} = k_A(A); \text{ zaś } \frac{d(B)}{dt} = k_B(B).$$

W stanie równowagi, gdy

$$\frac{d(A)}{dt} = \frac{d(B)}{dt},$$

namy zatem:

$$k_A \cdot (A) = k_B(B), \text{ i}$$

$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{(B)}{(A)}.$$

Stosunek iloczynu ze stężeń (mas czynnych) w stanie równowagi, albo też odwrotny stosunek współczynników szybkości reakcji jest (stałą) współczynnikiem ró-

wnowagi: współczynniki szybkości reakcji przeciwbieżnych mają się do siebie odwrotnie jak stężenia (wzgl. iloczyny ze stężeń) ciał, pozostających w stanie równowagi. W stanie takim trwa ten układ w stężeniu proporcjonalnie większem, który przekształca się z szybkością mniejszą. Większe stężenie wyrównuje w stanie równowagi mniejszą szybkość właściwą reakcji i stąd wynika jednakowa szybkość obydwu reakcyj przeciwbieżnych.

C. Kataliza.

Weźmy ponownie pod uwagę inwersję cukru trzcinowego. Obserwując 10% roztwór wodny obojętny stwierdzamy, że inwersja odbywa się niezmiernie powoli. Dodajmy tyle kwasu solnego, ażeby roztwór 10% cukru zawierał 0.5 gram-cząsteczki kwasu w litrze: w temperaturze 25° reakcja przebiega szybko, znajdziemy współczynnik szybkości równy: 0.00472. Stosując takie same stężenie słabego kwasu, np. kwasu octowego, stwierdzimy przebieg 250 razy powolniejszy; w obecności innych kwasów znajdziemy wartości pośrednie; stosując kwas solny bardziej stężony, niż półnormalny, znajdziemy wartości współczynnika szybkości odpowiednio wyższe. Szybkość inwersji cukru okazuje się w przybliżeniu proporcjonalną do stężenia jonów wodorowych w roztworze.

Stwierdzamy przytem fakt o pierwszorzędnej doniosłości: po ukończeniu inwersji cukru znajdziemy w roztworze tyle kwasu, ile dodaliśmy w początku, a stężenie jonów wodorowych w roztworze również nie zmieni się. Kwas dodany, względnie jony H, przyspieszają inwersję, ale same nie ulegają przytem zmianie.

Mozemy użyć zamiast kwasu ciała, otrzymanego przez wyciąganie drożdży zapomocą wody chloroformowej; wyciąg taki przyspieszy inwersję mocniej, niż kwas.

Weźmy inny przykład: wiadomo, że reakcje pomiędzy alkoholem etylowym a kwasem octowym albo octanem etylowym a wodą prowadzą do równowagi chemicznej, którą wyrażamy przez równanie:



Jeśli zmieszać po jednej cząsteczce gramowej każdej z czterech wymienionych substancyj, to w stanie równowagi trwa niezmiennie po $\frac{1}{3}$ gram-cząstki kwasu i alkoholu, a po $\frac{2}{3}$ cząsteczki gramowej estru i wody.

Jeśli zmieszać ester i wodę, albo alkohol i kwas, wtedy reakcja zmierza do stanu równowagi bardzo powoli: po kilku tygodniach dopiero mieszanina zbliży się do stanu równowagi. Ale jeśli dodać drobną ilość kwasu siarkowego stężonego, to układ reagujący dojdzie do równowagi w przeciągu niewielu godzin. Znowu stwierdzimy, że ilość kwasu siarkowego nie ulegnie zmianie; ponadto następujące ważne fakty:

Skład ostateczny układu, trwającego w stanie równowagi, jest niezależny od szybkości przebiegu reakcji: czy to reakcja odbyła się szybko pod działaniem kwasu siarkowego, czy też samorzutnie a powoli; w każdym razie otrzymuje się ten sam skład ostateczny.

Wynika stąd, że obecność kwasu przyspiesza zarówno syntezę estru z alkoholu i kwasu octowego jak i zmydlenie estru. Stan równowagi chemicznej jest dla estryfikacji określony przez równość szybkości w reakcjach:



Skoro stan równowagi jest jednakowy w obecności i nieobecności przyspieszającego szybkość reakcyj kwasu mineralnego, tedy przyspieszenie reakcji musi być równie wielkie w jednym i drugim kierunku: gdyby nie było równie wielkiem, to skład układu w stanie równowagi musiałby ulec zmianie wskutek obecności czynnika przyspieszającego.

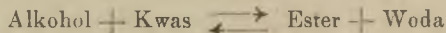
Jeśli obrać za przykład nie ester octowo-etylowy, lecz maślan amyłowy, to wystąpią te same prawidłowości w działaniu kwasu; jeśli zastąpić kwas przez sok trzustkowy, to mocniejsze działanie wyciągu trzustkowego podlega tym samym prawidłowościom.

Preparat trzustkowy działa na roztwory maślanu amyłowego, albo kwasu maślowego w alkoholu amyłowym, w którym sam jest nierozpuszczalny; dajmy na to, że alkohol amyłowy zawiera 8% wody, t. j. 5 molów wody na 8 molów alkoholu; że litr alkoholu zawiera na początku syntezy 0.197 mol kwasu maślowego, na końcu 0.045 mol; z dodanego do litra alkoholu 0.2 mola estru powstało w końcu również 0.045 mol kwasu.

Streszczamy fakty tu podane:

Współczynnik szybkości reakcji zależy nie tylko od powinowactwa, które reakcją kieruje, lecz zależy w wyższym stopniu od czynników chemicznych, od obecności ciał, które, nie ulegając przemianie, wpływają na szybkość reakcji. Ciała takie nie mają wpływu ani na powinowactwo chemiczne ani na stan ostateczny równowagi; ani na ilość energii lub pracy maksymalnej, której reakcja może dostarczyć: wpływają jedynie na **szybkość**, z jaką układ chemiczny zdąża do swego stanu równowagi.

A skoro obecność ciał, przyspieszających reakcję, nie wpływa na stan równowagi ostatecznej, tedy w reakcji:

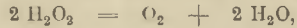


współczynnik szybkości estryfikacji musi być w tym samym stopniu zwiększony, co współczynnik szybkości zmydlenia. Gdyby tak nie było, to stosunek $\frac{k(\text{estryfikacji})}{k(\text{zmydlenia})}$ byłby zmieniony, a ten stosunek jest przecież współczynnikiem równowagi, która nie zależy od czynników, wpływających na szybkość.

Ciała, których obecność sama wpływa na szybkość reakcji, nazywamy katalizatorami; działanie takich ciał nazywamy katalizą. W inwersji cukru trzcinowego jest katalizatorem jon wodorowy H' albo też wyciąg drożdżowy; w estryfikacji albo zmydleniu poznaliśmy katalizę przez jony wodorowe albo przez zaczyn trzustkowy.

Obznajomimy się dokładniej z tą klasą działań chemicznych: z katalizą wogóle i z osobliwymi katalizatorami ustrojowymi, czyli zaczynami. Już w tych kilku faktach, jakie podaliśmy, zaznacza się podobieństwo i różnica między katalizatorami ogólnymi a zaczynami. Tak np. jony wodorowe przyspieszają bardzo wielką liczbę najróżnorodniejszych reakcyj: hydrolizę wszelkich cukrów złożonych, peptydów, estrów; inne znowu reakcje ulegają katalizie przez działanie anjonów wodorotlenowych OH'. Zaczyny, które są szczególniejszymi wytworami komórek żywych, mają zakres działania raczej ograniczony: niektóre ograniczają się do pewnych grup, inne do poszczególnych ciał. Sok trzustkowy rozkłada wiele (aczkolwiek nie wszelkie) wiązania peptydowe; lipaza rącznikowa rozkłada naogół wszelkie tłuszcze i estry kwasów wyższych, ale też wyłącznie tę klasę ciał. Emulzyna rozkłada tylko β-glukozydy, maltaza wyłącznie α-glukozydy; inwertaza hydrolizuje wyłącznie cukier trzcinowy.

Berzeliusz był pierwszym, który w r. 1837 zwrócił uwagę na zjawiska katalityczne, na działającą w nich „siłę różną od znanych dotąd“. Powoływał się na hidrolizę skrobi zapomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego (Kirchhoff 1812), który sam przytem nie ulega zmianie; na rozkład wody utlenionej:



pod działaniem platyny, srebra, włóknika krwi, dwutlenku manganowego; na spalenie pary alkoholowej w obecności platyny gąbczastej i tlenu; wreszcie na fermentację alkoholową cukru, przebiegającą pod wpływem drożdży*); wszystkie te zjawiska Berzeliusz określał jako „nową klasę zjawisk chemicznych“: „Nazywam je zdolnością katalityczną ciała, a rozkład, wywołany przez nie, nazywam katalizą. Zdolność katalityczna polega na zdolności budzenia powinowactw chemicznych, drzemających w danej temperaturze, i to nie przez własne powinowactwo, lecz przez samą obecność.“

„Można przypuszczać, że w żywych roślinach i zwierzętach odbywają się tysiące spraw katalitycznych między tkankami a płynami; z tych spraw wynika wielka liczba różnorodnych związków chemicznych, dla których genezy ze wspólnego surowca, krwi albo soków roślinnych, trudno znaleźć prawdopodobnego wytłumaczenia. Być może, że w przyszłości odkryje się przyczynę w zdolnościach katalitycznych tkanek organicznych, z których składają się narządy ciała żywego.“

Ścisłej ujął pojęcie katalizy dopiero Ostwald (1902); określił on jako katalizatory takie ciała, które zwiększają szybkość reakcji, twierdząc, że uważana reakcja odbywa się bez katalizatora powoli, może tak powoli, że pozornie nie odbywa się wcale**).

Katalizatory same nie ulegają przytem przemianie.

Pogląd Berzeliusza podporządkował pod jedno pojęcie działanie katalizatorów nieorganicznych i zaczynów, tajemniczych przetworów substancji żywej; myśl Ostwalda sprowadziła działanie katalityczne i zaczynowe do przyspieszenia reakcyj, które bez katalizatora odbywałyby się bardzo powoli. Dzisiaj te pojęcia panują bezwzględnie w naszej nauce. Można pojmować bieg procesów chemicznych w przemianie materji i setki przekształceń chemicznych, uregulowanych harmonijnie, jako skutek działania za-

*) Rozprawa, w której Berzeliusz określił pojęcie katalizy, była ostrem pismem polemicznym, skierowanem przeciw pojmowaniu fermentacji alkoholowej cukru jako sprawy życiowej żywego ustroju komórek drożdżowych; odkrycie to wypowiedział był właśnie Cagnard-Latour, wkrótce po nim Schwann i Küntzig. Jak wiadomo, interpretacja tych uczonych zwyciężyła później na całej linii, a to dzięki pracom Pasteura; zaś interpretacja Berzeliusza utrzymała się o tyle, że uważamy dziś sprawy chemiczno-życiowe wogóle za uwarunkowane przez działanie zaczynów śródkomórkowych.

**) Ostwald uważa katalizatory za czynniki, które usuwają w reakcjach opory, analogiczne do oporu tarcia w sprawach mechanicznych, które zatem działają podobnie jak smary. Weźmy nachyloną płytę szklaną, starannie wypolerowaną; ustawmy na niej ciężarek kilogramowy. Można kąt nachylenia płyty dobrać tak, ażeby ciężarek nie osunął się, ale żelny najmniejsze zwiększenie kąta pociągnęło za sobą osunięcie się ciężarku. Jeśli płytę ustawić tak, że ciężar się nie usuwa, a potem płytę ciężaru zwilżyć oliwą, to ciężar szybko się osunie. Ciężar niesmarowany ma tę samą energję potencjalną, co smarowany; pomimo to nie przechodzi w ruch i nie zamienia swej energji potencjalnej w kinetyczną, albo też czyni to niezmiernie powoli; ciężar naoliwiony przybywa do podstawy płaszczyzny pochylej z wielką energją kinetyczną. Ciężar suchy, trwający w stanie wyższej energji potencjalnej, wyobraża układ bez katalizatora, ciężar naoliwiony układ reagujący w obecności katalizatora.

czynów, katalizatorów, regulujących szybkość poszczególnych reakcyj; działanie zaczynów, wpływające wyłącznie na szybkość reakcji, jest dostępne dla pomiarów i obliczeń.

Zanim przejdziemy do szczegółowszego rozpatrzenia katalizy, objaśnimy pokrótce wpływ temperatury na szybkość reakcji: chodzi bowiem o to, aby poznać wszystkie czynniki, od których zależy szybkość przemian chemicznych.

Porównując współczynnik szybkości reakcyj chemicznych w różnych temperaturach, stwierdza się ogólnie, że współczynnik szybkości reakcji wzrasta dwu- do trzykrotnie z podniesieniem temperatury o 10° . Regułę tę wyraża się także w tej formie, że szybkość reakcji podwaja się z podniesieniem temperatury o 5° do 10° . (Reguła Van t'Hoffa.) Szybkość reakcji wzrasta zatem z podwyższeniem temperatury gwałtownie. Uwydatni to przykład: podajemy w tabl. 46 wartości współczynnika szybkości dla reakcji:



Tablica 46.

Temperatura:	40°	50°	60·2°	70·1°	80°	89·4°	101°
$k \cdot 10^{-5}$	8·63	24·9	65·4	169	460	1560	3180
$\frac{k_{t+10^{\circ}}}{k_t}$	2·9	2·6	2·6	2·7	3·2	2	
$\frac{k_{101^{\circ}}}{k_{40^{\circ}}}$	380						

Tablica na str. 445 zawiera współczynniki przyrostu szybkości reakcji dla niektórych przemian chemicznych i spraw chemicznych, odbywających się w ustrojach.

Widzimy, że reguła van t'Hoffa określa przyrost szybkości reakcyj chemicznych z temperaturą. Procesy fizyczne nie mają ani w przybliżeniu tak wielkiego współczynnika przyrostu z temperaturą. Dla szybkości dyfuzji, dla przewodnictwa ciepła lub elektryczności, dla ruchliwości gazów, dla ciśnienia gazu i osmotycznego, współczynniki przyrostu z podniesieniem temperatury o 10° wynoszą drobne ułamki, są bez porównania niższe, niż współczynnik szybkości reakcji. Na tej podstawie można często rozstrzygnąć, czy dany proces biologiczny (np. przewodnictwo nerwowe) jest procesem fizycznym czy chemicznym.

Wiemy (por. str. 73), że współczynnik równowagi chemicznej zmienia się z podniesieniem temperatury na korzyść tego układu, który powstając wiąże ciepło. Ze zmiany współczynnika równowagi wynika, że podwyższenie temperatury nie przyspiesza obydwu reakcyj przeciwbieżnych w jednakowym stopniu: w tem polega zasadnicza różnica między zwiększeniem szybkości reakcji katalitycznem a przyspieszeniem wskutek podwyższenia temperatury. Z podwyższeniem temperatury podnosi się szybkość tej z obydwu reakcyj przeciwbieżnych, która jest endotermiczną.

Tablica 47.

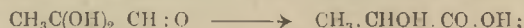
Rodzaj reakcji	Pomiędzy temperaturami	$\frac{k_t + 10^0}{k_{t^0}}$
$AsH_3 = AsH_3$	256° — 367°	1·23
$C_2H_5O.CO.CH_3 + NaOH$ (zmydlenie)	9·4° — 44·94°	1·89
$CH_3CO.NH_2 + aq$ (zmydlenie)	65° — 100°	2·12
$C_4H_4O_4Br_2 \cdot aq = C_4H_3O_4BrH + Br$ (por. str. 444)	15° — 101°	2·65
$CH_2Cl.CH_2OH + KOH$	24 5° — 43·6°	2·87
Inwersja cukru trzcinowego	25° — 55°	3·63
Oddychanie kiełkującego łubinu	0° — 10°	2·5
" " "	10° — 20°	2·4
Fermentacja cukru alkoholowa (drożdże)	5° — 10°	5·6
" " " "	10° — 20°	3·8
" " " "	20° — 30°	2·2
Oddychanie krwinek ptasich	0° — 16°	5·0
" " "	16·4° — 28°	3·2
" " "	28° — 38°	2·4

Musimy jeszcze zaznaczyć różnicę, która zachodzi pomiędzy działaniem katalitycznym a działaniem wywołującym reakcję. Można np. wzbudzić reakcję w gazie pierunującym przez eksplozję albo przez zapalenie; w jednym miejscu rozpoczyna się wtedy reakcja, powstaje wysoka temperatura i z tego miejsca reakcja się rozchodzi; przez „zaszczepienie” płynu przestudzonego bardzo małym kryształkiem można wywołać skryształizowanie się całej masy płynu. Dla takiego wzbudzenia reakcji jest charakterystycznym przestrzenne rozchodzenie się działania oraz to, że szybkość reakcji nie zależy od ilości czynnika wzbudzającego: podobnie, jak siła i szybkość maszyny nie zależy od tego, czy ją otworzy (zdezaretuje) człowiek silny czy też słaby. Najlepiej objaśnić różnicę między wywiązywaniem reakcji a przyspieszeniem jej katalitycznym na ogniwie galwanicznym. Jeśli akumulator zamknięty złączyć z drugim jednakowym tak, żeby biegun dodatni łączył się z ujemnym, ujemny z dodatnim, wtedy siły elektrobodźce równoważą się, prąd nie płynie, reakcja chemiczna jest wstrzymana, usunięcie przeciwstawionej siły elektrobodźczej wywiąże reakcję. Przyspieszy się zaś reakcja w ogniwie, jeśli wielki opór zamykający zastąpimy przez opór mniejszy.

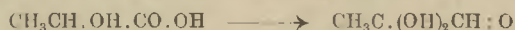
*

Zaznaczyliśmy już, że każdą reakcję można uważać za reakcję zasadniczo odwracalną; nawet takie, które w zwykłej temperaturze przebiegają tak zupełnie, że przetworów odwrócenia niepodobna analitycznie wykazać. Często można odwrócić reakcję pozornie zupełną, jeśli ją skombinować z procesem, usuwającym produkta

rozkładu (przez reakcję wtórną lub proces fizyczny). Metyloglioksal np. przetwarza się w roztworze wodnym zasadowym zupełnie w kwas mleczny:



natomiast w roztworze wodnym kwasu mlecznego niepodobna znaleźć dostrzegalnych ilości metyloglioksalu. Jeśli jednak dodać do kwasu mlecznego nitrofenilohidrazyny, która tworzy z metyloglioksałem nierozpuszczalny osazon, wtedy kwas mleczny przetworzy się w nitrofenilosazon metyloglioksalowy: reakcja



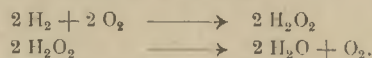
odbędzie się w tych warunkach, jeśli się sprzecznie z reakcją:



w której powstaje nierozpuszczalny, usunięty z równowagi chemicznej nitroosazon. Wodór jest w substancjach organicznych mocno związany z węglem: teoretycznie wyjaśnia się pomimo to wiele reakcji przypuszczając, że wodór może się w drobnej części odszczepić. Niedawno wykazano, że tak jest istotnie: że kwas powstaje z wodzianu aldehydowego przez odszczepienie wodoru:



Taka reakcja odbywa się, jeśli na wodzian chloralowy działać (z wykluczeniem tlenu) zapomocą czerni paladowej, która spełnia w tym wypadku zarazem funkcje katalizatora i ciała wiążącego wodór. W obecności tlenu reakcje te sprzecznie się z utlenieniem wodoru, również pod działaniem katalitycznym paladu: powstanie woda utleniona, którą znowu ten sam katalizator zamieni w wodę

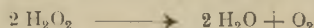


Całość reakcji przedstawia się jako utlenienie aldehydu, dające kwas i wodę:

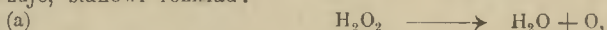


pierwszym krokiem w tej reakcji jest odszczepienie wodoru, nikłe co do rozmiarów, jeśli stanowi reakcję odsobnioną, ale przybierające w sumie wielkie rozmiary, jeśli przetwory reakcji usunąć wtórnie z równowagi.

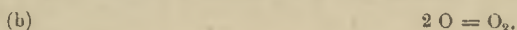
Wypowiedzieliśmy twierdzenie, że katalizatory nie zmieniają stanu ostatecznego równowagi, do którego reakcja prowadzi, a wynika to stąd, że działanie katalizatora, przyspieszającego daną reakcję, musi w równym stopniu przyspieszyć tę reakcję, która jest odwróceniem poprzedniej. Istnieją jednak wypadki, w których działanie katalizatora wyłamuje się pozornie z pod tego prawidła: tak np. dla reakcji:



niepodobna stwierdzić odwrócenia, t. j. syntezy H_2O_2 z wody i tlenu. Łatwo dostrzec, na czym ta nieodwracalność polega: reakcją, którą czerń platynową katalizuje, stanowi rozkład:



a tlen atomowy zamienia się natychmiast w cząsteczkowy

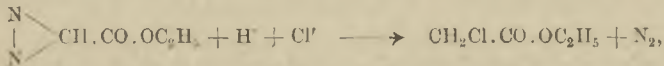


Reakcja ta odbywa się samorzutnie z szybkością bardzo wielką; katalizator nie ma na nią wpływu; jest poza tem praktycznie nieodwracalną. Dla reakcyj o bardzo wielkiem powinowactwie często nie umiemy znaleźć warunków, w których przebiegłyby odwrotnie, ani też nie umiemy we właściwej formie i ilości doprowadzić energii, potrzebnej na odwrócenie.

Zaznaczyć należy, że działanie katalizatorów nie zawsze stosuje się ściśle do prawa o niezmiennym stanie równowagi. Ale i te wyjątki są pozorne. A mianowicie często jest tak, że katalizator ulega podczas reakcyi zmianom wtórnym, które nie pozostają w związku bezpośrednim z reakcją katalizowaną; czynnik katalizujący może też utworzyć związki z przetworami reakcyi i w ten sposób wycofać się z reakcyi. Kataliza prowadzi wtedy do stanu równowagi pozornej. Zawiesina srebrowa rozkłada H_2O_2 , ale srebro reaguje z H_2O_2 , dając tlenek a skutkiem tego rozkład może ustać; rozpoczyna się ponownie za dodaniem świeżego katalizatora. Rozkład estru diazoocetowego:



ulega przyspieszeniu pod działaniem jonów H^+ i to proporcjonalnie do ich stężenia. W obecności jonów Cl^- zachodzi reakcja uboczna:

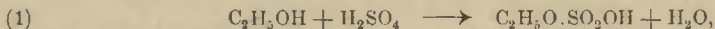


katalizator H^+ , związany z Cl^- , zużywa się: reakcja ustanie, zanim nastąpi zupełny rozkład estru dwuazooctowego. Za dodaniem świeżych jonów H^+ rozkład rozpoczyna się ponownie. Poznamy więcej przypadków, w których wtórne przemiany wycofują z reakcyi katalizator lub zaczyn.

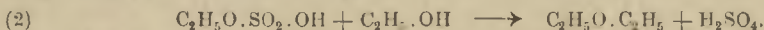
Przy tej sposobności zaznaczamy, że pojęcie równowagi pozornej odnosi się do większości stanów, w których trwają części składowe ustrojów, a także i wiele układów nieorganicznych. Przykładów możnaby przytoczyć niezmiernie wiele. Cały materiał ciał organicznych pozostaje w atmosferze tlenowej w równowadze pozornej, gdyż można zawsze znaleźć właściwy katalizator, który spowoduje spalenie na CO_2 i H_2O ; białka, węglowodany, tłuszcze, kwasy nukleinowe, wszelkie składniki ustrojów są nietrwałe w obecności takich ilości wody, w jakich znajdują się w ustroju; trwają zatem w równowadze pozornej; w obecności właściwych zaczynów ulegną hidrolizie. O stanie równowagi prawdziwej można mówić tylko wtedy, jeśli ustaliła się w obecności katalizatora właściwego; w ustrojach mamy prawdziwy stan równowagi tylko w reakcyach jonowych (płynach ustroju) i w spalaniu takich ciał, które rozpadają się zupełnie na CO_2 i H_2O . Wszystkie inne, to stany równowagi pozornej. Cała czynność przyswajania i wielka część rozkładu, to stwarzanie stanów równowagi chemicznej pozornej, nietrwałej; na stwarzaniu takich nierównowag polega praca wewnętrzna substancji żywej.

Przechodzimy z kolei do rozważenia procesów, na których polega przedziwny, a nieraz tak potężny wpływ katalizatorów na szybkość procesów chemicznych. Teorja katalizy, która we wszystkich niemal przypadkach daje się zastosować, przyjmuje, że katalizatory tylko pozornie nie biorą udziału w reakcyi chemicznej, którą przyspieszają. W rzeczywistości katalizatory biorą w niej udział lecz w taki sposób, że w przebiegu poszczególnych faz reakcyi wchodzą w związki, z których jednak ostatecznie

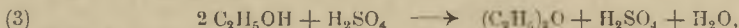
znowu się odszczepiają*). Objasni to przykład: Alkohol etylowy ogrzewany nie odszczepia wody i nie daje eteru; jeśli dodać stężonego H_2SO_4 , wtedy powstaje eter i woda, a po ukończeniu reakcji odnajdujemy kwas siarkowy. Można jednak wykazać, że pośrednio powstaje ester siarkowo-etylowy,



który reagując z alkoholem daje eter i kwas siarkowy:



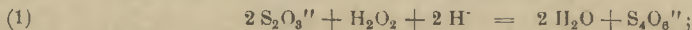
W sumie mamy zatem równanie:



w którym kwas siarkowy znajduje się w równych ilościach po obydwu stronach równania, jako ciało uczestniczące w reakcji i jako wytwór reakcji. Otóż istota reakcji katalitycznych polega na tem, że z substancji reagującej i katalizatora powstaje przetwórczość pośredni, który rozkłada się dając katalizator i przetwórczość końcową reakcji; szybkość obydwu reakcyj jest przytem w sumie większa niż szybkość przetworzenia bezpośredniego ciał reagujących.

Katalizę określamy zatem jako katalizę pośredniczącą.

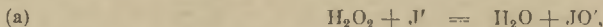
Podamy szczegółowy przykład takiej katalizy pośredniczącej: Podsiarczyny utlenia się pod działaniem wody utlenionej w płynie kwaśnym:



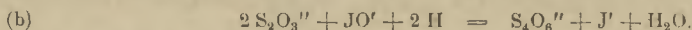
reakcja ta przebiega bardzo powoli, szybkość jej odpowiada równaniu

$$\frac{dx}{dt} = K_1(H_2O_2)(S_2O_3'').$$

Jeśli dodać jonów jodowych J' , wtedy reakcja przebiega z szybkością błyskawiczną; polega to na wstawieniu reakcyj pośrednich:



czyli utworzeniu jonu jodowego, który utlenia jon podsiarczynowy:



Także reakcja (a) przebiega z szybkością mierną, i to wedle równania

$$-\frac{d(H_2O_2)}{dt} = \frac{dx}{dt} = K_1(H_2O_2)(J');$$

natomiast reakcja (b) przebiega z szybkością niezmiernie wielką. W sumie reakcja z udziałem katalizatora J' ma szybkość następującą (uwzględniamy przytem, że dla szybkości całego procesu miarodajną jest szybkość najwolniejszego z procesów częściowych):

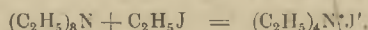
$$\begin{aligned} \frac{dx_3}{dt} &= K_1(H_2O_2)(S_2O_3'') + K_2(H_2O_2)(J') \\ &= K_1 \left[(S_2O_3'') + \frac{K_2}{K_1}(J') \right] (H_2O_2). \end{aligned}$$

*) Wypowiadamy to twierdzenie zupełnie ogólnie, w przeciwstawieniu do pojmowania sprawy u niektórych współczesnych autorów. W książce Fuhrmanna p. t. „Technische Mykologie“ znajdujemy zdanie: „Im allgemeinen darf der Katalysator nur durch seinen Kontakt mit dem reagierenden Gemisch wirken, muß sich also in jedem Stadium der Katalyse in Freiheit befinden.“ Inne działania, w których katalizator pośredniczy, autor uważa za „niby-katalizę“ (Pseudokatalysatoren). Twierdzimy stanowczo, że każda kataliza musi się okazać „niby-katalizą“ w takim znaczeniu tego słowa, w jakim użył go autor przytoczony.

Szybkość reakcji zmienia się pod działaniem katalizatora J' tak, jak gdyby stężenie (S_2O_3'') wzrosło o dodatek, którego wielkość zależy od stężenia katalizatora i od stosunku współczynników szybkości dla reakcji (1) i (a); dodatek ten może być bardzo wielki; a ze zwiększeniem pozornego stężenia wzrasta szybkość reakcji.

Inny przykład objaśni bardziej szczegółowo działanie katalizy pośredniczącej: Działanie utleniające wody utlenionej na jon jodowy można mocno przyspieszyć przez dodanie kwasu molibdenowego: obecność cząsteczki gramowej MoO_3 w 31 milionach litrów wody działa jeszcze wyraźniej katalitycznie. Chemizm tego procesu polega w tem, że z wody utlenionej i kwasu molibdenowego powstaje kwas permolibdenowy; kwas permolibdenowy utlenia jon jodowy, dając jon jodowy: jony jodowe i jodowy dają jod wolny. I w tym wypadku wpływ miarodajny na szybkość całego procesu ma współczynnik szybkości tworzenia się kwasu permolibdenowego i stężenie katalizatora, t. j. kwasu molibdenowego.

Większość działań katalitycznych można sprowadzić do działań chemicznych pośrednich. Zazwyczaj przedstawia się wpływ środowiska lub rozpuszczalnika na szybkość reakcji jako odrębny rodzaj działania. Przykładem na takie działanie jest np. wpływ rozpuszczalnika na szybkość łączenia się trójetylaminy z jodkiem etylowym:



Proces ten przebiega w alkoholu etylowym 203 razy, w alkoholu benzylowym ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$) 742 razy prędzej niż w heksanie. Niewątpliwie i te działania sprowadzają się do pośrednich działań wody i związków wodorotlenowych. Wpływ wody na wszelkiego rodzaju reakcje polega niewątpliwie również na pośrednich reakcjach, w których woda bierze czynny udział.

Szczególny wypadek zachodzi wtedy, kiedy ciało reagujące zmienia w pewnych rozpuszczalnikach swój stan cząsteczkowy i staje się skutkiem tego podatniejszym dla danej reakcji. Tak np. wodór rozpuszczony w paladzie zachowuje się jak metal jednoatomowy (H), wodór gazowy natomiast jest dwuatomowy (H_2). Jeśli atomy wodorowe H łatwiej łączą się z tlenem, chlorem i t. p., niż cząsteczki H_2 , które dopiero rozpaść się muszą, to rozpuszczenie w paladzie lub platynie musi działać potężnie katalitycznie na reakcje takie, jak: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$.

Przy klasyfikowaniu reakcji katalitycznych rozróżniamy reakcje, odbywające się w środowisku jednolitem i reakcje w środowisku różnorodnym, czyli wielofazowym. W środowisku jednolitem nie można optycznie lub mechanicznie rozróżnić jednej części przestrzeni od drugiej, stanowi ono jedną fazę; w środowisku różnorodnym mamy różne fazy w różnym stopniu rozpróśnienia. Oczywiście istnieją między środowiskiem różnorodnym, jak zawiesina lub emulzja, a jednolitym roztworem układy pośrednie, jak koloidowe zawiesiny i koloidowe roztwory.

Jeśli reakcja odbywa się w środowisku różnorodnym (np. rozpuszczenie magnezji w wodnym słabym kwasie, zmydlenie tłuszczu w wodnym ługu, trawienie ściętego białka w roztworze pepsyny itp.), wtedy poszczególne fazy środowiska mają różne działanie katalityczne i różne działanie jako środowisko. Jeśli wstrząsać roztwór octanu etylowego w benzolu z rozcieńczonym wodnym kwasem solnym, to ester zmydla się wyłącznie we fazie wodnej; działanie czerni platynowej na wodę utlenioną odbywa się wyłącznie na pograniczu, w warstwie powierzchniowej cząstek platyny; działanie zmydlające nierozpuszczalnej w tłuszczu lipazy na tłuszcz odbywa się tylko na pograniczu cząstek lipazy.

Szybkość reakcji w układach różnorodnych może zależeć albo od szybkości reakcji w fazach poszczególnych, albo od szybkości dyfuzji pomiędzy fazami: zależy to od rodzaju ciał i reakcji, oraz od stopnia rozprószenia układu. Jeśli fazy są doskonale wymieszane, a reakcja odbywa się w jednej z nich z szybkością bardzo wielką, wtedy dla szybkości całego procesu jest miarodajną szybkość dyfuzji między fazami: tak np. przy rozpuszczaniu stałej, sproszkowanej magnezji ($Mg(OH)_2$) w wodnym roztworze kwasu będzwinowego. Reakcja ta odbywa się tylko we fazie wodnej, między jonami Mg^{++} i OH^- , i $C_6H_5COO^-$ oraz H^+ , a przebiega z błyskawiczną szybkością; miarodajną dla całego procesu jest szybkość splukiwania powstałego będzwinianu magnezowego z ziarenek magnezji i szybkość rozpuszczania się magnezji $Mg(OH)_2$. Szybkość tej reakcji można zwiększyć przez intensywne klócenie mieszaniny, a jest ona niemal niezależną od temperatury, podobnie jak szybkość dyfuzji, a inaczej niż szybkość reakcyj chemicznych w układach jednolitych.

Jeśli zaś szybkość reakcji w tej fazie, która jest dla szybkości reakcji korzystniejszą, przebiega względnie powoli, to -- np. we wspomnianym przypadku energicznego wstrząsania roztworu benzolowego estru z wodnym kwasem solnym -- szybkość dyfuzji estru z kropelek benzolowych do kropelek wodnych może być bardzo wielka w porównaniu z szybkością zmydlenia, a wtedy całość procesu odbywa się tak, jak zmydlenie estru w wodnym kwasie solnym. W rozmaitych procesach, gdzie reakcje odbywają się w układach różnorodnych, widzimy rozmaicie wielki wpływ obydwu uważanych czynników: zależnie od stopnia rozprószenia oraz intensywności mechanicznego przemieszania układu; a na ostatni czynnik ma wpływ wyraźny lepkość płynu, względnie mieszaniny płynów.

Układy koloidowe, więc zawiesiny o drobnych cząstkach i roztwory o wielkich cząsteczkach zajmują, jak już wspomniano, stanowisko pośrednie między układami jednolitymi a różnorodnymi. Poświęćmy kilka słów takim katalizatorom, które należą do tej klasy: znany potężny katalizatory mineralne, należące do klasy zawiesin koloidowych, a większość zaczynów organicznych należy do roztworów koloidowych. Między koloidowemi zawiesinami metalów, szczególnie platyny i paladu, a wielu fermentami zachodzą analogie niezmiernie ciekawe: określono je nawet wręcz jako „zaczyny mineralne“, a studia nad nimi miały wielkie historyczne znaczenie.

Zawiesina koloidowa platyny (która się otrzymuje przez rozbrojenie elektryczne pomiędzy elektrodami platynowemi, zanurzonemi pod wodą) rozkłada wodę utlenioną podobnie, jak katalaza, rozpowszechniony w tkankach roślinnych i zwierzęcych ferment. Działanie to jest jeszcze wyraźne w zawiesinach, które zawierają $3 \cdot 10^{-9}$ g platyny na 1 cm^3 roztworu H_2O_2 . Podobnie jak dla działania katalazy istnieje pewne optimum temperatury i stężenia jonów wodorowych, tak i dla katalizatora platynowego; ciekawą jest analogia w działaniu pewnych jadów, czyli paralizatorów katalizy: kwas pruski, siarkowodór, sublimat, jód, tlenek węgla i wiele innych wstrzymuje działanie platyny podobnie jak i fermentu, przyczem platyna jest raczej czulszą. Substancje, które adsorbując się wybitnie na powierzchniach zalepiają je, hamują zarówno katalizatory i fermenty.

Działanie katalizatorów stałych, wpływających podobnie jak platyna-nikiel, palad na takie reakcje chemiczne, które odbywają się na ich powierzchni, wyobrażamy sobie wedle tych samych zasad, które wyluszczyliśmy dla układów jednolitych; w powierzchniach odbywają się pośrednie reakcje chemiczne, zmiany stanu cząsteczkowego, a ponadto, jak przypuszczają uczeni, począwszy od wielkiego Faradaya, zagęszczenie ciał reagujących

w powierzchni katalizatora, które również wpływa na przyspieszenie reakcji. Niedawno wykazano, że cystyna spala się w roztworze wodnym na węglu zwierzęcym zupełnie, dając CO_2 , H_2O i $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{SO}_4$.

Szczególony rodzaj przebiegu procesów katalitycznych przedstawiają t. zw. zjawiska autokatalityczne. Weźmy np. hydrolizę octanu etylowego przez wodę czystą:

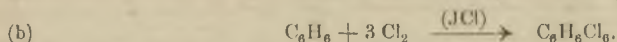
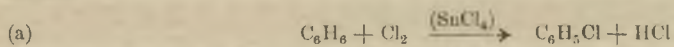


W miarę przebiegania reakcji powstaje coraz więcej kwasu octowego i jonów wodorowych, które są katalizatorami zmydlenia. A zatem stężenie katalizatora wzrasta z rozkładem estru, współczynnik szybkości reakcji zwiększa się w miarę, jak reakcja dobiega do końca. W doświadczeniach, podanych przez Baylissa, współczynnik szybkości zmydlenia wynosi dla octanu metylowego z początku: $49 \cdot 10^{-7}$; po 42 dniach $1498 \cdot 10^{-7}$.

Współczynnik szybkości wzrasta wprawdzie w miarę, jak reakcja autokatalityczna postępuje, ale zarazem powstaje coraz większe stężenie przetworów reakcji, a te wstrzymują reakcję wedle prawa działania mas. Stąd przebieg reakcji autokatalitycznej ma kształt podobny do znaku f , jeżeli obrąć jako odcięte czas, jako rzędne ilości substancji reagującej, przetworzone w jednostce czasu.

W dolnej części krzywej przeważa wpływ wzrastającego stężenia katalizatora i wzrastającego współczynnika szybkości reakcji, w górnej przeważa wstrzymujący wpływ rosnącego stężenia przetworów.

Działanie katalizatorów na reakcje chemiczne jest swoiste w stopniu wyższym lub niższym. Jony wodorowe są katalizatorem bardzo ogólnym, rozszczepiają estry, acetały, glukozydy, amidy kwasowe i wiele innych; nie katalizują zmydlenia estrów kwasów sulfonowych $\text{R} \cdot \text{SO}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, rozkładają natomiast z łatwością estry kwasów karbonowych $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$. Bardzo pouczającym jest przykład następujący: działając chlorem na benzol w obecności czwórchlorku cynowego, otrzymuje się przez zastąpienie wodoru jednoclorobenzol; chlorując natomiast w obecności chloroiodu, otrzymuje się głównie sześciochlorocykloheksan, więc przetwór, powstały przez przyłączenie chloru:

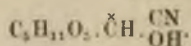


Każdy z katalizatorów sprowadza zatem reakcję między temi samymi ciałami na tory odmienne i daje inne przetwory. „Podobnie otrzymujemy z glukozy przez działanie fermentu drożdżowego alkohol, aldehyd i glicerynę; kwas mlekowy przez działanie fermentów jednych rodzajów bakterji, pod działaniem innych kwas masłowy, fermenta pewnych pleśni dają kwas cytrynowy.” Zrozumienie tych spraw jest niezmiernie ważne ze względu na chemję fizjologiczną.

Szczególnem i również ważnem ze względu na chemję fizjologiczną jest działanie katalizatorów optycznie czynnych na ciała optycznie czynne i otrzymywanie ciał optycznie czynnych przez działanie katalizatorów czynnych na nieczynne mieszaniny ciał niesymetrycznych.

Takie ciała, które zawierają węgiel niesymetryczny, występują w ustrojach zwierzęcych i roślinnych, niemal wyłącznie w jednej z odmian optycznie czynnych; przyroda organiczna jest niesymetryczną. Przystawanie węgla przetwarza CO_2 i H_2O odrazu w związek wysoce złożony, ale złożony w ściśle określonym porządku z niesymetrycznych układów. Nowe układy niesymetryczne (w jednej odmianie) można otrzymać tylko przy pomocy gotowych układów optycznie czynnych. „Jeśli wyjść ze substancji optycznie czynnej, to osiąga się poniekąd odrazu cel

(otrzymanie jednego z optycznych antypodów), gdyż w nowowprowadzonej asymetrii przeważa zawsze jeden z antypodów. Manozę daje z cyjanowodorem głównie jeden nityl



Jeśli wyjść ze związku nieczynnego, to można się spodziewać czegoś podobnego, jeśli się z nim złączy, choćby przemijająco, ugrupowanie niesymetryczne“ (Van t' Hoff).

Takie reakcje urzeczywistnili Bredig i Fajaus. Kwas kamforowy rozkłada się na kamforę i CO_2 :

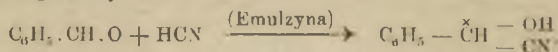


jeśli do roztworu np. w nitrobenzolu lub acetofenonie dodać zasady organicznej, np. aniliny lub chinoliny. W mieszaninie kwasu lewego i prawego obydwie składniki rozkładają się z równą szybkością, jeśli działa na nie zasada nieczynna; ale jeśli obrac zasadę optycznie czynną, więc nikotyne, chininę lub chinidynę, wtedy (np. pod działaniem nikotyne) kwas prawy rozpada się szybciej niż lewy i po jakimś czasie pozostaje nadmiar kwasu lewoskrętnego. Stosując kwas bromokamforowy, otrzymano zarówno optycznie czynną, nowopowstałą bromokamforę, jak i kwas optycznie czynny, pozostały w nadmiarze:



Wyobrażamy sobie, że optycznie czynna zasada łączy się najpierw z kwasem lewym i prawym, a że związek kwasu prawego z nikotyne rozkłada się z większą szybkością na kamforę, CO_2 i nikotyne, niż związek kwasu lewego.

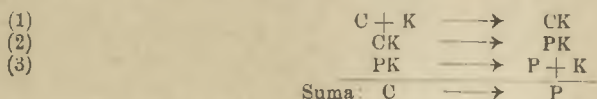
Działanie niesymetryczno-rozkładowe katalizatorów optycznie czynnych sprowadza się zatem do różnic w szybkości rozkładu związków z katalizatorem, które dla ciała prawego i lewego są chemicznie odmiennymi związkami, a już nie ciałami symetrycznymi względem siebie. Będziemy podobnie tłumaczyć obszerną dziedzinę działania fermentów, aktywujących optycznie. Katalizatory optycznie czynne zachowują się w działaniach syntetycznych jak w działaniu rozkładowym. Z aldehydu będzwinowego otrzymuje się pod działaniem emulzyny optycznie czynny, prawoskrętny cyjanek migdałowy:



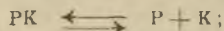
Podobnie działają alkaloidy optycznie czynne, jeśli zastąpić przez nie emulzynę.

Na zakończenie podamy teorię ogólniejszą reakcyj pośrednich, z której wywiędziemy zarówno pewne odstępstwa od reguł katalizy, jak i bardziej od tych reguł odbiegające, a ważne dla biologii reakcje sprzężone.

Ciało C zamienia się pod działaniem katalizatora K na przetwór P. Przyjmujemy następujące reakcje pośrednie:

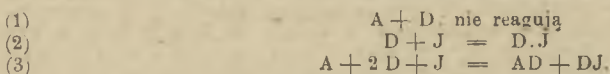


Mamy tu idealny przebieg katalizy. Ale mogą zajść wypadki następujące. w reakcji (2) powstaje przez rozkład związku pośredniego nie tylko ciało pośrednie PK, lecz pozostają zarazem w ilości mniejszej lub większej ciała P, K_1, P_2, K_2 i t. d., które nie rozpadają się już w sensie reakcji (3); albo też reakcja (3) nie przebiega jak reakcja zupełna, lecz w rodzaju reakcji odwracalnej:



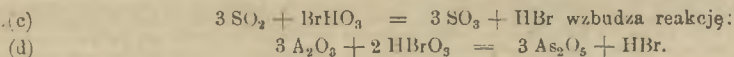
i wskutek tego część katalizatora pozostanie w związku z przetworem ostatecznym, zależnie od stężenia tego przetworu. W takich wypadkach część katalizatora nie wróci do obiegu; jest to zjawisko bardzo powszechne i nie pozostaje zupełnie w sprzeczności z pojęciem katalizy.

Następujący schemat objaśni pojęcie reakcyj sprzężonych. Mamy trzy ciała A, D, J, które pozostają między sobą w następujących stosunkach:



A zatem ciała A i D reagują ze sobą i dają związek AD tylko wtedy, jeżeli równocześnie i w tym samym roztworze lub przestrzeni gazowej odbędzie się reakcja między jednym z nich, a pewnym innym ciałem. Reakcje $A + D = AD$ i $D + J = DJ$ nazywamy reakcjami sprzężonymi; reakcja (2) wzbudza czyli indukuje reakcję $A + D = AD$, która bez niej nie nastąpi; a bardzo często reakcja wzbudzona odbywa się kosztem energii, wyzwolonej przez reakcję wzbudzającą. Rolę ciał czynnych (wedle powyższego schematu) określa się następująco: ciało A nazywa się akceptorem, ciało D, w którym powinowactwo do A wzbudza się przez reakcję z ciałem J, czyli induktorem, nazywa się aktorem.

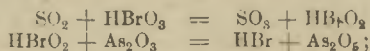
Podamy przykład reakcji sprzężonej: wodny roztwór arseniku As_2O_3 nie reaguje z kwasem bromowym $HBrO_3$. Jeśli jednak dodać kwasu siarkawego SO_2 , wtedy kwas bromowy utleni kwas siarkawy na siarkowy, a jednocześnie arsenik na kwas arsenowy As_2O_5 . Reakcja



Otóż można sobie wyobrazić sprzężenie tych reakcyj tak, że w reakcji między SO_2 (induktorem) i $HBrO_3$ (aktorem) powstaje pośrednio (niecznany w stanie czystym) kwas $HBrO_2$:



i że ten kwas, który musi być podług analogji kwasu $HClO_2$ środkiem utleniającym potężnym, utlenia arsenik:



jednocześnie mogą się odbyć reakcje



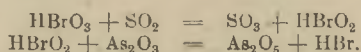
W ten sposób reakcja wzbudzona jest sprzężona z reakcją wzbudzającą przez przetwóór pośredni, powstający z aktoru i induktoru jako przetwóór pośredni reakcji wzbudzającej, a działający zarówno na akceptor jak na induktor.

*A = akceptor
J = induktor
J = induktor*

Można sobie jednak także wyobrazić, że induktor SO_3 katalizuje reakcję między As_2O_3 a HBrO_3 , przyczem katalizator zużywa się w ubocznej reakcji z kwasem bromowym.

Reakcje sprzężone są naogół mało zbadane, i w przykładach najlepiej nawet znanych trudno nieraz określić bliżej mechanizm. Można sobie wyobrazić, że skutkiem reakcji aktoru z induktorem powstaje pośrednio ciało o większem do akceptora powinowactwie, albo też, że induktor działa jako katalizator, który jednakowoż zużywa się w reakcji ubocznej z aktorem.

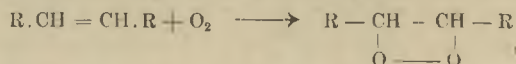
Rozstrzygnąć między obydwoma alternatywami można w drodze następującej: oznacza się ilościowo, wiele tlenu (pochodzącego z aktoru, więc z kwasu bromowego) dostało się induktorowi, a wiele akceptorowi; stosunek obydwu ilości nazywa się współczynnikiem indukcji. W uważanym przypadku współczynnik indukcji wynosi $\frac{1}{2}$; zatem jeden atom tlenu połączył się z kwasem siarkawym, dwa atomy z arsenawym. Taka interpretacja jest zupełnie zgodna z równaniem:



Na podstawie przypuszczenia katalizy przez SO_2 , połączonej z utlenieniem ubocznem SO_2 na SO_3 trudno wytlumaczyć tak prosty stechiometryczny stosunek w rozdziale tlenu między induktor a akceptor.

Szczególne znaczenie ma grupa reakcyj indukowanych (sprzężonych), umożliwiających utlenienie substancyj takich, które same nie reagują z tlenem wolnym. Ciała, które utleniają się w tlenie atmosferycznym i w temperaturze niskiej (jak fosfor, olejki terpentynowe, wiele metalów i niższych tlenków metalowych, tłuszcze nienasycone, jak olej lniany, aldehydy) wzbudzają utlenienia innych ciał, które same przez się są wobec tlenu obojętne. Arsenin sodowy jest obojętny na tlen atmosferyczny, ale utlenia się łatwo, jeśli w tym samym roztworze znajduje się dwusiarczyn sodowy; dwusiarczyn zamienia się wtedy na dwusiarczan, a zarazem arsenin na arsenian. Podobnie utlenia się indygo, jodowodór, amoniak w obecności tlenu i olejku terpentynowego, aldehydu będzwinowego, paladowodoru. We większości wypadków ciało samoutleniające się oddaje tyleż tlenu ciału obojętnemu, którego utlenienie wzbudza, wiele samo dla siebie zatrzymuje.

Zjawisko to wytłumaczono w sposób następujący: Z tlenu powstaje przy spaleniach wszelkiego rodzaju najpierw woda utleniona, lub pochodne wody utlenionej, nadtlenki: pierwszym krokiem w rozbiciu cząsteczki $\text{O} = \text{O}$ jest rozwiązanie jednego z wiązań pomiędzy atomami tlenowymi, utworzenie ciała typu $\text{O} - \text{O}$. Nawet jeśli płomień wodorowy skierować na płytę lodu i w ten sposób zamrozić pośrednie przetwory spalania, to w wodzie ściekającej znajdzie się obficie H_2O_2 . Podobnie ma się rzecz w spalaniach powolnych czyli w samoutlenianiu się ciał w temperaturach niskich. Z początku powstają nadtlenki; ciała o wiązaniach podwójnych tworzą związki, jak



z których odszczepia się albo $\frac{1}{2} \text{O}_2$ na korzyść akceptora, albo też woda utleniona



Utworzenie wody utlenionej wykazano np. przy działaniu tlenu na ołów, zanurzony w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Jeśli ciało samoutleniające się, działające jako induktor, jest zmieszane z innym ciałem, akceptorem, który sam nie utlenia się w tlenie atmosferycznym, wtedy utworzony przez akceptor [tlen (O_2)] z induktorem przetwórcy pośredni może utlenić akceptor: może się to stać bezpośrednio,



albo też za pośrednictwem wody utlenionej:



Jeśli takie procesa odbywają się (przy współdziałaniu właściwych katalizatorów) dość szybko, to może właśnie tyle tlenu przypaść na utleniony akceptor, co na samoutleniający się induktor. Tak się ma rzecz z utlenieniem arsenu w obecności utleniającego się siarczynu.

Zanim przejdziemy do opisu właściwych katalizatorów ustrojowych, ich działania i warunków tego działania, przedstawimy krótki zarys procesów syntetyzujących, nie fizjologicznych, lecz technicznych, które rozwinęły się w latach ostatnich; procesy te, posługując się głównie metodami katalitycznymi, posunęły potężnie naprzód zdobycie podstawowych materiałów wytwórczości chemicznej; mówię o postępach, które do pewnego stopnia uniezależniają nas od wytwórczości roślinnej. Słowa jednego z największych mistrzów chemii organicznej, R. Willstättera (1919), charakteryzują nowy okres syntezy chemicznej: „Staramy się zbliżyć w metodach do warunków komórki żywej. Środki nasze dotąd grube, odpowiadają raczej siłom świata nieorganicznego niż świata organicznego. W następnych dziesięcioleciach czekają nas wielkie zadania: musimy naśladować roślinę, działać w temperaturach niskich, środowiskach wodnych, przy pomocy środków łagodnych, czynnych ugrupowań atomów i subtelných, swoistých katalizatorów.“

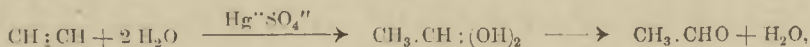
Zacniemy od syntezy amoniaku Habera i Rossignola, która zamienia azot i wodór w amoniak, działając przy pomocy katalizatora uranowego lub żelazowego w temperaturze 400° i pod ciśnieniem 200 atm. Jedna jedyna fabryka może tą drogą wytworzyć 300.000 ton amoniaku miesięcznie.

Amoniak utlenia się w tlenie atmosferycznym i przy pomocy katalizatora platynowego lub dwutlenku żelazowego (zanieczyszczonego miedzią), dając kwas azotowy i azotawy, których sole stanowią intensywny nawóz zbożowy.

Synteza techniczna mocznika z CO_2 i NH_3 , również przy pomocy katalizy, wprowadza sztuczne nawożenia azotowe w nową fazę.

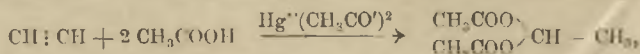
W ostatnich latach rozwiązano zagadnienie technicznej syntezy takich związków, których wytwarzanie było dotychczas wyłącznie rzeczą rolnictwa, hodowli roślin i związanych z nią przemysłów: mam na myśli alkohol i wszystko, co z niego wytwarzano: kwas octowy, wszelkie jego pochodne, wreszcie sztuczny kauczuk. Dziś wszystko to można wyrobić i wyrabia się*) z acetylenu $CH \equiv CH$, przy pomocy szeregu metod katalitycznych.

Z acetylenu i wody otrzymuje się mianowicie pod działaniem katalitycznym siarczannu rtęciowego aldehyd octowy:

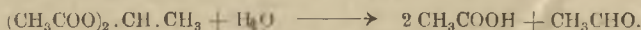


*) Fabryka Lonza (w Szwajcaryi).

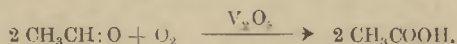
albo też pod działaniem kwasu octowego i rtęci dwuocian aldehydowy:



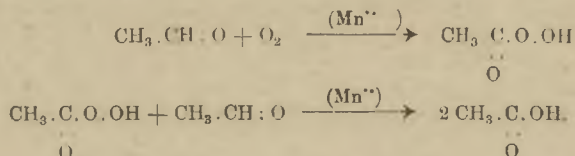
a przez zmydlenie tegoż aldehyd octowy:



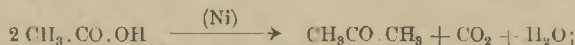
Z aldehydu octowego otrzymuje się przez utlenienie tlenem powietrznym a przy pomocy katalizatora uranowego lub wanadynowego kwas octowy:



Podobnie przez działanie tlenu i soli manganowych: przytem powstaje najpierw nadtlenek octowy, utleniający drugą cząsteczkę aldehydową.

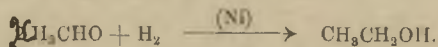


Z kwasu octowego otrzymuje się pod działaniem katalizatora niklowego aceton:

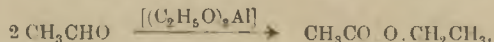


z acetonu wychodzi (między innymi) synteza sztucznego kauczuku.

Przez redukcję zapomocą wodoru i katalizatora niklowego otrzymuje się z aldehydu octowego alkohol etylowy:



Albo też pod działaniem katalitycznym etylanu glinowego zamienia się aldehyd w ester octowy:



Z estru octowego wychodzą liczne syntezy, w których pośredniczy ester dwuocowy; między innymi synteza antypiryny.

Z aldehydu i amoniaku można wreszcie przeprowadzić syntezę białka przy pomocy drożdży, które rosną na takiej sztucznej, syntetycznej, pożywe.

Tych kilka przykładów wystarczy, ażeby dać obraz zakresu, w jakim stosuje się reakcje katalityczne w celu naśladowania procesów syntetycznych roślinnych i współzawodnictwa z nimi. Przejdziemy do rozpatrzenia środków dotąd niezrównanych, którymi posługują się rośliny i zwierzęta.

D. Zaczyny.

Pojęcie fermentu, enzymu czyli zaczynu obejmuje szczególne przetwory substancji żywej, działające jako intensywne katalizatory swoiście na przemiany mniejszych lub większych grup substancji; bądźto na substancje, które biorą udział w przemianie materji ustrojowej, bądź też substancje pokrewne lub podobne. Swoistość fermentu polega w działaniu na pewne ugrupowania atomów, w których wywołuje ściśle określone zmiany.

Zaznaczamy zgóry, że żadnego zaczynu nie zdołano dotąd otrzymać w stanie czystym, t. j. jako ciało o sprawdzianach indywidualności i czystości chemicznej: znamy tylko płyny albo mieszaniny ciał stałych, wywierające swoiste działania katalityczne, a te działania przypisujemy zawartym w nich zaczynom. Objasnienie pojęcia zaczynu rozwinie my na tle historycznem i objaśnimy, jak się to pojęcie kształtowało.

Pojęcie fermentacji jest odwiecznem, najstarszem pojęciem chemicznem: spotyka się je w najdawniejszych traktatach chemicznych. Samorzutna — napozór — przemiana słodkiego soku winnego w podniecające i upajające wino i głęboka przemiana, jaka zachodzi w wielkiej masie*) ciasta chlebowego za dodaniem odrobiny ciasta kwaśnego, były powszednim materiałem chemicznym, na którym kształtowały się pojęcia chemiczne w epoce najdawniejszej alchemii.

W późniejszych czasach pojęcia o fermentacjach odzwierciedlały wiernie stan pojęć chemicznych, wpływając zarazem na kształtowanie się tych pojęć.

Była już mowa o tem, że badania Cagniard-Latoura, Schwanna i Künzlinga wykazały pod koniec lat trzydziestych XIX wieku, że proces fermentacji alkoholowej polega na czynności życiowej żywych komórek drożdżowych; nauka ta, zakrzyczana początkowo przez chemików (Liebiga, Berzeliusza), zatriumfowała później dzięki pracom wielkiego Pasteura, który udowodnił z bezwzględną ścisłością, że fermentacja alkoholowa, podobnie jak pokrewne procesa fermentacyjne, nie jest niczem innym, jak przemianą materji drobnoustrojów. A zatem to, co określano jako ferment, okazało się żywym ustrojem.

W owym czasie znano jednak także czynniki, które wywołują przemiany chemiczne, aczkolwiek zachowują się zupełnie inaczej niż drożdże i sprawdzianów życia zupełnie nie przedstawiają. Znano emulzyne, „białkową“ substancję, zawartą w migdałach gorzkich, a rozkładającą amygdalinę (Robiquet 1830); znano pepsynę (Schwann 1836), działanie soku tizustkowego na białko (Corvisart 1857); znano wyosobnioną ze słoju i oczyszczoną djastazę (Payen i Persoz 1833). Z początku „rozróżniano fermenty żywe, „zorganizowane“, „uksztaltowane“ od fermentów „rozpuszczalnych“, „nieuksztaltowanych“, „niezorganizowanych“. Pierwsze nazwy obejmowały żywe drobnoustroje, drugie takie czynniki, które jako wytwory ustrojów żywych działają podobnie, jak fermenta żywe.

Genjalny dyletant M. Traube wyjaśnił w roku 1858 stosunek między jedną a drugą grupą „fermentów“. Traube wyraził jasno pogląd, że wszelkie fermentacje, wywoływane przez żywe ustroje, są w rzeczywistości dziełem fermentów, określonych ciał chemicznych, które powstają w komórkach i w nich działają. Ta teoria zyskała fundament doświadczalny dopiero w r. 1897, kiedy E. Buchner wycisnął z drożdży sok, który rozkłada cukier na alkohol i CO₂ zupełnie, jak żywe drożdże. Ale teoria Traubego o stosunku fermentów niezorganizowanych do czynnej komórki fermentu zorganizowanego, poparta przez odkrycie inwertazy w drożdżach (Berthelot 1866) i przez powagę Berthelota, Claude Bernarda, Hoppe-Seylera i Schönbeina, którzy się bez zastrzeżeń za nią opowiedzieli, zyskała już wcześniej na znaczeniu: była nawet przez niektórych wybitnych uczonych (Hoppe-Seyler) uważana za zrozumiałą sama przez się.

*) Słowo masa pochodzi od egipsko-greckiego słowa *masa*, oznaczającego ciasto chlebowe; słowo to zachowało się w pierwotnem znaczeniu po dziś dzień w hebrejskiem, gdzie oznacza niekiszzone chleby paschalne.

Kühne wprowadził i uzasadnił w roku 1878 nową nazwę dla „fermentów niezorganizowanych“. Ponieważ uważano z jednej strony, że ciała takich, jak pepsyna lub djastaza nie można nazywać fermentami, skoro już udzielono taką nazwę komórkom drożdżowym i innym ustrojom; ponieważ z drugiej strony twierdzono, że nie można nazywać komórek drożdżowych fermentem, gdyż w takim razie możnaby nazywać fermentem nawet cały ustrój ludzki (Hoppe-Seyler); przeto Kühne zaproponował, ażeby nazwać niektóre ciała znane już lepiej, a określane dotąd jako „fermenta nieukształtowane“ przez nową nazwę **enzymów**. Słowo to pochodzi z greckiego — ἐνζύμη, t. zn. „w drożdżach“ — i odnosi się w ścisłym słowa znaczeniu do znanej podówczas inwertazy drożdżowej, t. j. ciała rozkładającego cukier trzcinowy: uogólnienie pojęcia enzymów miało wyraźnie zaznaczyć, że złożone ustroje, z których otrzymuje się pepsynę, trypsynę i w. i., nie są bynajmniej zasadniczo różne od ustrojów jednokomórkowych.

Pojęcie enzymów przyjęło się w tem znaczeniu ogólnie, a słowo ferment stało się później zupełnym jego synonimem; z rozwojem mikrobiologii przestano bowiem używać słowa „ferment“ dla określenia masy drobnoustrojów. Dziś używa się powszechnie słów „enzym“ i „ferment“ jako zupełnie równouprawnionych, a polskie słowo „zaczyn“, pochodzące od „zaczynu chlebowego“ (t. j. mieszaniny hodowli drożdży oraz laseczników kwasu mlecznego), otrzymało znaczenie ogólne, zmodyfikowane podobnie, jak dawne pojęcie fermentu, i stosuje się równoznacznie z temże. Będziemy się też przeważnie posługiwać tą nazwą.

Substancje, których reakcja ulega katalitycznemu przyspieszeniu w obecności zaczynu, nazywamy podłożem fermentacji czyli zymolitami. Proponowano bardzo wiele terminologii zaczynów, o żadnej nie można jednak powiedzieć, że się ogólnie przyjęła. Zwykle stosuje się zasadę, wprowadzoną przez Duclaux a mianowicie urabia się nazwę fermentu, dodając do źródłosłowa podłoża zakończenie „aza“: tak np. zaczyn, działający na maltozę, nazywa się maltazą. Nie przyjęły się nazwy złożone, zawierające zarówno źródłosłów ciała rozłożonego jak i przetworu; podobnie nie przyjęła się i próba końcówki „eza“, odróżniającej zaczyny syntetyzujące od rozkładających. Obok nazw podanej tu racjonalnej terminologii, które nadaje się przeważnie zaczynom nowo odkrytym, stosuje się ogólnie nazwy dawniejsze, jak pepsyna, papajotylna, emulzylna, trypsyna, djastaza, ptjalina, erepsyna i t. p. Grupy podobnie działających zaczynów obejmuje się przez nazwy, zaznaczające rodzaj działania: więc mówi się o wielkiej grupie zaczynów hydrolizujących jako o hydrolazach, do których należą rozszczepiające tłuszcze, lipazy, karbohidrazy, działające na węglowodany, proteazy, rozkładające białka; poszczególne oksydazy, czyli zaczyny utleniające, określa się jako oksydazę alkoholową, ksantynową, kwasu moczowego i t. d., albo też jako tyrozynazę, fenolazę, urykazę i t. p. Za szczęśliwy pomysł uważam tworzenie słów, jak zaczyn proteoklastyczny (od κλάζω rozbijam), lipoklastyczny, sacharoklastyczny, oznaczające zaczyny rozszczepiające białka, tłuszcze, wielocukry.

Powróćmy do fermentów: określamy je jako katalizatory intensywne a swoiste. Podporządkowanie zaczynów pod pojęcie katalizatorów opiera się na stwierdzeniu w niektórych fermentacjach przyspieszenia reakcji, odbywającej się bez zaczynu bardzo powoli; t. np. dla działania inwertazy na cukier trzcinowy, maltazy na słodowy, pepsyny na białko, lipazy na estry tłuszczowe; obecność zaczynu przyspiesza reakcje, które odbywają się bez fermentu bardzo powoli w temperaturach zwykłych, ale z dostrzegalną szybkością w temperaturach wyższych; działanie fermentu odpowiada tu działaniu jonów wodorowych, jest jednak, o ile

wogóle występuje, bez porównania intensywniejsze, jeśli porównać działania obydwu czynników w temperaturach niskich i uwzględnić stężenie cząsteczkowe. Swoistość działania zaczynów jest mniejsza lub większa, zawsze jednak bardzo ciasna w porównaniu z zakresem działania katalizatorów mineralnych, np. jonów H. Lipazy działają na estry kwasów tłuszczowych z alkoholami, ale na żadne inne substancje; maltaza na większość α -glukozydów, emulzyna na większość β -glukozydów; invertaza jedynie tylko na cukier trzcinowy, laktaza na mleczny, pepsyna rozkłada nieokreślone dotąd wiązanie w białku kwaśnym, trypsyna większość wiązań peptydowych, działając w płynie zasadowym; erepsyna wszelkie wiązania peptydowe w płynie obojętnym; wszystkie dotąd wymienione reakcje mogą się odbyć pod wpływem katalitycznym jonów H⁺, arginaza rozkłada wyłącznie argininę, dając mocznik i ornitynę; utlenienie każdej z zasad purynowych rodzimych odbywa się pod działaniem swoistego zaczynu.

Intensywność i swoistość wyróżnia działanie zaczynów ustrojowych z pośród ogółu katalizatorów; inną grupę własności wyróżniających stanowią własności fizyczne i chemiczne enzymów. Enzymy są — bez wyjątku — ciałami bardzo złożonymi; mają wielką masę, cząsteczkową; dlatego tworzą roztwory wyłącznie koloidowe, nie przechodzą przez szczelne błony*) i dają się drogą dializy oczyścić ze soli; podobnie jak białka ulegają w temperaturach wyższych zmianom, najczęściej nieodwracalnym: zmiana taka objawia się w osłabieniu lub zupełnej utracie własności katalitycznych. Zabicie zaczynu, t. j. zniszczenie zdolności katalitycznych przez ogrzanie do pewnej temperatury, jest sprawdzianem obecności enzymu w danej mieszaninie: jeśli np. płyn rozkłada białko, a po zagotowaniu straci tę własność, to działanie polegało na obecności fermentu, a nie kwasu lub zasady.

Fermenty adsorbują**) się łatwo, tracąc swoją zdolność w jednych przypadkach, nie tracąc jej w innych***). Adsorbowana na wodorotlenku żelazowym invertaza rozkłada cukier trzcinowy tak samo jak rozpuszczona, jeśli tylko zawiesinę energicznie zakłócać.

Fermenty osadzają się skutkiem łatwego adsorbowania wydatnie na wszelkich osadach białkowych, powstających we wspólnych roztworach; stąd utożsamiano je lub zaliczono szczególnie do t. zw. nukleoproteidów †), t. j. osadów białkowonukleinowych, w których się adsorbowały.

Wielkie cząsteczki zaczynów adsorbują łatwo takie ciała, które gromadzą się w powierzchniach; stąd takie ciała (narkotyki) wstrzymują działanie fermentów w mocniejszym lub słabszym stopniu; zahamowanie takie jest odwracalne, t. zn. ustaje po wymyciu, wzgl. wydjalizowaniu narkotyku.

Działanie fermentu można zawsze odróżnić od czynności komórek żywych dzięki temu, że jady komórkowe, antyseptyka i narkotyki, które zabijają zupełnie lub wstrzymują życie i jego objawy chemiczne, działają w stopniu o wiele słabszym na fermenta. Ażeby wstrzymać zupełnie wzrost drobnoustrojów w płynie lub masie, w której badamy działanie fermentów, dodaje się substancyj odkażających: fermenty

*) W przepuszczalności różnych błon dla różnych zaczynów zachodzą jednak wielkie różnice.

**) W związku z adsorpcją zaczynów w powierzchniach pozostaje zjawisko niszczenia ich zdolności katalitycznych przez energiczne i długotrwałe wstrząsanie roztworu.

***) I pod tym względem zaczyny różnią się między sobą; jedne adsorbują się jak koloidy zasadowe, inne jak kwaśne, inne jak amfolyty, zależnie od (H⁺) środowiska i charakteru kwaśnego lub zasadowego ciała adsorbującego; inne jak ciała obniżające napięcie i adsorbujące się wedle zasady Gibbsa.

†) Por. str. 358.

działają wtedy z nieznacznem tylko osłabieniem, natomiast substancja żywa ginie. Zazwyczaj stosuje się jako środek przeciwnilny toluol albo tymol, a także fluorek sodowy.

Zaczyny są przeważnie rozpuszczalne w wodzie i w rozcieńczonych roztworach słonych, pozatem w glicerynie; roztwory glicerynowe enzymów przechowują się często lepiej, niż wodne. Zaczyny, działające na tłuszcze (lipazy), nie rozpuszczają się w wodzie.

Na tych własnościach oparto metody, służące do otrzymywania mocnych preparatów zaczynowych i uwalniania ich od rozmaitych zanieczyszczeń. Zadanie to jest stosunkowo proste, jeżeli się poszukuje danego zaczynu w wydzielinach, których celem jest właśnie działanie chemiczne tego zaczynu; wydzielina zawiera wtedy zazwyczaj bardzo stężony roztwór zaczynu, wyposażony pozatem we wszelkie czynniki pomocnicze, które później poznamy. Można w takim wypadku oczyścić zaczyn przez djalizę, przez usunięcie nadmiaru białka; zagęścić roztwór przez odparowanie w próżni i w niskiej temperaturze; strącić przez alkohol lub aceton, albo osadzić jako adsorbowany na osadzie, np. na fosforanie uranilowym, albo osadzie cholesterynowym, który się rozpuści w eterze. Jeśli chodzi o otrzymanie zaczynu z gruczołu, który go dla działania zewnętrznego wydziela, wtedy wyciąga się rozdrobnioną tkankę zapomocą wody, lepiej zapomocą mieszaniny wody z przeważającą gliceryną, gdyż takie roztwory, wyciągając zaczyn, pozostawiają większą część białka. Z takich roztworów izoluje się zaczyny w sposób podobny, jak podany powyżej. Wielkie znaczenie ma przytem w wielu wypadkach sposób przygotowania tkanki przed wyciąganiem. Jako idealny sposób należy uważać sposób Kossela: narząd świeżo wydobyty z ustroju, zamrożony w śniegu kwasu węglowego, rozdrabnia się na drobny, syplki śnieg zapomocą bardzo szybko krążącego noża, pod który śruba mikrotomu podsuwa ściętą mrozem masę; śnieg osusza się w próżni i w temperaturze poniżej 0° nad absorbującym wodę kwasem siarczanym; w ten sposób śnieg tkankowy zamieni się bez odtajania, w niskiej temperaturze, na suchy, bezwodny proszek, który można poddać wyciąganiu.

O wiele trudniej wyosobnić takie zaczyny, które działają wewnątrz komórek. Dotąd udało się to w nielicznych wypadkach, a otrzymane zaczyny są bardzo osłabione lub rozcieńczone w stosunku do swej dzielności w komórce. W wielu wypadkach dowiadujemy się o istnieniu danego zaczynu w komórce dopiero i wyłączenie na podstawie autolizy; stwierdzamy przemiany chemiczne, zachodzące pośmiertnie w tkankach lub komórkach, a przypisujemy te zmiany działaniu zaczynów, które niekiedy można wydobyć nawet z rozłożonej miazgi. Autoliza musi być jałowa, więc odbywać się w warunkach bezgnilnych, albo też w obecności środka przeciwnilnego, np. toluolu. Jeśli np. kawał wątroby rozdrobnić, przetrząść z toluolem i włożyć do cieplarki w 40° , to rychło stwierdzimy wskutek działania zaczynów tego narządu rozkład glikogenu na cukier, białka na peptony, peptydy i aminokwasy, tłuszczy na kwasy tłuszczowe.

Inna metoda polega na nagłem zabiciu komórek, rozluźnieniu otoczek substancji żywej i osadzeniu (przez odwodnienie) zarazem białek i zaczynów. Działając na drożdże acetonem, otrzymuje się (Buchner) preparat martwy, suchy, trwały, a fermentujący dzielnie cukier (t. zw. zyminę).

Wspomniałem już o doniosłej metodzie Buchnera, zapomocą której udało się otrzymać z drożdży sok wolny od komórek, ale działający jak żywe drożdże na fermentacje alkoholowe. Drożdże rozciera się energicznie z piaskiem, miesza z ziemią krzemionkową i wyciska pod ciśnieniem kilkuset atmosfer:

sok otrzymany (zymaza) fermentuje cukier. Bardzo intensywnie działające „soki namokowe“ (Lebiediew) otrzymuje się przez macerowanie wodą preparatu acetonowego drożdży (zyminy) i odsączenie. Przy izolowaniu zaczynów z tkanek zwierzęcych posługujemy się sposobem Wiechowskiego: miążgę z narządów suszy się w niskiej temperaturze szybkim prądem suchego powietrza, i w cienkich warstwach; otrzymaną masę rozciera się z toluolem i sący, potem suszy się ponownie: pozostały suchy proszek oczyszcza się ewentualnie zapomocą alkoholu lub acetonu. Sposób przygotowania narządów, podany przez Kossela, skombinowany z dalszem traktowaniem osuszonego materiału podług Wiechowskiego, daje dzięki stosowaniu niskich temperatur i odwodnienia najwięcej gwarancji, że fermenta i ciała białkowe komórkowe nie są uszkodzone.

Czy się otrzymało zaczyny jako roztwór wodny lub glicerynowy lub jako osad, w każdym razie brak dotąd sprawdzianów indywidualności chemicznej, dowodów, że działanie chemiczne jest związane z indywidualnymi własnościami chemicznymi; stąd niepodobna nawet zaliczyć zaczynów do określonej grupy chemicznej. Powtarzam, że znamy tylko działanie zaczynów i że tylko podług tych działań, ich rodzaju i mocy sądzimy o obecności i mocy danych fermentów.

Działanie fermentów stwierdza się i oznacza zapomocą metod analitycznych jakościowych i ilościowych; każde zagadnienie sprowadza się do wykazania, że dana substancja znikła, a jej przetwór się pojawił za dodaniem danego zaczynu we właściwych warunkach (roztworu, temperatury, kwasoty i t. d.) i w zupełnej jałowości. Ważną próbę stanowi zawsze kontrola, przeprowadzona z tym samym zaczynem zobojętnionym, t. j. pozbawionym przez ogrzanie własności czynnych.

Sprawa indywidualności fermentu sprowadza się narazie tylko do zagadnienia, czy dany rodzaj działania katalitycznego występuje zawsze w związku z podobnymi własnościami fizycznymi (t. j. optymalną kwasotą i temperaturą, temperaturą zabójczą, kierunkiem kataforezy, zdolności adsorbowania się); czy w wypadkach, kiedy sok trawienny lub inny zaczyn ma kilka różnych działań, te działania są zawsze z sobą związane w tymże samym materiale, czy też nie. Takie kwestje istnieją w odniesieniu do zaczynów, rozkładających złożone glukozydy a także np. do pepsyny i podpuszczki w żołądku ssaków. W takich sprawach może rozstrzygnąć — choć nie z bezwzględną ścisłością — eksperyment, jeśli się uda zobojętnić nieodwracalnie jedno działanie, zachowując drugie. Niekiedy rozstrzyga przypadek, jeśli się uda wykryć materiał rodzinny, w którym istnieje jeden, brak drugiego działania. Tak było w kwestyi tożsamości pepsyny i podpuszczki: w żołądku dydelfa znaleziono pepsynę, bez działania ściągającego na mleko i wykazano w ten sposób, że pierwsze działanie może występować od drugiego.

Podnosiliśmy już kilkakrotnie swoistość w działaniu zaczynów oraz szerszy lub cieńszy charakter swoistości. Naogół ulega działaniu zaczynów tylko niewielka liczba reakcyj i to reakcje ciał niemal wyłącznie należących do budulców lub przetworów świata żywego.

Następująca tablica daje przegląd najważniejszych zaczynów ze wskazaniem grup, na które działają:

A. Zaczyny przemian tłuszczowych.
(Esterazy.)

Tablica 48.

Nazwa zaczynu	Rodzaj ustroju, tkanki, komórki lub wydzieliny w których się znajduje	Rodzaj działania	Podłoża	Uwagi
1. Lipaza zwierzęca (steapsyna, zaczyn lipoklastyczny)	Trzustka i sok trzustkowy; sok jelitowy	Hidrolizuje wszystkie tłuszcze, ale także inne estry	Tłuszcze i estry	
2. Lipaza roślinna (fitolipaza)	W nasionach tłustych: głównie wrzeczniakowych, rzepakowych; w grzybach, pleśniach, bakterjach	Rozkłada hydrolytycznie estry wyższych kwasów tłuszczowych, dając kwasy i glicerynę	Tłuszcze rodzime, sztuczne i wiele estrów	
3. Esterazy	Krew; tkanki: wątroba, trzustka, śledziona; płuca; mięśnie; mózg; jądra; ciałka ropne; szpik	Hidrolizuje estry niższych kwasów tłuszczowych	Niższe estry glicerynowe; szczególnie trójbutyryny	
4. Cholesteraza	Krwinki, wątroba (nie wszystkich zwierząt)	Hidrolizuje estry cholesterynowe	Estry cholesterynowe	
5. Chlorofilaza	Liście zielone	Zamienia w roztworach alkoholowych chlorofil we fitol i chlorofilidy alkilowe, w roztworze wodno-acetonowym: w fitol i chlorofylid wolny	Chlorofil	
6. Fitaza	W nasionach (ryż, pszenica); pleśniach; krwi; wątrobie	Rozkłada kwas fitynowy na inozyt i kwas fosforowy	Kwas fitynowy i fityna	

B. Zaczyny przemian białkowych.

Nazwa zaczynu	Rodzaj ustroju, tkanki, komórki lub wydzieliny, w których się znajduje	Rodzaj działania	Podłoża	Uwagi
1. Pepsyna	Sok żołądkowy	Rozkład białka na albumozy i peptony; nie hydrolizuje żadnego ze znanych peptydów	Białka w płynach mocno kwaśnych (u kręgowców w obecności H ⁺ Cl ⁻ u ślimaków H ₂ SO ₄)	Por. str. 263, 264 ✓
K o a g u l a z y	2. Zaczyn podpuszczkowy zwierzęcy (chymaza)	Zamienia kazeinogen (sernik) w kazein (ser) i albumozę serwatkową	Kazeinogen (sernik)	Działanie podpuszczkowe jest może tylko właściwością niektórych (nie wszystkich) pepsyn ✓
	3. Zaczyny podpuszczkowe roślinne (fitochymazy)	Jak podpuszczki zwierzęce	Kazeinogen	
4. Pepsyny roślinne	<i>Drosera</i> (rosiczka), <i>nepenthes</i> (dzbane cznik), <i>dionaea</i> (żywolist), <i>darlingtonia</i> (przyszczałka)	Jak pepsyny zwierzęce	Jak pepsyny zwierzęce	U roślin owadożernych
5. Trypsyna	Sok trzustkowy	Hydrolizuje białka, albumozy i peptony, dając mieszaninę peptydów i aminokwasów	Białka w zakreślenie ciśniejszym niż pepsyna; albumozy i peptony; wiele peptydów	Por. str. 265, w płynie słabo zasadowym ✓
6. Erepsyna	Nabłonek jelitowy	Hydrolizuje wszelkie niskie peptydy rodzime, dając aminokwasy	Peptony i peptydy, powstałe przez trawienie trzustkowe	Por. str. 267 ✓
7. Proteazy i peptazy zwierzęce	Osocze, płytki krwi, wszelkie komórki, leukocyty; rozpo-wszecznione u zwierząt niższych	Działają hydrolitycznie, jak trypsyna z erepsyną, rozkładając białka i peptony na niższe peptydy i aminokwasy		Działanie peptaz ujawnia się w procesach autolizy, ale ma zapewne udział w całym życiu komórkowym ✓
8. Papajotyua	<i>Carica papaya</i> (drzewo melonowe), (sok mleczny)	Rozkłada białka hydrolizując je, daje peptony, peptydy, aminokwasy	Jak pepsyny	Działa szczególnie intensywnie w temperaturach wyższych: 80°—90°

Nazwa zączyru	Rodzaj ąstroju, tkanki, komórki lub wydzieliny, w których się znajduje	Rodzaj działania	Podłoża	Uwagi
9. Bromelina	<i>Bromelia</i> (ananas)	Jak papaina	Jak papaina	
10. Zączyru proteolityczne nasion, pędów itp.	Kiełkujące nasiona, pędy roślinne. Wyka, len, łubin, fasola, kukurydza, jęczmień, żyto i w. i.	Jak trypsyna	Jak trypsyna	
11. Endotryptaza drożdżowa	Drożdże piwne: znajduje się w soku <i>zymazie</i> , w którym trawi m i zączyru fermentacji alkoholowej	Jak trypsyna	Jak trypsyna	
12. Zączyru proteolityczne drobno-ąstrojów	Wydzielane przez liczne drobno-ąstroje do pożywki	Jak trypsyna	Jak trypsyna	
13. Amidazy	W tkankach zwierzęcych i roślinnych	Hidrolizuje proste amidy kwasowe	Amidy kwasowe i aminokwasowe	
14. Arginaza	Wątroba, błona śluzowa jelita	Hidrolizuje argininę, dając mocznik i ornitynę	Arginina i peptydy argininowe	Por. str. 210
15. Ureaza	Bardzo liczne drobno-ąstroje (moczogilne); grzyby i pleśń; nasiona motylkowatych (głównie soja (<i>glycine hispida</i>))	Hidrolizuje mocznik: $\text{CO} \cdot (\text{NH}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ \downarrow $\text{CO}_2(\text{NH}_4)_2$	Mocznik	
16. Zączyru włókni-kowy	Surowica krwi	Zamienia fibrynogen we włóknię (fibrynę)	Fibrynogen	

C. Zaczyny przemian cukrowych przygotowawczych.

Nazwa zaczynu	Rodzaj ustroju, tkanki, komórki lub wydzieliny, w których się znajduje	Rodzaj działania	Podłoża	Uwagi
1. Amylaza czyli djastaza zwierzęca	Ślina; sok trzustkowy; jelitowy; wątroba; krew; mięśnie; leukocyty	Rozkłada i hydrolizuje skrobię, dekstryny, glikogen, dając maltozę	Skrobia; glikogen; dekstryny	Por. str. 320, 321
2. Djastaza roślinna	Kielkujące nasiona; a zatem i sód; nie wszystkie grzyby			
3. Celulazy	Grzyby drzewne (drzewoniszcze)	Rozkładają i hydrolizują błonnik	Błonnik i dekstryny błonnikowe	Por. str. 328
4. Hemicelulazy	Nasiona, zawierające hemicelulozę zapasową; liczne grzyby i bakterie; sok zoładkowy ślimaków i skorupiaków	Rozkładają i hydrolizują hemicelulozę	Hemicelulozy i przetwory pośrednie ich rozkładu	Por. str. 316
5. Maltaza czyli α -glukaza	Ślina, sok trzustkowy i jelitowy, krew, tkanki, drożdże, wyciąg słodowy, większość grzybów i pleśni	Hidrolizuje glukozyd α i dwucukry, pochodne glukozy α	Pochodne glukozy α	Por. str. 281
6. Inwertaza	Jelito; drożdże; wiele pleśni i jawnokwiatowych	Hidrolizuje cukier trzcinowy	Cukier trzcinowy	Por. str. 314
7. Laktaza (glukolaktaza)	Jelito ssaków młodych i nawiękłych do pokarmu mlecznego; wiele roślin: migdały, śliwy, jarzębiny	Hidrolizuje wiązanie między glukozą a galaktozą	Cukier mleczny i jego podwodne, np. osazon; izolaktozę; β -etylo-galaktozyd	Por. str. 312. Glukoza wstrzymuje działanie tego zaczynu
8. Galaktolaktaza	Kefir, wiele grzybów i pleśni		Cukier mleczny	Galaktoza wstrzymuje działanie tego zaczynu
9. Melibioza*	Drożdże dolne	Hidrolizuje wiązanie między galaktozą a glukozą	Melibioza	
10. Celobioza	Pleśnie, kefir, migdały gorzkie; jelito młodych ssaków	Hidrolizuje wiązanie między glukozą a glukozą	Celobioza	
11. Amigdalaza	W emulzynie i w drożdżach (z wyjątkiem niektórych drożdży górnych)	Hidrolizuje amigdalozę (dwucukier zawarty w cząsteczce amigdaliny), dając glukozę	Amigdalina	

Następująca tabliczka wykazuje swoistość zaczynów wobec poszczególnych dwucukrów galaktozy: (+: dużo; -: nie działa).

Działanie na	Drożdże		Emulzyna		Laktaza	
	górne	dolne	górna	dolna	górna	górna
Laktozę					++	
Izolaktozę			+	+	+	+
Melibiozę			+	+	+	
Galaktozyd galaktozy						

D. Zaczyny przemian glukozydowych.

(Roślinne.)

Nazwa zaczynu	Rodzaj ustroju, tkanki, komórki lub wydzieliny, w których się znajduje	Rodzaj działania	Podłoża	Uwagi
1. Prunaza czyli β-glukaza	W emulzynie (migdałowej); w nasionach bardzo wielu roślin towarzyszy β-glukozydom	Hidrolizuje β-glukozydy, odszczepiając glukozę od reszt alkoholowych, oksykwasowych i t. p.	β-Glukozydy i pochodne β-glukozy	
2. Amygdalaza	W emulzynie i w drożdżach			Por. pod C. 11
3. Oksynitrylaza oraz inne cyjanazy	W emulzynie	Odszczepia cyjanowodór z cyjanoków oksykwasowych, dając aldehyd i kwas pruski	Prunazyjna, sambunigryna, dhuryna, wicjanina	
4. Mirozynaza	W gorczycy, chrzanie, oraz innych nasionach krzyżowych	Odszczepia olejki gorzyczne z glukozydów siarkocyjanowo-siarczanowych, dając glukozę i siarczan potasowy	Synigryna, synalbina, glukotropolin, glukonasturcyn	
5. Nukleozydazy				Por. pod E. 3, 8, 9, 10, 11

E. Zaczyny przemiany nukleinowej.

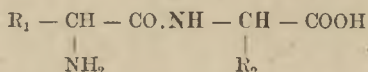
Nazwa zaczynu	Rodzaj ustroju, tkanki, komórki lub wydzieliny w których się znajduje	Rodzaj działania	Podłoża	Uwagi	
1. Nukleinaza	Sok jelitowy; nabłonek jelitowy; trzustka, surowica krwi	Rozkłada wielonukleotydy na jednokleotydy	Kwasy nukleinowe		
2. Nukleotydzazy a) purynowe b) pyrimidynowe	a) Sok jelitowy, a) i b) nabłonek jelitowy, trzustka, surowica serca	Rozkładają nukleotydy na nukleozydy i kwas fosforowy	Nukleotydy	.	
3. Nukleozydzazy a) purynowe b) pyrimidynowe	a) Nabłonek jelitowy, nerka, mięsień sercowy, wątroba	Rozkładają nukleozydy, dając zasadę i cukier	Nukleozydy	ad a): por. szczegóły i wyjątki pod 8, 9, 10, 11	
Dezaminazy	4. Dezaminaza adenozynowa	Wątroba, trzustka psia	Zamienia adenozyne w inozyne	Adenozyne	
	5. Dezaminaza gwanozynowa	Por. 3. Trzustka, grasica, nadnercze, śledziona, wątroba	Zamienia gwanozyne w ksantozyne	Gwanozyna	Brak w trzustce psa
	6. Gwanaza	Trzustka psia, nerka, wątroba, płuco ludzkie	Zamienia gwaninę w ksantynę	Gwanina	Brak u wieprza
	7. Adenaza	Trzustka psia, wyciąg mięśniowy	Zamienia adeninę w hipoksantynę	Adenina	Brak adenazy we wszystkich narządach ludzkich, wątrobie psa, krowlika, szczura i wszystkich tkankach

Nazwa zaczynu	Rodzaj ustroju, tkanki, komórki lub wydzieliny, w których się znajduje	Rodzaj działania	Podłoża	Uwagi
8. Hidrolaza gwanozynowa	Śledziona wieprzowa	Zamienia gwanozynę w gwaninę i cukier	Gwanozyna	
9. Hidrolaza ksantozynowa	Ustrój ludzki	Zamienia ksantozynę w ksantynę i cukier	Ksantozyna	
10. Hidrolaza adenozynowa	Ustrój ludzki	Zamienia adenozynę w adeninę i cukier	Adenozyna	Brak w wątrobie psa
11. Hidrolaza inozynowa	Wątroba psia	Zamienia inozynę w hipoksantynę i cukier	Inozyna	
12. Oksydaza ksantynowa	Wątroba ludzka, bydłęca, wieprzowa; śledziona bydłęca	Utlenia ksantynę na kwas moczowy	Ksantyna i hypoksantyna	Brak w innych na- rzędach ludzkich, brak w drożdżach
13. Urykaza	Nerka bydłęca, wątroba końska, kocia, psia, królicza, nerka końska	Zamienia kwas moczowy w alantoinę	Kwas moczowy	Brak w tkan- kach ludzkich

F. Zaczyny fermentacji alkoholowej.

Nazwa zaczynu	Rodzaj ustroju, tkanki, komórki lub wydzieliny, w których się znajduje	Rodzaj działania	Podłoża	Uwagi
1. Zymaza	Drożdże piwne, niektóre bakterje	Rozkłada cukier gromy na alkohol i na CO ₂ w myśl równania: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$	Cukier gromy, lewuloza, manoza	Zymaza jest zbiorowiskiem licznych zaczynów współdziałających, z których niektóre działania udało się scharakteryzować; podajemy je niżej
2. Fosfataza	Drożdże piwne, niektóre bakterje	Rozkłada ester cukrowo-fosforowy na cukier i fosfor	Ester fruktozodwufosforowy	Składowa zymazy. Por. str. 334
3. Układ, syntetyzujący ester cukrowo-fosforowy	który jest zawarty w drożdżach i w zymazie	a syntetyzuje ów ester w ścisłym związku z rozkładem cukru na alkohol		Jest zapewne układem wyższego rzędu niż prosty zaczyn
4. Zaczyn, rozkładający glukozę na dwuoksyaceton i na aldehyd glicerynowy	Zawarty niewątpliwie we wszystkich komórkach, które rozkładają cukier; działanie dochodzi do dwuoksyacetonu wzgl. metylogliksalu w <i>tyrothrix tennis</i> ; u innych idzie dalej na skutek obecności i współdziałania innych zaczynów	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_3H_6O_3$	Glucoza i lewuloza	W zymazie. Por. str. 293 i następne; str. 297
5. Zaczyn, zamieniający dwuoksyaceton w metylogliksal		$CH_2OH.CO.CH_2OH$ ↓ $CH_3.CO.CH(OH)_2$	Dwuoksyaceton wzgl. aldehyd glicerynowy	W zymazie. Por. str. 296
6. Zaczyn, wywołujący reakcję Cannizarowską między metylogliksalem a innymi aldehydami, głównie octowym	W drożdżach piwnych	Daje z aldehydu octowego alkohol; z glicerynowego: glicerynę, zarazem kwas pyrogronowy		W zymazie. Por. str. 297
7. Karboksylaza	W drożdżach i wielu drobnoustrojach	Rozkłada kwasy α-ketonowe, głównie pyrogronowy, dając aldehyd i CO ₂	Kwasy α-ketonowe	W zymazie. Por. str. 297

Brak podstaw dla przyjmowania np. różnych lipaz zwierzęcych, natomiast już u peptydów uwydatniają się ważne rysy swoistości zaczynów. Przedewszystkiem wpływa na hidrolizę peptydu rodzaj i porządek aminokwasów, tworzących wiązanie



Pod wpływem soku trzustkowego

rozkłada się:

Alanilo-glikokol
Alanilo-alanina
Alanilo-leucyna
Glicylo-l-tyrozyna
Leucylo-l-tyrozyna
Alanilo-glicylo-glikokol
Glicylo-leucylo-alanina

nie rozkłada się:

Glicylo-alanina
Glicylo-glikokol
Leucylo-alanina
Leucylo-glikokol
Leucylo-leucyna
Aminobutyrylo-glikokol
Glicylo-fenilalanina.

Pozatem spotykamy się bezwzględna swoistością zaczynów wobec substancji optycznie czynnych: pod działaniem naturalnych zaczynów rozkładają się tylko takie peptydy, które zawierają aminokwasy w naturalnych odmianach optycznie czynnych. Ich antypody optyczne są dla zaczynów obcemi, obojętnymi ciałami. Tak np. pod działaniem soku trzustkowego

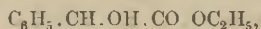
rozkłada się:

d-Alanilo-d-alanina
d-Alanilo-l-leucyna
l-Leucylo-l-leucyna

nie rozkłada się:

d-Alanilo-l-alanina
l-Alanilo-l-alanina
l-Alanilo-d-alanina
l-Leucylo-d-leucyna
d-Leucylo-l-leucyna.

Także lipazy, aczkolwiek działają zazwyczaj na tłuszcze optycznie nieczynne, pozbawione asymetrii, okazują się wybrednymi wobec estrów optycznie czynnych. Sok wątrobowy, działający na ester kwasu migdałowego

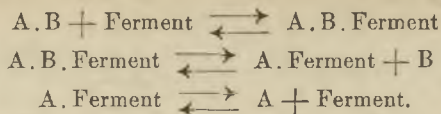


rozkłada szybciej ester kwasu prawego niż lewego. Skutkiem tego powstaje kwas prawoskrętny, pozostaje niezmydlony ester lewoskrętny. Sok trzustkowy zmydla podobnie niesymetrycznie ester leucynowy.

Jeśli sfermentowanie d-l-aniny przez drożdże albo ustroj królika spali d-alaninę, a w pozostałości zostaje l-alanina, to na podstawie analogji przypiszemy swoistość stereochemiczną ustrojów swoistości stereochemicznej zaczynów.

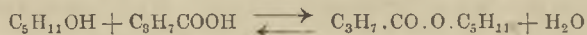
Swoistość zaczynów wykazuje niewątpliwie, że działanie ich polega podobnie, jak to wykazano dla katalizatorów wogóle, na pośrednim tworzeniu związków z ciałem, podlegającym działaniu; swoistość stereochemiczna zaczynów dowodzi ponadto niewątpliwie, że zaczyny same są substancjami, zbudowanymi z atomów węgla niesymetrycznych.

Powstawanie związków pośrednich pomiędzy zaczynem a ciałem, ulegającym rozkładowi, zaznacza się przez tworzenie się podobnych związków między zaczynem a przetworami rozkładu; można to wyrazić w schemacie:



Schemat ten wyobraża rozkład ciała A. B przez zaczyn. Jeśli każda z tych reakcyj podlega prawu działania mas, to powstawanie ciał, jak (A. Ferment) i (B. Ferment), musi się zaznaczyć przez to, że dodanie A wstrzyma reakcję i to znacznie mocniej, niżby to wynikało z samego nagromadzenia — w myśl prawa działania mas — przetworów A i B. Rzecz ma się tak w istocie. Dwu-peptyd glicylo-l-tyrozynowy rozkłada się w obecności soku drożdżowego; szybkość rozkładu obniża się za dodaniem l-tyrozyny, lecz bynajmniej nie za dodaniem glikokolu; wstrzymują mocno aminokwasy rodzime, optycznie czynne, jak d-aanina, l-leucyna, natomiast antypody, jak l-alanina i d-leucyna, są zupełnie obojętne. Widocznie, że zaczyn łączy się z naturalnymi przetworami i uchyla się w ten sposób od peptydu; reakcja przebiega wtedy jakoby wobec mniejszego stężenia zaczynu.

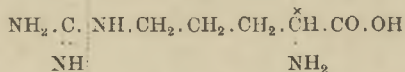
Spotykamy się tu ze zjawiskiem uchylecia zaczynu przez przetwory reakcji albo przez ciała pokrewne; jest to zjawisko ogólne. Równowaga ostateczna, do której dobiega reakcja katalizowana, może być inną, jeśli ją katalizuje zaczyn a inny katalizator, musi zależeć poniekąd i od stężenia zaczynu, gdyż zaczyn może (skutkiem niezupełnego rozkładu swych związków z przetworami reakcji) wejść w równowagę ostateczną. A zatem równowaga między masłanem amilowym a wodą:



jest nieco inną w obecności lipazy trzustkowej (daje 75% estru) niż pod działaniem kwasu solnego lub pikrynowego (daje wtedy 85% estru); przytem osiąga się zawsze tę samą równowagę, jeśli się w obecności danego katalizatora wyjdzie raz z mieszaniny estru z wodą, drugi raz z mieszaniny alkoholu i kwasu.

Wstrzymanie reakcyj zaczynowych przez przetwory rozkładu, nagromadzone w roztworze, jest zjawiskiem powszechnem, spotykamy się z niem także w działaniu zaczynów na węglowodany. Podkreślając, że zjawisko to zaznacza się bez porównania wydatniej, niż zahamowanie szybkości reakcji na podstawie prawa działania mas, i że polega na związaniu i odchyleniu zaczynów od właściwego podłoża, wskażemy jeszcze na to, że gładki i szybki przebieg rozkładu białka, tłuszczów i skrobi w jelicie jest uwarunkowany przez szybkie wessanie przetworów hidrolizy, więc usunięcie ich z miazgi trawiennej.

Swoistość strukturalna i stereochemiczna w działaniu jest szczególnie wyraźna u zaczynów, rozkładających hidrolitycznie pewne proste ciała drobnocząsteczkowe, jak argininę, a szczególnie węglowodany i ich pochodne. Arginaza wątrobową, rozkładającą argininę na mocznik i ornitynę, działa li tylko na d-argininę; jest obojętą wobec l-argininy, pomimo, że działa na grupę symetryczną i bardzo oddaloną od grupy niesymetrycznej (*), zawartej w cząsteczce argininy :



We wzorze gwiazdka oznacza węgiel niesymetryczny, linja przerywana miejsce, w którym pod działaniem arginazy odbywa się przyłączenie wody i rozerwanie cząsteczki.

O swoistości w działaniu zaczynów na węglowodany i ich pochodne była już kilkakrotnie mowa. Wiadomo, że inwertaza, wydzielona przez drożdże, działa jedynie tylko na cukier trzcinowy, a na żadne inne ciało; że maltaza drożdżowa rozkłada maltozę i wszelkie α -glukozydy, emulzyna migdałowa: β -glukozydy.

Swoistość tę uzmysłowi zestawienie:

Maltaza rozkłada:

1. D- α -Etyloglukozyd
2. D- α -Etyloglukozyd

Emulzyna rozkłada:

1. D- β -Metyloglukozyd
2. D- β -Etyloglukozyd
3. D- β -Feniloglukozyd
4. D- β -Metyloizoramnozyd.

Maltaza nie działa na

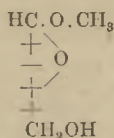
D- β -Metyloglukozyd

Emulzyna nie działa na

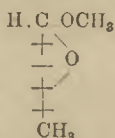
D- α -Metyloglukozyd

L- α -Metyloglukozyd
 L- α -Metyloglukozyd
 D- α -Metyloksylozyd
 D- β -Metyloksylozyd
 α -Metylo-D-galaktozyd
 Metylo-L arabinozyd
 Metylo-glukoheptozyd.

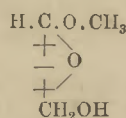
Dla uwydatnienia nikłych różnic, jakie zachodzą między glukozydami, ksylozydami i ramnozydami, podamy ich wzory:



D- β -Metyloglukozyd.



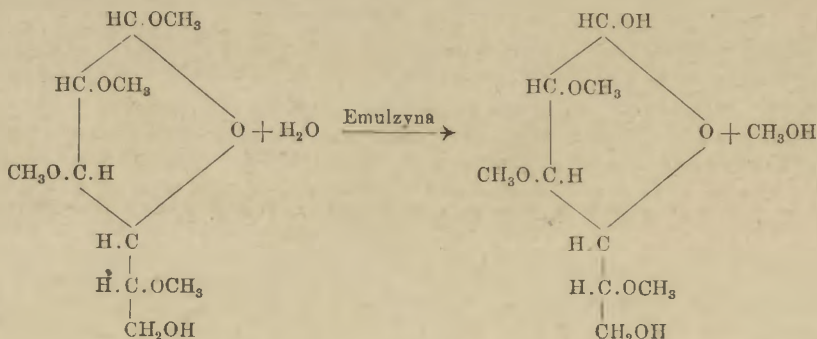
D- β -Metyloizoramnozyd.



D- β -Metyloksylozyd.

I w tym wypadku widzimy, jak decydująco wpływają na stosunek danego ciała do zaczynu zarówno układ stereochemiczny, jak i całość budowy chemicznej samej substancji, a nawet ugrupowania odległe od miejsca działania.

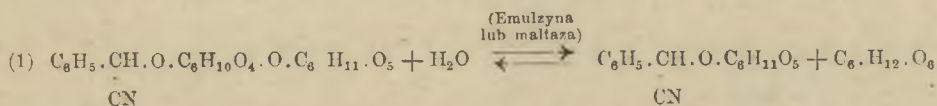
Natomiast zastąpienie w glukozydzie wszystkich wodorotlenów przez grupy metoksyłowe ($\text{CH}_3\text{.O}$), które zmienia do głębi charakter chemiczny glukozydu, ale nie zmienia jego układu stereochemicznego, nie wpływa na stosunek emulzyny do glukozydu; emulzyna działa na czwórmetylo- β -D-glukozyd metylowy podobnie jak na sam β -D-glukozyd i zamienia tę substancję na czwórmetyloglukozę:



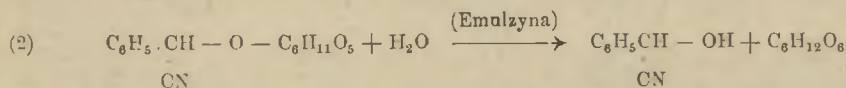
E. Fischer porównał ten stosunek ze stosunkiem klucza wobec zamku; tylko klucz, dostosowany kształtem ściśle do zamku i jego wewnętrznego urządzenia, może łatwo otworzyć zamek. Nieswoiste katalizatory, jak kwasy, zasady, można z tego punktu widzenia przyrównać do nieswoistych wytrychów.

Jeśli pojmować działanie zaczynów jako działanie katalityczne, to wynika stąd ważny wniosek: a mianowicie, że zaczyny muszą przyspieszać w obydwu kierunkach reakcje, na które wogóle działają. Jeśli zatem dany ferment przyspiesza hidrolizę, to musi — we właściwych warunkach — przyspieszyć również syntezę przez ubezwodnienie (L'aman).

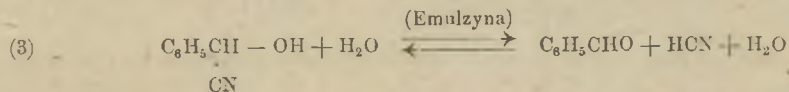
Otóż ten wniosek sprawdzono w wielu wypadkach. Tak np. udało się wywołać w mieszaninie alkoholu amyłowego i kwasu masłowego estyfikację zapomocą lipazy, a synteza taka dobiega do tego samego stanu równowagi, co zmydlenie masłanu amyłowego. Amigdalina, czyli glukozyd zawarty w migdałach gorzkich, rozkłada się pod działaniem zawartych tamże zaczynów, które obejmujemy przez nazwę emulzyny. Powstaje przytem aldehyd będzwinowy, kwas pruski i glukoza; proces ten odbywa się w co najmniej trzech etapach. Najpierw powstaje z amidaliny glukoza oraz glukozyd cjanku migdałowego (amigdalaza):



Z glukozydu powstaje przez dalszą hydrolizę cyjanek kwasu migdałowego i glukoza (prunaza):



Cyjanek wreszcie rozpada się na aldehyd będzwinowy i kwas pruski (oksynitrylaza):



Otóż działając aldehydem będzwinowym na kwas pruski, można odwrócić etap (3) rozkładu amigdalowego, a emulzyna katalizuje tę reakcję; pod działaniem emulzyny powstaje przytem cyjanek kwasu migdałowego, optycznie czynnego, prawoskrętnego, podczas gdy w nieobecności zaczynu powstaje cyjanek kwasu racemicznego.

Z glukozydu cyjankowo-migdałowego i z glukozy zdołano otrzymać przez działanie maltazy amigdalinę, a więc odwrócić także etap (1) rozkładu.

Szczególne pięknym przykładem na syntezę i rozkład przez ten sam zaczyn daje działanie emulzyny na roztwór cukru w glicerynie. Emulzyna rozkłada β -glukozyd glicerynowy, a w roztworze cukru glicerynowym syntetyzuje β -glukozyd glicerynowy; czy to zmieszać po czasteczne gramowej gliceryny i glukozy, czy też β -glukozydu i wody i dodać jednakowych ilości emulzyny: po kilkunastu dniach otrzymuje się jednakową mieszaninę gliceryny, wody, β -glukozydu glicerynowego i glukozy, o jednakowym w obydwu wypadkach kącie skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego.

Opisano ponadto syntezę zaczynowe dwucukru izomaltozy, otrzymanego przy działaniu maltozy na stężone roztwory cukru gronowego; syntezę glikogenu przez martwe drożdże w temperaturze 0°; natomiast syntezę białka, dotąd opisane, trzeba

przyjmować z zastrzeżeniem. Abderhalden podał takie doświadczenia, w których sok wyciśnięty z narządów, np. nerki, ma syntetyzować ponownie pierwotne białko w mieszaninie aminokwasów, otrzymanej z białka tych narządów.

Wreszcie wykazemy dla grupy reakcyj, na których polega utlenienie substancyj organicznych, że i tam proces podstawowy — odszczepienie wodoru — przebiega odwracalnie.

Zaznaczymy raz jeszcze z naciskiem: reakcje zaczynowe przebiegają, podobnie jak inne reakcje katalityczne, w tym kierunku, w którym pędzi je powinowactwo i działanie mas, przyczem zmniejsza się energia wolna układu, a układ może wykonać pracę. W przeważnej większości reakcyj zaczynowych mamy do czynienia z hydrolizą rozkładową albo z syntezą przez ubezwodnienie, z reakcjami o małym powinowactwie, małym ciepłem chemicznym, z typowymi procesami odwracalnymi; reakcje te prowadzą w mieszaninach, w których stężenia cząsteczkowe stanów początkowych są współmierne, do takich stanów równowagi, w których stężenia ciał, reprezentowanych po obydwu stronach równania, są znowu współmierne. Jeśli jednak eksperymentuje się nad takimi reakcjami, lub obserwuje je w sokach trawiennych, wtedy ma się prawie zawsze przed sobą reakcje w roztworach bardzo rozcieńczonych, gdzie woda, wchodząc w równanie równowagi, przesuną równowagę zawsze na korzyść hydrolizy, a to dzięki swej drobnej masie cząsteczkowej i wielkiemu skupieniu cząsteczek (55 cząsteczek gramowych w litrze). Gęsty syrop z cukru trzcinowego*) ($C_{12}H_{22}O_{11} = 342$), zawierający w kilogramie 1 Mol = 342 g cukru, zawiera 658 g wody, czyli 41 Mol. W równaniu równowagi mamy przeto:

$$\frac{(\text{Cukier trzcinowy}) (40)}{(\text{Glukoza}) (\text{Lewuloza})} = K$$

a stosunek

$$\frac{(\text{Cukier trzcinowy})}{(\text{Cukier trzcinowy rozłożony})^2} = \frac{K}{40}$$

Równowaga jest nawet w tak gęstym syropie przesunięta zupełnie w stronę układu nawodnionego, czyli glukozy i lewulozy. Odwrócenie inwersji cukru może w podobnych warunkach nastąpić tylko w bardzo nieznacznym stopniu; a można ogólnie twierdzić, że w warunkach procesów trawiennych, w płynach ustroju i t. p. przypadają na cząsteczkę ciała hydrolizowanego co najmniej setki cząsteczek wody. Nie dziw więc, że fermenta w takich warunkach ujawniają tylko działanie hydrolizujące, a tylko w wyjątkowych warunkach eksperymentalnych, w bardzo stężonych roztworach glicerynowych lub alkoholowych ukazuje się działanie syntezujące, połączone z ubezwodnieniem.

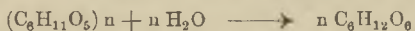
Ale tymczasem widzimy w ustroju takie syntezy i to z częstotnością nie mniejszą, niż hydrolizy. Nabłonek jelita składa tłuszcze z gliceryny i kwasów, komórka wątrobową składa glikogen z glukozy, białko z aminokwasów, każda tkanka buduje z aminokwasów właściwe sobie białka; więcej jeszcze syntez widzimy u roślin. I te syntezy odbywają się w środowisku wodnym i to w niemniej rozcieńczonym, niemniej na działanie masowe wody wystawionem, niż soki i płyny ustroju.

*) W roztworze 0.25 n cukru trzcinowego, poddanym działaniu inwertazy, pozostaje w równowadze 1% cukru nierozłożonego z 99% cukru inwertowanego. Liczba cząsteczek wody wynosi zatem 52.5.

Jak wyobrazić sobie takie syntezy? Czy zadowolnić się stwierdzeniem, że fermenta, przyspieszające rozkład, przyspieszają również syntezę, kiedy niepodobna stwierdzić w przyrodzie warunków, w których taka synteza występuje?

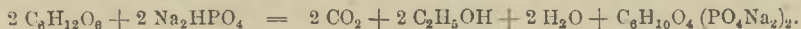
Zwróćmy przede wszystkim uwagę na to, że syntezy odbywają się wyłącznie w substancji żywej, w obrębie tkanek i komórek i że są ściśle związane z życiem lub przeżywaniem tychże. Także w obrębie komórek widać wyłącznie sprawy rozkładowe, skoro życie komórek ustanie: w autolizie niema syntez. Niewątpliwie — jak to w sprawie rozkładu i syntezy glikogenu zauważył Claude Bernard — syntezy przez odwodnienie, czyli odwrócenie procesów hydrolitycznych, są sprzężone z innymi sprawami substancji żywej, pędzonymi przez przemianę materji: syntezy takie są sprzężone z powinowactwem innych reakcyj.

Można sobie wyobrazić, że czynność substancji żywej, umożliwiająca powstanie glikogenu w warunkach, w których ślepe siły powinowactwa i działanie djastazy przesuwa reakcję:



zupełnie w kierunku hydrolizy, że czynność substancji żywej polega w tych warunkach wyłącznie na czynności wydzielniczej. Rozumiemy tu czynność wydzielniczą w ten sposób, że bardzo drobną ilość wielocukru, powstałą na podstawie powinowactwa i ograniczoną przez prawo działania mas, czynność substancji żywej wydobywa z roztworu, łączy może w jakiś sposób przejściowo z którym ze swoich składników, usuwa z pod działania djastazy i w ten sposób gromadzi, stęża, osadza w bezpiecznym miejscu. Czynność syntezująca zaczynu ograniczałaby się w takim razie do umożliwienia szybkiego nowopowstawania substancji, które zupełnie odmienna i bardzo złożona czynność substancji żywej wycofuje z równowagi i chroni przed działaniem wody rozkładowem.

Rzecz ma się jednak inaczej w jednym przypadku, w którym stwierdzono i zbadano dokładnie syntezę ubezpieczającą zaczynową w środowisku rozcieńczonem wodnem, bez udziału substancji żywej, w warunkach, w których działanie fermentu hydrolizującego wywołuje gładkie rozszczepienie. Przy fermentowaniu cukru zapomocą soku drożdżowego odbywa się — w obecności fosforanów — synteza estru dwufosforowego lewulozy, a synteza ta jest sprzężona z fermentacją alkoholową cukru w myśl równania:



A przytem znajduje się w zymazie zaczyn, fosfataza, który można oddzielić od tych czynników, które wywołują fermentację alkoholową i syntezę estru fosforowego, a wzmocnić przez dodanie arsenianów; zaczyn ten hydrolizuje ester dwufosforowy na kwas fosforowy i lewulozę.

Być może, że stosunek czynników, wywołujących w tym przypadku syntezę i rozkład, daje istotny obraz stosunku tych procesów w substancji żywej i spraw pozaplastycznych. Wyobrażam sobie, że syntezy tłuszczów, białka i wielocukrów w substancji żywej nie są bynajmniej odwróceniem hydrolizy tych ciał i że wcale nie odbywają się pod działaniem tych samych zaczynów. Procesy syntetyczne odbywają się jako reakcje sprzężone, biegna w kierunku nierównowagi, a pędzą je powinowactwa reakcyj potężniejszych, które same zmierzają ku równowagom; procesy rozkładowe natomiast są reakcjami samorzutnymi, biegnącymi w kierunku równowag, a przyspieszają je **zaczyny-katalizatory**.

E. Profermenty.

Takie zaczyny, które z komórek gruczołowych wydzielają się po to, ażeby przez działanie rozkładowe przygotować pokarm do wessania, nie opuszczają gruczołów jako gotowy, czynny ferment. Gruczoły wydzielają substancje, w których są przygotowane swoiste własności zaczynu, ale własności te są utajone: wywołuje je dopiero czynnik pozagruczołowy, swoisty lub nieswoisty, który miesza się z zaczynem nieczynnym dopiero w miejscu działania. Substancje, z których fermenty czynne powstają, nazywamy zymogenami albo profermentami; czynniki, które je uruchamiają, nazywają się aktywatorami albo kinazami. Nazwę aktywatorów stosuje się do czynników nieswoistych, nazwę kinaz do czynników swoistych, którym przypisuje się charakter zczynów.

Błona śluzowa żołądka nie zawiera pepsyny, lecz propepsynę, która pod działaniem kwasu solnego zamienia się w pepsynę. Jeśli wyciągać śluzówkę żołądkową rozcieńczonym roztworem sody, to oddziaływanie zasadowe zniszczy nieodwracalnie zawartą na powierzchni pepsynę; a jednak po zakwaszeniu kwasem solnym wyciąg trawi białko. Wyciąg zawiera propepsynę, odporną na oddziaływanie zasadowe, a zakwaszenie przetrworzy propepsynę w pepsynę. Jeśli nadać plynowi ponownie oddziaływanie zasadowe, to pepsyna ulegnie zniszczeniu, a ponowue zakwaszenie nie wywoła już własności trawiącej.

Wyciąg
zaczynu
z 178.

Wyciąg zasadowy:	Zakwaszenie	Zaalkalizowanie
Pepsyna rozłożona	—————>	Pepsyna rozłożona
Propepsyna	—————>	Pepsyna
		—————> Pepsyna rozłożona

Sok trzustkowy, wydzielony bezpośrednio z przewodu trzustkowego, nie trawi albumozy; dopiero zetknięcie z błoną śluzową jelita uruchamia proferment trzustkowy, trypsynogen, zamieniając go w trypsynę. Czynnikiem uruchamiającym jest ciało o charakterze swoistym, wydzielane przez śluzówkę jelitową, nazwane enterokinazą. Trypsynogen może się jednak uruchomić również pod działaniem czynnika nieswoistego, mianowicie soli wapniowych: czynnik ten działa o wiele powolniej, niż enterokinaza.

Lipaza, zawarta w soku trzustkowym, staje się czynną dopiero pod działaniem kwasów żółciowych.

Łatwo zrozumieć znaczenie, które przypada wydzielaniu zczynów nieczynnych i uruchomianiu ich wtórnemu przez czynniki właściwe. Nagromadzenie wielkiej ilości zageszczonego zaczynu czynnego mogłoby się stać niebezpiecznym dla komórek gruczołowych samych, gdyby warunki działania zczynów były dane w komórce. Warunki takie nie są naogół dane, ale wyrobienie i wydzielenie zaczynu nieczynnego jest znakomitem zabezpieczeniem przed niewłaściwym działaniem tak potężnych czynników chemicznych. Zaczyn czynny powstaje dopiero przez współdziałanie co najmniej dwóch czynników; to dopiero umożliwia ściślejsze skierowanie działania. Ustrój zapewnia sobie działanie właściwe fermentu w miejscu właściwym, a wyklucza działania niepożądane przez to, że uruchamia zymogen za pomocą szczególnych wydzielin i stwarza ponadto najlepsze warunki działania tam, gdzie zaczyn ma działać. Działanie zczynowe zależy bowiem od różnych czynników fizycznych, oraz od obecności różnorodnych ciał, które w sposób swoisty lub nieswoisty wpływają — dodatnio lub ujemnie — na intensywność działania fermentu. Tymi czynnikami zajmiemy się szczegółowo.

Podzielimy działania takich czynników na dwie klasy. Pierwszą klasę stanowią takie czynniki, które wpływają na natężenie działania zczynowego w sposób

odwracalny, stanowiąc jego warunki w ścisłym znaczeniu, a nie wpływają — ani dodatnio, ani ujemnie — na trwałość istnienia zączy: sprawdzianem takiego wpływu jest właśnie odwracalność. Można np. pomiędzy temperaturami od 25° do 37° przyspieszyć działanie trawienne pepsyny do wartości podwójnej (ściślej: 1·98-krotnej), jeśli się podniesie temperaturę o 10°; wpływ podniesienia i obniżenia temperatury jest odwracalny, współczynnik szybkości reakcji podniesie się i opadnie prawidłowo z temperaturą. Podobnie można zwiększyć i obniżyć intensywność trawienia odwracalnie przez to, że zmienia się stężenie jonów wodorowych w granicach od $(H^+) = 10^{-1}$ do $(H^+) = 10^{-6}$. Działanie djastazy ślinowej lub trzustkowej można wstrzymać przez wydjalizowanie zupełne jonów chlorowych; dodanie tych jonów przywróci działanie zączy.

Do drugiej klasy zaliczamy czynniki działające nieodwracalnie, rozkładające lub zobojętniające zączy. Co do istoty swojej są one niejednokrotnie identyczne z czynnikami zaliczonymi do pierwszej klasy, które w stężeniach lub natężeniach wyższych mogą wywołać zmiany inne niż w stężeniach niższych.

Działanie pepsyny ulegnie szybko nieodwracalnemu osłabieniu w temperaturach wyższych niż 40°, a w temperaturze bliskiej punktu wrzenia wody zączy ten (jak i wszelkie inne zączy) zniszczy natychmiast; kwas mocny, dodany w stężeniu wysokim, zabije natychmiast pepsynę, a podobnie działa niweczaco zwiększenie stężenia jonów wodorotlenowych, przekraczające choćby tylko nieznacznie stężenie tych jonów w wodzie czystej. Liczne czynniki chemiczne — np. sole metalów ciężkich — czynniki utleniające, promienie świetlne i roentgenowskie, wreszcie swoiste przeciwzączy niszczą zączy nieodwracalnie.

Postaramy się objaśnić działanie czynników, należących do klasy jednej i drugiej, i ukazać, w jaki sposób czynniki klasy pierwszej składają się na warunki działania fizjologicznego zączy.

F. Wpływ temperatury.

Działanie fermentów jest ograniczone do bardzo ciasnego zakresu temperatur — podobnie jak procesy życiowe. W temperaturach bliższych 0° działanie większości zączy (zwłaszcza zwierzęcych) zaznacza się słabo; powyżej 40° ginie większa część zączy w szybkim tempie. — W zakresie tych temperatur, w których zączy działają z intensywnością dostrzegalną, zaznacza się wpływ podniesienia temperatury:

1. Jako wpływ ogólny na szybkość reakcyj, przyspieszanych przez zączy.
2. Jako wpływ na trwałość zączy samego, czyli (identyczny co do swej istoty z wpływem uważanym pod 1) wpływ na tę reakcję, która zączy ferment zamienia w ciało obojętne.

ad 1: Ponieważ zączy działają w temperaturach niskich powoli, przeto współczynnik przyspieszenia reakcyj przez podniesienie temperatury o 10°:

$$\frac{k_{t+10}}{k_t}$$

jest między 0° a kilkunastu stopniami znacznie wyższy, aniżeli dla zwykłych reakcyj. Pomędzy +20° a 40° wynosi pospolicie 1·5 — 3, powyżej 40° opada szybko, gdyż wchodzi wtedy w grę zniszczenie zączy samego. Podamy wartości liczebne dla kilku zączy: wiersze (1) zawierają temperatury, wiersze (2) wartości

dla $\frac{k_{t+10}}{k_t}$, w zakresie temperatur, odpowiadających im we wierszu (1).

Tablica 49.

Pepsyna	$t =$	14°	19·4°	24·2°	35·5	
	$\frac{k_{t+10}}{k_t} =$		4·5	3·1	1·92	
Trypsyna	$t =$		19·4°	25·2°	29·8°	
	$\frac{k_{t+10}}{k_t} =$			3·75	1·88	
Lipaza (roślinna)	$t =$	0°	10°	20°	30°	40°
	$\frac{k_{t+10}}{k_t} =$		1·77	1·73	1·71	1·55
Inwertaza (drożdżowa)	$t =$	0°	18°	30°	40°	50°
	$\frac{k_{t+10}}{k_t} =$		2·01	1·69	1·58	1·39

ad 2: Zaczyny są (jako ciała chemiczne) układami nietrwałymi: dla lepszego zrozumienia tej nietrwałości przypominamy ścinanie się białka*). Uważaliśmy już białka rodzime, rozpuszczalne pomimo olbrzymiej masy cząsteczkowej, za układy osobliwe, wyrobione ze szczególnymi przeznaczeniami, jako budulec i narzędzie komórki, a z punktu widzenia równowagi atomów i grup w cząsteczce bynajmniej nie prawdopodobne, bynajmniej nie trwałe. To samo sądzimy o zaczynach: uważamy je za ciała, wyrobione przez substancję żywą dla szczególnych celów, bardzo złożone i bardzo nietrwałe. To też każdy zaczyn ulega, począwszy od chwili powstania, reakcji rozkładowej, które go unieczynia, zamienia w ciało pozbawione szczególnych, swoistych własności katalitycznych. W stanie suchym albo w roztworze glicerynowym zaczyny trzymają się dłużej, ale w roztworze wodnym rozkładają się szybko: tak np. rozkład pepsyny w płynie kwaśnym jest (dla $t = 37^{\circ}$) tak szybki, że po 12 dniach ulega rozkładowi 86% ilości pierwotnej.

Dla reakcyj rozkładowych zaczynów jest charakterystycznym to, że przyrost ich współczynników szybkości z podniesieniem temperatury jest bardzo wielki, podobnie jak dla ścinania się białka**).

Stąd wynika, że podobnie, jak istnieją pozorne „temperatury ścinania się“ białek, tak istnieją również „pozorne temperatury inaktywowania“ zaczynów. Rodzaj i szybkość reakcyj rozkładowych zależy pozatem od oddziaływania roztworu, od rodzaju ciał obcych, a stąd wynika, że trudno podać ściśle najniższe temperatury, w których ztracają się własności katalityczne zaczynów. Temperatura 100° jest zabójczą dla wszystkich zaczynów rozpuszczonych, i we wszelkich warunkach. W temperaturach, niższych od pozornej temperatury zabójczej, ale bliskich jej, należy baczyć na czas wystawienia fermentu: krótkie działanie wyższej temperatury może zaczyn uszkodzić w stopniu słabszym, niż działanie dłuższe temperatury niższej. Za racjonalny sposób określania „temperatury zabójczej“ należy uważać zaproponowany przez Eulera: oznaczyć temperaturę, w której dany

*) Por. str. 246, 247.

**) Por. str. 247.

roztwór zaczynu straci w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny 50% ze swej mocy. Niestety, dla większości zaczynów brak takich ściślejszych danych.

Z interferencji normalnego wpływu przyspieszającego, który wywiera podniesienie temperatury na szybkość reakcji, z intensywniejszym wpływem tegoż czynnika na nietrwałość zaczynu, wynika t. zw. punkt optymalny w działaniu zaczynowem. Jest to temperatura, w której szybkość reakcji zaczynowej osiąga swe maksimum, jeśli ją porównywać w jednakowych pod względem składu mieszaninach, a rozmaitych temperaturach. Zwiększenie szybkości reakcji zaczynowej wskutek podniesienia temperatury przewyższa aż do temperatury optymalnej działanie zabójcze na ferment; począwszy od temperatury optymalnej działanie zabójcze bierze górę. Zaznaczając, że temperatura optymalna jest zależna od tychże czynników, od których zależy temperatura zabójcza, podajemy kilka danych:

Rodzaj zaczynu	Temperatura zabójcza	Temperatura optymalna
Pepsyna	65°	40°
Podpuszczka	W roztworach stężonych: 70° W roztworach rozcieńczonych: 65°	45°
Trypsyna	75° — 80°	W (H) = 10 ⁻⁸ : 55° „ (II) = 10 ⁻¹⁰ : 45°
Emulzyzna	70°	45°
Inwertaza	W t: 63°: rozkłada się połowa w 30'	55°

Szczególne ciekawy wyjątek stanowi papajotylna, która w temperaturach 80°—90° trawi biało niemal błyskawicznie (Delezenne, Mouton i Pożerski). Rozkład zaczynu nie jest w tych temperaturach tak raptowny, jak rozkład zaczynów innych, więc efekt dodatni wysokiej temperatury, a prawdopodobnie także zmiany chemiczne i stanu skupienia, zachodzące wtedy w białku, składają się na zjawisko niezmiernie szybkiego trawienia.

Pracując nad zaczynami zwierzęcymi, próbując np. ich moc trawienną, wystawiamy zazwyczaj mieszaninę zaczynu z podłożem na temperaturę 37° do 40°, utrzymywaną w tym celu w t. zw. cieplarni. W pobliżu tej temperatury znajdują się optymalne punkty dla większości zaczynów zwierzęcych. Jeśli zaś chcemy przerwać nagle reakcję zaczynową nieodwracalnie, to ogrzewamy mieszaninę nagle do 100° i przytem należy starać się o to, ażeby temperatura podniosła się jak najszybciej; w temperaturach pośrednich mogą zajść działania niepożądane, jak u papajotylny. Dlatego najlepiej zabijać zaczyn, wkraplając mieszaninę reagującą do wody, utrzymywanej w żywym wrzeniu. Jeśli chcemy wstrzymać reakcję odwracalnie, to ochładzamy mieszaninę w lodzie.

G. Wpływ stężenia jonów wodorowych.

Stężenie jonów wodorowych w mieszaninie reagującej jest — oprócz temperatury — najważniejszym czynnikiem, opanowującym działanie zaczynowe. Rozpoznano ten czynnik dopiero niedawno: ujawnił go w pełni badacz duński

S. P. L. Sørensen*), a teorię i szczegóły rozwinął L. Michaelis i jego uczniowie**).

„Nikt nie zaprzeczy, że na przebieg licznych przemian chemicznych, a szczególnie wszystkich spraw, obchodzących biologię, wpływa potężnie oddziaływanie „kwaśne“ lub „zasadowe“. Pomimo to wielu fizjologów nie posunęło się poza takie rozróżnienie, wyłącznie jakościowe, a to dlatego, że oznaczenie ilościowe kwasowości i zasadowości wymaga metod myślenia i pomiarów, które dotąd nie stały się przystępnymi ogółowi chemików-fizjologów.“

„Wskutek tego wiele badań, skądinąd starannych, podpada pod słuszną krytykę, gdyż sprowadzono w nich trafne spostrzeżenia do przyczyn fałszywych. Pewien uczony spostrzega, że surowica krwi wstrzymuje działanie inwertazy na cukier trzcinowy, i wnioskuje, że surowica zawiera ciała, przeciwdziałające inwertazie. W rzeczywistości można wywołać taki sam skutek zapomocą każdego roztworu wodnego, o podobnym stężeniu jonów wodorowych, jakie jest w surowicy. Inny uczony spostrzegł, że zarówno fosforan pierwszorzędowy jak drugorzędowy osłabia działanie djastazy ślinowej na skrobię, i stwierdził ze zdziwieniem, że mieszanina obydwu fosforanów wzmacnia działanie zaczynu: nie wpadło mu jednak na myśl, że zjawisko to tłumaczy się przez różne stężenia jonów wodorowych w tych trzech płynach.“ „Jeden znajduje, że pepsyna działa tylko w obecności jonów wodorowych, inny stwierdza, że także bez tych jonów: nie wiedzą, że nie ma wogóle roztworów wodnych, nie zawierających jonów wodorowych.“ (Michaelis)***).

Od chwili, kiedy te słowa pisano (1914), zmieniło się wiele w ocenie i uwzględnieniu stężenia jono-wodorowego, jako czynnika biologicznego.

Posiew, rzucony przez Sørensen a i przez Michaelisa, padł zwłaszcza w Ameryce na płodny grunt, i dzisiaj ogniwo wodorowe i szeregi indykatorów stały się na Zachodzie powszednim środkiem pomocniczym w badaniach biologiczno-chemicznych i lekarskich †).

Sørensen wykazał w r. 1907, że działanie zaczynów zależy tylko od stężenia jono-wodorowego w mieszaninie reagującej, a nie od zasobów kwasowych lub zasadowych, które się oznacza przez miareczkowanie. Udowodnił na inwertazie, katalazie i pepsynie, że każdy z tych zaczynów działa najmocniej przy określonym, właściwym dla danego fermentu, stężeniu jono-wodorowym: że ze względu na działanie zaczynowe istnieje optimum stężenia wodorowego podobnie, jak istnieje optimum temperatury. Sørensen sporządzał płyny o ściśle określonym stężeniu jonów wodorowych, stosując różne układy moderatorów ††): kwasu solnego z glikokolem, z cytrynianem i boranem sodowym; fosforanów; cytrynianu, boranu i glikokolu z wodorotlenkiem sodowym; optymalne działanie zaczynu okazało się niezależnym od rodzaju układu, jeśli tylko płyn zawierał jony wodorowe w stężeniu właściwym.

*) Enzymstudien, Biochemische Zeitschrift, t. 7, str. 45 (1907), t. 21, str. 131 (1909), t. 22, str. 352 (1909).

***) Biochemische Zeitschrift, t. 35, str. 386 (1911); t. 36, str. 280 (1911); t. 57, str. 70 (1913); t. 58, str. 148 (1913); t. 59, str. 77 (1914); t. 31, str. 345 (1911). Por. także: L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration (1914), str. 58—78.

****) Die Wasserstoffionenkonzentration, str. VII, VIII (1914).

†) Por. Clark, The determination of Hydrogen Ions, Baltimore 1920, także w tej książce, str. 95—118.

††) Por. str. 107—109.

Powołując się na pojęcia, odnoszące się do wyrażania pomiarów jonów wodorowych, a wyłożone wyżej*), przytoczymy stężenia optymalne dla kilku ważniejszych zczynów:

Tablica 50.

Rodzaj zczynu	Optimum działania		Wskaźnik wodorowy w sokach i płynach, w którychte zczyny działają
	(H)	pH	
Pepsyna	$\approx 10^{-2}$	1·7 — 2	1·77
Lipaza krwi	$1 \cdot 10^{-7}$ do $0 \cdot 26 \cdot 10^{-8}$	7·0 do 8·6	7·38 (38°)
Lipaza ręcznikowa . . .	$2 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 34 \cdot 10^{-3}$	3·7 do 2·9	
Lipaza żołądkowa	$2 \cdot 10^{-6}$	5·7	≈ 5 (żołądek osesków)
Djastaza ślinowa	$\approx 2 \cdot 10^{-7}$	6·7	6·79 ($1 \cdot 2 - 1 \cdot 6 \cdot 10^{-7}$)
Djastaza słodowa	$3 \cdot 10^{-5}$	4·5	
Trypsyna	$2 \cdot 10^{-8}$	7·7	7·7 ($0 \cdot 2 - 5 \cdot 10^{-8}$)
Erepsyna	$1 \cdot 6 \cdot 10^{-8}$	7·8	7·7
Katalaza	$\approx 10^{-7}$	≈ 7	
Inwertaza	$\approx 3 \cdot 10^{-5}$	4·5	
Emulzyna (działanie na salicynę)	$\approx 4 \cdot 10^{-6}$	$\approx 5 \cdot 4$	
Podpuszczka	$\approx 10^{-6}$	6	≈ 5 (żołądek osesków)
Maltaza		6·1 do 6·8	

Porządkując zatem ważniejsze zczyny zwierzęce wedle stężeń jonów wodorowych, w których działają optymalnie, otrzymamy (stosując do oznaczenia stężeń

*) Por. str. 99. Wykładnik czyli wskaźnik jono-wodorowy będziemy (za przykładem piśmiennictwa amerykańskiego) oznaczać przez znak pH, zamiast p_{H} ; zatem

$$-\log(H^+) = pH.$$

poglądowe znakowanie, wprowadzone przez Thunberga*), następujący szereg:

Zaczyn	Działa najmocniej, jeśli podłoże zawiera jony wodorowe w stężeniu miniprocentowym
Pepsyna	1 000 000 (oddział. mocno kwaśne)
Lipaza żołądkowa („ oseków)	200 (oddział. słabo kwaśne)
Podpuszczka	100 (oddz. bardzo słabo kwaśne)
Katalaza	10 (oddział. obojętne)
Lipaza krwi	10 (oddział. obojętne)
Trypsyna	2 (oddział. zasadowe)
Erepsyna	1-6 (oddział. zasadowe)

Rznt okiem na kolumny 3 i 4 w tablicy 50 ukazuje niezmiernie ciekawą prawidłowość a zarazem i doskonałość urządzeń chemicznych ustroju: widzimy, że stężenie jonów-wodorowych płynów i wydzielin zwierzęcych odpowiada dalece temu stężeniu, które zawiera środowisko optymalne

*) Współczesna chemja fizyczna i fizjologiczna liczy często stężeniami bardzo drobnymi, tak drobnymi, że stężenie jednoprocetowe jest w porównaniu z niem bardzo wielkie; zmusza to do używania bardzo wielkich mianowników. Th. Thunberg zaproponował niedawno (Skandinavisches Archiv f. Physiologie, t. 40, str. 14) wprowadzenie drobniejszych jednostek stężenia, a mianowicie:

$$\frac{1}{1000} \% \quad \text{czyli miliprocent: mp,}$$

$$\frac{1}{1000 \times 1000} \% \quad \text{czyli mikroprocent: mp,}$$

$$\frac{1}{1000 \times 1000 \times 1000} \% \quad \text{czyli milimikroprocent albo miniprocent: mmp.}$$

Uważam takie znakowanie za bardzo praktyczne i poglądowe, gdyż uzmysławia rząd wielkości podobnie, jak znaki μ , mm , cm i m w układzie metrycznym. Podając np. stężenie części składowych krwi, wyrazimy białko w odsetkach, elektrolity w mp, jony wodorowe w mmp, używając przytem tylko liczb całych.

Skład roztworu fizjologicznego soli wyraża się zatem następująco:

Na·Cl'	920 mp,
K·Cl'	42 mp,
Ca·Cl' ₂	24 mp,
Na·H·CO ₃ ''	15 mp.

Stężenie jonów wodorowych we krwi wynosi 47 mmp.

dla działania zawartych w nich zczynów. A więc pepsyna działa najmocniej przy kwasowości rzeczywistej soku żołądkowego, djastaza ślinowa przy oddziaływaniu śliny, dla trypsyny i erepsyny są w zasadowości soku jelitowego dane optymalne warunki: dla lipazy żołądkowej i dla podpuszczki przedstawia oddziaływanie słabo kwaśne w żołądku osesków środowisko najlepsze.

Badania Michaelisa objaśniły, na czem polega wpływ stężenia jonowodorowego na działanie zczynów.

Spróbujmy przedstawić pokrótce treść tych badań:

Ilości (wzgl. stężenia) zczynu (czynnego) porównuje się, mierząc czasy w których odbędą się pod ich działaniem jednakowe przemiany. Jeśli z dwóch rozcieńczonych prób inwertazy, dodanych do jednakowych ilości cukru trzcinowego, pierwsza rozłoży połowę cukru w przeciągu godziny, druga dopiero w przeciągu dwu godzin, to pierwsza próba zawiera dwa razy tyle inwertazy, aniżeli druga. Dajmy na to, że inwertaza działa najmocniej w stężeniu jonów wodorowych $pH = 4.5$, i że rozkłada w takim stężeniu połowę sacharozy (w 10%owym roztworze) w ciągu godziny; zaś w stężeniu: $pH = 6.7$ wykona się taki sam rozkład w przeciągu dwóch godzin: wnioskujemy wtedy, że płyn o stężeniu drugim zawiera w stanie czynnym tylko połowę tej inwertazy, która działa w roztworze o stężeniu pierwszym. Jeśli ta sama ilość fermentu (F) wywoła w roztworze optymalnym dany rozkład w czasie T , zaś w innym roztworze w czasie t_1 , to dany roztwór zawiera zczyn czynny nie w ilości F , lecz tylko ułamku tej ilości (f); mamy wtedy:

$$\frac{f}{F} = \frac{T}{t}$$

Badając zależność wartości, wyrażającej część czynną fermentu, od stężenia jonów wodorowych, otrzymano przebieg zupełnie podobny, jak przebieg części niedysocjowanej elektrolitów amfoterycznych, kwasów, albo części dysocjowanej zasad, w zależności od stężenia jonów wodorowych (por. ryc. 47 i 48, str. 238). Wierzecholek krzywej, punkt optymalny działania zczynu, może przedstawiać punkt izoelektryczny, czyli minimum bezwzględne dysocjacji amfolitu, albo minimum dysocjacji kwasu, albo wreszcie maksimum dysocjacji zasady. Nasuwało się zatem następujące ujęcie uważanej zależności: zczynny mają charakter słabego kwasu, słabej zasady, albo elektrolita amfoterycznego: w roztworze istnieją zatem jako jony dodatnie, jako jony ujemne i jako cząsteczki niedysocjowane. Otóż nie wszystkim tym stanom przypada działanie zczynowe, lecz tylko (zależnie od rodzaju zczynu) albo cząsteczce niedysocjowanej, albo jonowi dodatniemu, albo ujemnemu.

Istnienie takich jonów koloidowych wykrywa się na podstawie kateforezy: cząstki lub cząsteczki dodatnie zachowują się jak katjony elektrolitów, wędrując do katody, cząstki ujemne gromadzą się dokola anody. Ciała amfoteryczne zachowują się różnie, zależnie od właściwego sobie punktu izoelektrycznego i od stężenia jonów wodorowych w roztworze, w którym się znajdują: w stężeniach (H^+) wyższych, niż punkt izoelektryczny, tworzą katjony, w niższych dają anjony. Oznaczenie charakteru elektrochemicznego zczynu umożliwia rozpoznanie, w jakim stanie cząsteczki ferment jest czynny. Jeśli zczyn, działający (podobnie jak inwertaza) w oddziaływaniu słabo kwaśnym, wędruje w takim oddziaływaniu ku anodzie, tedy jest sam kwasem, albo kwaśnym amfolitem. A jeśli stężenie jonowodorowe, optymalne dla tego zczynu, jest wyższe, niż punkt obojętny, to odpowiada ono minimum dysocjacji kwasowej zczynu samego, a stąd wniosek, że tylko cząsteczka niedysocjowana fermentu działa jako zczyn czynny. Tak ma się rzecz z inwertazą.

W podobny sposób udało się wykazać, że gdy kwaśna inwertaza działa całą cząstką niedysocjowaną, to trypsyna, która ma charakter kwasu, trawi białko swoimi anjonami, gdyż optimum działania odpowiada maksymalnej dysocjacji kwasowej: podobnie ma się rzecz również z kwaśną erepsyną; natomiast amfoteryczna pepsyna, trawiąca białko w płynie kwaśnym, działa tylko przez swoje katjony.

Wyższe stężenia kwasów i zasad niszcza wszystkie zczyny; niektóre fermenta niszczą już w słabych kwasach (djastaza ślinowa), inne już w bardzo słabych zasadach (pepsyna).

H. Wpływ innych jonów.

Wpływ jonów, zawartych w solach obojętnych i nie zmieniających stężenia jono-wodorowego, nie daje się ująć ze wspólnego punktu widzenia. Wiele działań, przypisywanych solom obojętnym wzgl. ich jonom, polegało w istocie na zmianach, wywołanych w kwasowości: tak np. dodanie octanu do roztworu, zakwaszonego kwasem octowym, obniża stężenia jonów wodorowych.

Abstrahując narazie od takich przypadków, gdzie składnik mineralny bierze udział pośredni, mniej lub więcej wyjaśniony, w reakcji zaczynowej, ograniczymy się do rozpatrzenia tych przypadków, w których sól mineralna działa wyraźnie na sam zaczyn.

Djastaza (zarówno ślinowa jak trzustkowa) traci zupełnie zdolność rozkładania skrobi, jeśli ją poddać djalizie wyczerpującej. Zdolność trawienia powraca z dodaniem soli kuchennej, albo innych soli potasowych, zawierających anjon Cl' , Br' , NO_3'' , SO_4'' , $\text{CH}_3\text{COO}'$, $\text{H}_2\text{PO}_4'$. Wpływ korzystny zależy przytem tylko od anjonu, a ze wzrostem koncentracji soli przechodzi przez optimum: nadmiar soli szkodzi; z wpływem obecności soli, która jest warunkiem nieodzownym działania djastazy, sumuje się dopiero wpływ stężenia jonów wodorowych, a optimum tego stężenia jest różne, zależnie od rodzaju anjonu, obecnego w roztworze. Wpływ jonów na djastazę tłumaczy się w sposób następujący:

Działanie djastatyczne wywiera nie sama djastaza organiczna, lecz związek tego ciała (prawdopodobnie amfoterycznego) z anjonem. Właściwa czynna djastaza jest w istocie chlorkiem (azotanem, octanem, lub siarczanem) djastazowym. Najenergiczniej działa chlorek djastazy, słabiej azotan, siarczan, wreszcie octan; djastaza ma jednak największe powinowactwo do anjonu azotowego. Każda z tych soli ma odmienne optimum jono-wodorowe. W warunkach fizjologicznych wydziela się tylko chlorek djastazowy, dla którego optimum jono-wodorowe stanowi $\text{pH} = 6.7$; dla azotanu oddziaływanie bardziej zasadowe ($\text{pH} = 6.9$). Łatwo stąd zrozumieć, że zadanie djastazy ślinowej azotanem sodowym obniży działanie, gdyż powstaje azotan, sam przez się mniej czynny i wymagający innego stężenia jono-wodorowego.

Działanie soli na inne zaczyny nie jest dotąd równie dokładnie zbadane i trudno orzec, czy istota tych działań jest podobną jak na djastazę. Działanie wapnia na czynniki, uruchamiające zaczyn włóknikowy we krwi, a trypsynę trzustkową (w braku enterokinazy jelitowej) ma charakter nieodwracalnego, jednorazowego działania.

Z temi sprawami wiąże się ściśle kwestja t. zw. czynników współdziałających z zaczynami, czyli kofermentów. Działanie takich czynników nie różni się zasadniczo od działania anjonów w wypadku uważanym powyżej.

Nazwę koenzymu zastosował po raz pierwszy G. Bertrand, charakteryzując przez tę nazwę udział soli wapniowych w działaniu pektazy i udział soli manganowych w pewnych zaczynach utleniających, pod których działaniem krzepnie sok sumaku (*rhus vernicifera*), dając lak japoński. Pojęcie kofermentu rozwinęło się szczególnie w ciągu badań nad fermentacją alkoholową, wywołaną przez sok drożdżowy, zymazę. Jeśli zymazę odsączyć na sączku porcelanowym, uszczelnionym przez żelatynę, a zatem poddać ją ultrafiltracji, to część, pozostała na sączku — (A) — zawiera wprawdzie zaczyn, ale nie wywołuje sama fermentacji cukru: jeśli ją mieszać z częścią przesączoną (B) i z cukrem, to fermentacja nastąpi. Podobnie można rozdzielić zymazę przez djalizowanie. Otóż część A zawiera zaczyn właściwy, który daje się zniweczyć przez zagotowanie; część B natomiast ciało, które można bez zatrącenia wpływu na fermentację gotować, albo zastąpić przez odwar drożdżowy, mięśniowy, gruczołowy. Nie można jednak ciała B zastąpić przez żadną z pospolitszych soli. Część A mieszaniny zaczynowej, nie

wytrzymującą gotowania, określa się jako ferment, część B djalizującą, sączącą się przez ultraszyczki i ciepłotrwałą określa się jako koferment.

Niedawno wykazano, że ten sam czynnik, który jako koferment bierze udział w rozkładzie cukru przez drożdże, odgrywa rolę podobną w oddychaniu tkanek zwierzęcych. Świeża miazga mięśniowa, obłana mieszaniną fosforanów, utrzymująca właściwe stężenie (H^+), oddycha przez wiele godzin po śmierci zwierzęcia, zużywając tlen i wytwarzając dwutlenek węgłowy; traci jednak tę własność, jeśli ją wymyć starannie wodą. Otóż wyciąg z mięśni świeży lub zagotowany przywraca miazdze wymytej przemianę materji, a daje się zastąpić w pełni przez wyciąg z drożdży. Koferment, o którym tu mowa, musi być rozpowszechniony w komórkach i spełniać ogólnie funkcje podobne. (O. Meyerhoff.)

Doświadczenia, w których zaznacza się wpływ czynników, współdziałających w reakcjach zaczynowych, ukazują, w jakim stopniu ustroje używają narzędzi złożonych do wykonywania działań katalitycznych. Zamki, przez które są spojone atomy w ciałach organicznych, otwierają się w ustrojach gładko, bez uszkodzenia, ale przy pomocy kunsztownych, złożonych kluczyków.

Stosunek kofermentów do zaczynów ujął (G. Bertrand*) w sposób nader oryginalny: wychodząc głównie z doświadczeń nad pewną klasą zaczynów utleniających, uważa te częste składowe, które się określa jako kofermenty, za składniki istotne układu działającego, zdolne same przez się do działania katalitycznego, choć w słabym stopniu. Dopiero współdziałanie drugiego ciała, które zazwyczaj jest bardziej złożone, koloidowe, niestałe, a samo przez się nieczynne, stwarza dla ciała pierwszego warunki działania energicznego. W takim oświetleniu wydaje się kwas solny właściwym narzędziem działania pepsyny, zasada narzędziem erepsyny i trypsiny, mangan lub żelazo narzędziem fermentów utleniających. Itotnie, zaczyny trawienne działają jak kwasy albo jak zasady, a pewna klasa zaczynów utleniających tak, jak żelazo lub mangan.

Pomiędzy metalami ciężkimi odgrywają szczególniejszą rolę mangan i żelazo, które w działaniu pewnych zaczynów utleniających są, zdaje się, niezbędne.

Większość innych metalów ciężkich, głównie rtęć, srebro, ołów, wstrzymuje działanie zaczynów.

W związku z wpływem jonów metalów ciężkich na zaczyny opiszemy pokrótce rodzaj działań chemicznych, wywieranych na procesy biologiczne przez szczególnie drobne ilości metalów lub soli, a określanych pospolicie jako działania oligodynamiczne; istota tych działań polega, być może, we wpływie drobnych ilości elektrolitów lub koloidów metalowych na zaczyny. Podamy przykłady:

Badania Bertranda i Javilliera wykazały wpływ, który wywiera obecność w pożywce bardzo drobnych ilości cynku i manganu na wzrost pleśni:

Jeśli pożywka	Wtedy ilość pleśni (kropidlaka) zebrana wynosi
1. Nie zawiera ani Zn^{++} , ani Mn^{++}	1.45 g
2. Zawiera Zn^{++} w stężeniu 1:500000	4.10 g
3. Zawiera Mn^{++} w stężeniu 1:5000	2.79 g
4. Zawiera Zn^{++} i Mn^{++} jak 2) i 3)	4.35 g

*) Revue scientifique, t. 47, str. 606—619 (1909).

Obecność soli żelazowych i cynkowych wywiera wpływ głównie na wzrost pleśni, ale zarodniki nie tworzą się w braku manganu.

Drobne, najdrobniejsze ilości miedzi lub srebra, które rozpuszczają się w zetknięciu się metalu czystego z wodą czystą, wywierają wpływ zabójczy na ustroje, np. na glony lub na kijanki; jeżeli 12 l wody przekroplonej stało przez cztery dni na 12 monetach dwufenigowych, to rozpuściła się jedna część miedzi w 7700000 części wody; roztwór taki zabija komórki skrętnicy (*spirogyra*) w przeciągu minuty. Zazwyczaj metal, zawarty w wodzie jako dodatni koloidowy tlenek, wodorotlenek albo węglan, ulega adsorpcji albo wytrąceniu wskutek obecności w wodzie nieczystej innych koloidów ujemnych, oraz powieźchni ujemnych, które adsorbują albo wytrącają jadowite katjony; podobnie działają jony wielowartościowe.

Wpływ niektórych związków organicznych na działanie zaczynów jest ważny dlatego, że w eksperymentach nad fermentami dodaje się takich związków dla wykluczenia rozwoju drobnoustrojów w podłożu działania zaczynowego. Czynniki przeciwnie nie są naogół nieszkodliwe dla zaczynów samych; wybieramy zazwyczaj takie, które niszczą ustroje żywe, wstrzymują działanie zaczynów w najslabszym stopniu. A więc eter, który najmniej szkodzi fermentom; toluol, nadający się szczególnie dlatego, że nie jest tak lotny jak eter; bardziej szkodliwy chloroform; wreszcie fenol i tymol. Najlepiej nadaje się toluol, z którym wstrząsa się mieszaninę zaczynu i podłoża aż do nasycenia, poczem nalewa się warstewkę na powierzchni, oraz tymol, który dodaje się w wodnym roztworze, pozostawiając kryształek tymolu, pływający na powierzchni mieszaniny.

Wszystkie te ciała, o charakterze narkotyków, wywierają wpływ osłabiający na zaczyny, ale wpływ ten jest o wiele mocniejszy na zaczyny związane w strukturze żywej, aniżeli na zaczyny rozpuszczone. Stąd reakcje, które można wywołać przez działanie komórek żywych, komórek zabitych lub uszkodzonych, lub wreszcie zaczynów z nich wyciśniętych (np. fermentacja alkoholowa cukru) doznają o wiele znaczniejszego osłabienia, jeśli narkotyk (lub środek odkażający) działa na komórkę żywą, aniżeli jeśli działa na komórkę uszkodzoną. Na ferment ciałkomórkowy izolowany narkotyk wywiera wpływ najslabszy.

Sposób działania ciał uważanych, wywierających wpływ odwracalny (t. j. ustępujący z usunięciem jadu), polega zapewne na adsorbowaniu się w powierzchni cząstek fermentowych i uczynieniu ich podatniejszymi na wpływy strącające elektrolitów^{*)}. Ale łatwo sobie wyobrazić, że już samo zalepienie powierzchni cząsteczek zaczynowych przez ciało zaadsorbowane może udaremnić działanie katalityczne fermentów.

J. Wpływ stężenia zaczynu.

Poszukiwanie praw, wyrażających przebieg reakcji zaczynowej w zależności od stężenia zaczynu i podłoża, było przedmiotem bardzo licznych rozważań teoretycznych i badań eksperymentalnych. Znajomość tych praw miałyby istotnie wielkie znaczenie dla metody badań zaczynowych i dla celów praktycznych. Ponieważ nie umiemy wyosabniać analitycznie zaczynów, lecz w ocenie ilościowej kierujemy się jedynie mocą działania, przeto ściślejsza ocena ilościowa stężenia zaczynu dałaby się oprzeć tylko na prawie, określającym zależność mocy działania od ilości czy stężenia zaczynu; podobnie mierzy się ściśle stężenie jonów wodorowych przez oznaczenie szybkości, z jaką dany płyn inwertuje cukier trzcinowy albo rozkłada ester djazoctowy^{**)}. Stężenie (II) jest w tych przypadkach wprost proporcjonalne do szybkości inwersji.

*) Por. str. 163 i rozprawę przytoczoną na tej stronie.

***) Por. str. 447.

Badania, poświęcone tym prawom, nie doprowadziły do prawa prostego i jasnego, ale raczej do przeświadczenia, że zależność szybkości reakcji od stężenia zaczynu podlega w różnych warunkach różnym prawom.

Szybkość reakcji zaczynowej mierzy się (jak już wspomniano) w ten sposób, że porównywa się okresy czasu, w których odbywa się reakcja w jednakowym zakresie: tak np. czasy, potrzebne, ażeby stężenie podłoża opadło do połowy. Z tego czasu i ze stężenia pierwotnego można przecież w prosty sposób obliczyć współczynnik szybkości dla reakcji jedno- i dwucząsteczkowej, jak uzasadniono powyżej*). Porównując przytem reakcje, przebiegające pod wpływem różnych ilości zaczynu, porównywa się jednakowe stosunki ilościowe dla ciała przekształcanego i jego produktów: w takich warunkach zmienia się eksperymentalnie jedynie stosunek ilościowy zaczynu do ciała przekształconego.

Otóż z większemi wahaniami tego stosunku zmienia się także prawo, określające zależność intensywności działania zaczynowego od stężenia zaczynu.

Jeżeli mamy roztwór rozcieńczony, zawierający ciało reagujące w bardzo wielkim wobec zaczynu nadmiarze, wtedy są dane warunki dla maksymalnego związania się zaczynu z podłożem. W takich warunkach szybkość reakcji jest wprost proporcjonalna do stężenia zaczynu, który w każdej chwili jest zajęty całkowicie przez ciało reagujące.

Taka zależność istnieje np. dla ścinania się sernika pod działaniem podpuszczki żołądkowej, dla fermentacji cukru przez zymazę, dla rozkładu mocznika przez ureazę, dla rozkładu peptydów przez eropsynę. Dla ścinania się mleka ujęto je w równania:

$$t = \frac{k}{v}$$

gdzie t oznacza czas, upływający od dodania podpuszczki do ścięcia się mleka, f oznacza stężenie zaczynu, a k współczynnik. Ponieważ szybkość reakcji v można wyrazić przez liczbę proporcjonalną do odwrotności czasu t , przeto można prawo powyższe zamienić na

$$(1) \quad v = \frac{1}{k} \cdot f.$$

Jeżeli jednak stężenie zaczynu jest większe, jeśli ciało ulegające przetworzeniu jest ciałem koloidowem, jeśli spotkania się cząsteczki zaczynu i podłoża są rzadsze, a wiązanie się wzajemne podlega prawom adsorpcji — wtedy ustaje owa proporcjonalność prosta do stężenia zaczynu; ze wzrostem stężenia zaczynu szybkość rozkładu nie wzrasta proporcjonalnie, lecz pozostaje za niem w tyle. Szybkość reakcji nie jest już proporcjonalna do stężenia zaczynu, jak wyraża równanie powyższe (1), lecz do jakiejś potęgi ułamkowej stężenia:

$$v = \frac{1}{k} \cdot f^n \quad (**)$$

czyli

$$(2) \quad v = \frac{1}{k} \sqrt[n]{f},$$

gdzie n oznacza liczbę, która nie jest — jak stwierdzono — większą niż 2. Wedle skrajnego przypadku tego prawa, gdzie $n = 2$, a który odnosi się (w znacznym przybliżeniu) do działania zaczynów trawiennych w warunkach naturalnych,

*) Por. str. 436, 439.

**) Co do krzywych parabolicznych, wyrażających takie prawa, odsyłamy do str. 133 tej książki.

względnie w niewielkich rozcieńczeniach soków trawiennych, szybkość rozkładu jest proporcjonalna do pierwiastków kwadratowych ze stężeń zaczynu: jeśli np. mamy sok żołądkowy, rozcieńczony kwasem solnym trawiennym

szesnastokrotnie, dziewięciokrotnie, czterokrotnie i nierozcieńczony, to roztwory te strawią jednakową ilość białka w przeciągu, dajmy na to,

czterech, trzech, dwóch i jednej godziny.

Wobec nieściśłości tej reguły, nazwanej regułą Schütta albo Borysowa, można jej nadać nawet formę twierdzenia, że ilości przetworzone w jednakowym czasie są proporcjonalne do pierwiastka ze stężenia zaczynu. Zaznaczamy, że reguła Schütta-Borysowa jest ważną tylko w przybliżeniu, i to we większości wypadków tylko w pierwszej połowie przebiegu reakcji, dopóki stężenie podłoża jest jeszcze dość duże; ograniczając się do podania przykładu, odsyłamy czytelnika, interesującego się kinetyką działań zaczynowych, do opracowań specjalnych tego przedmiotu *).

Mierzono np. działanie trypsyny na sernik, oznaczając czas, w którym zaczyn ten, trawiąc w różnych stężeniach, wywoływał taką zmianę podłoża, że przewodnictwo elektrolityczne wznosiło jednakowo. Podłoże stanowił 2·5% roztwór kazeinianu amonowego.

W przebiegu pierwszego okresu, obejmującego strawienie $\frac{1}{3}$ części podłoża, obserwowano, że jeżeli

Stężenie względne trypsyny wynosiło	1	2	4
wtedy czas, potrzebny na wzniesienie przewodnictwa o $800 \frac{1}{\text{megohm}}$ wynosił minut	19	10	4·5
na podstawie założenia proporcjonalności zupełnej oblicza się minut	19	9·5	4·75

A zatem w tej fazie reakcji istnieje proporcjonalność zupełna między szybkością reakcji a stężeniem zaczynu. Inaczej w fazie późniejszej. Ażeby podnieść przewodnictwo z $1300 \frac{1}{\text{megohm}}$ do $1800 \frac{1}{\text{megohm}}$ trzeba, przy użyciu trypsyny w stężeniu względnym

1 2 4
81 55 41

minut. Gdyby szybkość reakcji była proporcjonalną do stężenia zaczynu, to odpowiadające okresy wynosiłyby:

81 40·5 20·25

minut; na podstawie założenia proporcjonalności do pierwiastka ze stężenia zaczynu okresy wynosiłyby:

81 57 40·5

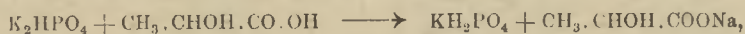
minut. Widzimy, że w tem stadium trawienia sernika przez zaczyn trzustkowy istnieje proporcjonalność pomiędzy szybkością reakcji a pierwiastkiem kwadratowym ze stężenia zaczynu.

*) Por. artykuł R. O. Herzoga w dziele Oppenheimera, Die Fermente, wyd. 4 (1913), tom 2, str. 948—1036, oraz H. Euler, Die Chemie der Enzyme (1921), wyd. 2, tom 1.

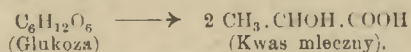
K. O czynnikach, wstrzymujących w sposób swoisty działanie zaczynów.

Jeżeli reakcja, przebiegająca pod wpływem zaczynu, postępuje i zbliża się do stanu równowagi, to szybkość jej opada wedle prawa, które wyłożono powyżej*): odnosi się ono zarówno do reakcji zaczynowych jak do reakcyj, odbywających się bez wpływu energiczniejszych katalizatorów. W reakcjach zaczynowych wchodzi jednak w grę czynniki inne, które wstrzymują przemianę w sposób ostrzejszy, aniżeli działanie stężenia przetworów w reakcjach, katalizowanych przez jony wodorowe lub inne.

Czynniki te mogą być swoiste lub nieswoiste. Nieswoistymi mogą być jady ogólne, powstające w reakcji. Miazga mięśniowa np. przetwarza glikogen w kwas mleczny: zawarty w mięśniach układ fosforanowy (K_2HPO_4 i KH_2PO_4), stanowiący potężny moderator oddziaływania*), zapobiega początkowo znaczniejszemu przesunięciu się stężenia jonów wodorowych w kierunku oddziaływania kwaśnego, ale skoro cały fosforan drugorzędowy wyczerpie się w reakcji:



wtedy zapanuje w miazdze oddziaływanie kwaśne, które wstrzyma dalszy przebieg reakcji



Zobojętnienie fosforanu drugorzędowego przez dodanie pierwszorzędowego, albo zmieszanie miazgi mięsnej od razu z większą ilością układu fosforanowego obojętnego, umożliwi przetworzenie w mleczan sodowy większej ilości cukru, względnie glikogenu.

W wypadku uważanym mamy przykład na nieswoistą autokatalizę ujemną: reakcja saina wytwarza ciało, które wstrzymuje działanie zaczynu przez zmianę stężenia jono-wodorowego.

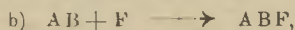
Istnieje jednak inny rodzaj oddziaływania zaczynów na przetwory reakcyj, które odbyły się pod ich własnym działaniem: jest to wstrzymanie działania zaczynowego wskutek związania zaczynu z przetworem.

Takie działania spotyka się we wszelkich hidrolizach zaczynowych. Maltoza wstrzymuje rozkład skrobi pod działaniem djastazy; glukoza hamuje działanie maltazy na maltozę; cukier inwertowany działanie inwertazy. Działanie przetworów na zaczyn zatrzymuje reakcję hidrolityczną na stanie równowagi pozornej, różnej od tej, do której doprowadzą np. jony wodorowe lub inne katalizatory nieswoiste.

Weźmy pod uwagę reakcję:



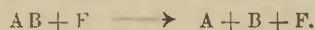
Działanie zaczynu F przyspiesza ją przez to, że pośrednio pozostaje związek



która rozpada się w dwu etapach:



Suma reakcyj (b + c + d):



*) Por. str. 109.

Ten sam proces może się jednak pod działaniem innego zaczynu odbyć odmiennie, a mianowicie: powstanie pośrednio nie ciało $A - B - F_1$, lecz $F_1 - A - B$, a ciało $F_1 A B$ rozpadnie się wedle równań:



Przyjmijmy, że reakcje b) i b₁), oraz d) i d₁) przebiegają bardzo szybko, a że powolniejsze reakcje c) i c₁) nadają miarę szybkości całej reakcji. Jeżeli w mieszaninie reagującej nagromadzą się ciała A i B, to reakcje c) i d), a względnie c₁) i d₁) mogą ulec wstrzymaniu wskutek związania zaczynu z przetworami, a to na mocy prawa działania mas, stosującego się nie tylko do reakcji samej, lecz również do stadiów pośrednich. Ale już sama obecność ciała A w stężeniu większem zahamuje reakcję, odbywającą się pod wpływem zaczynu F; obecność ciała B natomiast wstrzyma działanie zaczynu F₁: pierwsze przeciwdziała reakcji c), drugie reakcji c₁).

Takie przypadki są znane. Laktaza kefirowa (z drożdży kefirowych) i laktaza jelitowa ssaków, oraz migdałowa, rozkładają laktozę jednakowo na d-glukozę i d-galaktozę. Ale laktazę jelitową wstrzymuje glukoza już w stężeniu 2% wem; podobnie i laktazę migdałową; galaktoza nie wpływa na nią zupełnie; natomiast laktazę kefirową wstrzymuje tylko galaktoza, glukoza pozostaje bez działania. Widocznie, że reszta glukozy wchodzi w ściślejsze, bezpośrednie związki z zaczynem jelitowym, galaktoza natomiast z kefirowym. Ciekawe wyniki otrzymano w eksperymentach nad trawieniem peptonów i peptydów niższych: okazało się, że aminokwasy wstrzymują zaczyn trawienny, ale tylko aminokwasy optycznie czynne; glikokol nie działa zupełnie. Optyczne antypody aminokwasów rodzinnych, jak l-alanina lub d-lenecyna, nie wpływają zupełnie na zaczyn trawienny, który nie rozkłada peptydów, złożonych z takich aminokwasów. Ta grupa faktów stanowi ważne poparcie takich poglądów na istotę działania zaczynowego, oraz istotę wstrzymywania tego działania przez przetwory, jakie tu wyłożono.

Wchłonięcie, odprowadzenie i zużycowanie przetworów reakcji reguluje w ustrojach szybkość reakcji, a potężne działanie przetworów jest hamulcem, który bezpośrednio reguluje działanie zaczynów. W jelicie wchłaniają się szybko kwasy tłuszczowe, umożliwiając sprawne działanie lipazy; wchłaniają się cukry proste i maltoza, usuwając hamulce zaczynów djastatycznych oraz inwertazy; znikają peptydy i aminokwasy, które wstrzymałyby działanie trypsyny. Piękny przykład zaczerpnijemy z fizjologii roślin: w kiełkującym nasieniu zbożowym usunąć białek, a zastąpić go przez przeciek gipsowy, komunikujący się ze zbiornikiem wody; skrobja nasienia ulegnie zupełnie a szybkiemu rozkładowi, jeżeli gips komunikuje się większym zbiornikiem wody, do której przeniesie się wessana przez przeciek maltoza; jeśli zbiornik jest bardzo mały (np. kropla wody), to skrobja pozostanie nierozłożoną (Hansteen, Purjewicz), gdyż maltoza nie usunie się z nasienia i zahamuje działanie djastazy.

Szczególony rodzaj czynników, wstrzymujących zaczyny w sposób swoisty, stanowią ciała, które wiążą się z zaczynami, uchylając je od reakcji właściwej, a nie biorą przytem udziału w reakcji zaczynowej.

Niestety materiał eksperymentalny, odnoszący się do tych czynników, jest mocno skażony przez zaniedbanie ważnych czynników, od których zależy szybkość reakcji zaczynowych, a rozważania teoretyczne są podobnie zamażone przez zbyt

skwapliwe zastosowanie domniemanych faktów do wytlómaczenia zagadkowych zjawisk odporności tkanek na działanie zaczynów.

Istnienie ciał, które w sposób swoisty przeciwdziałają zaczynom trawiennym, stwierdzono u glist pasorzytniczych, żyjących w jelicie. Glisty są odporne na działanie trypsyny, a udało się wyciągnąć z nich substancję niekoloidową, rozpuszczalną w alkoholu 85^o wym, znoszącą zagotowanie w roztworze kwaśnym lub obojętnym: ciało to wstrzymuje działanie trypsyny, ale znika z czasem, po upływie dni rozkłada się prawdopodobnie; trypsyna wywiera wtedy swoje działanie. W tym wypadku istnieje, zdaje się, ciało swoiste wyrobione przez ustrój glisty, i to w celu ochrony przed zaczynami trawiennymi żywiciela.

Drugą grupę ciał, uchylających zaczyny, głównie trypsynę i podpuszczkę, stanowią białka rodzime, a szczególnie grupa albuminowa: albumina surowicza i albumina białka kurzego.

Jeśli dodać surowicy do mieszaniny podpuszczki z mlekiem, to mleko zetnie się o wiele później (np. po 135') aniżeli z tą samą podpuszczką, a bez surowicy (po 9'). Ogrzanie surowicy, albo wystawienie na działanie kwasu solnego 0·2^o/₁₀₀wego, odbiera jej własność wstrzymywania podpuszczki, a działanie takiego kwasu na mieszaninę podpuszczki i surowicy również przywraca własności ścinania, poprzednio ztracone.

Podobnie działa na trypsynę surowica albo białko jaja kurzego. Zaczyn nie ulega pod działaniem białka zniszczeniu, lecz tylko wiąże się z nim: widocznie sporo w białku grup, obdarzonych powinowactwem do pewnych grup zawartych w zaczynie; skutkiem tego zaczyn wiąże się z ciałem odpornym na jego działanie i unieruchamia się w ten sposób. A białko surowicze samo, zarówno jak białko jaja kurzego, są w stanie rodzinnym odporne na działanie trypsyny. W przewodzie pokarmowym porządek spraw trawiennych jest taki, że pepsyna działa na białka już nie rodzime*), lecz zdenaturowane przez działanie kwasu, zamieniając je w albumozy; trypsyna działa znowu na albumozy, albo co najmniej na białeczany kwaśne lub zasadowe.

Działanie białek na zaczyny nie różni się zasadniczo od działania węgla zwierzęcego, lub innego ciała adsorbującego.

Kilka słów o surowicach, które pochodzą ze zwierząt uodporniczych przez wstrzykiwania dożylnie danych zaczynów, mają zawierać swoiste „antyfermenty“, niweczniki tych zaczynów. Jeśli wstrzyknąć zwierzęciu białka obcego, wtedy pojawi się w surowicy po jakimś czasie niwecznik, skierowany przeciw tej substancji: strącający ją, jeśli ciało obce jest białkiem, zobojętniający ją, jeśli jest toksyną, zlepiający lub rozpuszczający, jeśli jest krwinką obcą lub drobnoustrojem. Niweczniki takie są w wysokim stopniu swoiste**).

Otóż próbowano utrzymać swoiste niweczniki, uodporniając zwierzęta przez kilkukrotne wstrzykiwania dożylnie zaczynów, a raczej preparatów, zawierających zaczyny. Otrzymało przez wstrzykiwanie emulzyny surowice, które rzekomo zatrzymywały (w sposób swoisty) działanie emulzyny; wstrzykując już to podpuszczkę roślinną (karczochową), już to cielęcą, otrzymywano surowice wstrzymujące w przypadku pierwszym tylko działanie na mleko podpuszczki karczochowej, w drugim hamującą tylko podpuszczkę cielęcą. Liczba takich niweczników zaczynowych mnożyła się ciagle: otrzymano surowice przeciw lipazie, laktazie, djastazie, pepsynie,

*) Mamy na myśli białka rodzime, stanowiące budulce ustrojowe. Sernik, który ulega w stanie rodzinnym działaniu trypsyny, nie jest białkiem tkankowym, lecz osobliwym białkiem, przeznaczonym na cele pokarmowe.

**) Por. str. 261.

trypsynie, przeciw proteazom tkankowym, leukocytowym, drożdżowym, bakteryjnym, nawet przeciw zaczynowi włóknikowemu.

Podamy przykład działania surowicy przeciwpodpuszczkowej, otrzymanej przez wstrzykiwanie podpuszczki cielęcej (Hedin):

M l e k o ś c i n a s i ę		
pod działaniem podpuszczki	w obecności surowicy przeciwpodpuszczkowej	bez surowicy przeciwpodpuszczkowej
	w przeciągu minut	
Cielęcej	79	16
Baraniej	25	15
Wieprzowej	11	16
Króliczej	15	16
Końskiej	12	13
Szczupaczej	13	14

Z tego przykładu wynika zawartość w surowicy czynnika, wstrzymującego działanie podpuszczki cielęcej, poniekąd także baraniej, a zupełnie obojętne wobec podpuszczek nieprzeżuwaczów.

Zauważymy jednak, że przeciw istnieniu tych rzekomych niweczników przeciwczynowych podniesiono poważne wątpliwości, które piszący te słowa w pełni podziela. Eksperymentów powyższych nie wykonywano przy pomocy zaczynów indywidualnych, lecz wstrzykiwano preparaty, zawierające oprócz zaczynu także białka obce zwierzęciu nastrzykiwanemu, właściwie tym tkankom lub wydzielinom, z których zaczyny pochodziły. Stąd powstaje we krwi królika, nastrzykniętego emulzyją migdałową, ciało stracające białko migdałowe: osad powstający adsorbuje emulzyję, osłabiając jej działanie. Na tem polega może cała swoistość tych domniemyanych niweczników. Drugim czynnikiem, wziętym niejednokrotnie za działanie hamujące surowicy przeciw zaczynowej, jest zmiana stężenia jonów wodorowych, wywołana przez dodanie surowicy.

L. Pochodzenie zaczynów.

Możemy o pochodzeniu i powstawaniu zaczynów powiedzieć tylko tyle, że są to wytwory substancji zorganizowanej i żywej; nie dostrzeżono nigdy utworzenia zaczynu poza komórką, a jeśli zaobserwowano pojawienie się właściwości zaczynowych w wydzielinie, soku wyciśniętym, komórkach zabitych, to fakty takie były zawsze — bez sztucznego tłumaczenia — zrozumiałe jako uruchomienie zawartych tam profermentów, albo jako wytworzenie warunków, korzystnych dla działania zaczynów.

Niewiadomo nie ani o tworzyw, z którego zaczyn powstają, ani o rodzaju reakcji, w których komórka je wyrabia. Aczkolwiek traktowaliśmy reakcje, w których ciała znanego rodzaju przerabiali się na warsztacie żywej substancji tak, jak traktujemy reakcje chemiczne wogóle, jako uwarunkowane przez układ atomowy w cząsteczce, powinowactwo i szybkość reakcji, unikając hipotez, takich, jak włączenie się ściślejsze ciał reagujących w cząsteczkę „protoplazmy“, w której obrębie dopiero przekształcenie miałyby się odbyć: to jednak w sprawie wyrobienia zaczynów nie odmówimy racji tym, którzy hipotezę o ściślejszym związku zaczynów ze strukturą substancji żywej wyrażają przez obraz, w którym zaczyny wyrastają w strukturze żywej samej, odszczepiając się później w celu działania metaplazmatycznego. Taki obraz niechaj narazie zastąpi ściślejsze pojęcia, których dotąd brak.

W substancji żywej są dane możliwości wytworzenia bardzo licznych zaczynów, których rodzaj zależy poniekąd — w ramach uwarunkowanych przez rodzaj komórki — od warunków, w których dany ustrój żyje. Naogół ustroje — zarówno jednokomórkowe jak tkankowce — wyrabiają i wydzielają takie zaczyny, jakich im w danych warunkach potrzeba do opanowania, przygotowania i przerobienia zwykłego pokarmu; mogą jednak za zmianą warunków, albo rodzaju pokarmu, zwiększyć w szerokim zakresie produkcję zaczynów, nawet takich, które poprzednio w niedostrzegalnych tylko wyrabiały się ilościach, albo też takich, — jeśli ktoś woli takie wyobrażenie, — które były tylko związane w protoplazmie.

Różnice ilościowe w produkcji zaczynów występują np. u liści, które wyrabiają w ciągu nocy djastazę, uruchamiającą skrobię, wytworzoną w ciągu naświetlenia dziennego; gdy natomiast za dnia, podczas czynności przyswajania, bywa w liściach djastazy.

W kielkach nasion zjawiają się zaczyny dopiero podczas kiełkowania. Szczególnie szeroki rąb przystosowania się do rodzaju pożywki spotykamy u zaczynów drobnoustrojów, drożdży, grzybów, pleśni. Najkrytyczniejsze badania ilościowe wykazały, że w pleśniach (kropidlakach), rosnących na skrobi wznosi się znacznie ilość zaczynu djastatycznego.

Jelito człowieka dorosłego, nie spożywającego mleka, nie zawiera laktazy: cukier mleczny spożyty nie rozkłada się, skutkiem tego nie wchłania się, i mleko działa u osób nieprzyzwyczajonych do tego pokarmu podobnie, jak środek przeczyszczający stony. Skoro jednostka dorosła przejdzie na pokarm mleczny, wtedy zjawia się w jelicie laktaza, czy też więcej laktazy.

Wstrzykiwanie przez dłuższy czas dożylnie laktozy wywołuje pojawienie się na krwi laktazy oraz inwertazy, wstrzykiwanie cukru trzcinowego wywołuje te same dwa zaczyny.

Po wstrzykiwaniu do krwi białek obcych zjawiają się w surowicy własności trawienne wobec tych białek; przypisujemy te własności trawienne zaczynom, których działanie zamienia białka w peptony, zacieraając w ten sposób swoistość chemiczną obcą. Zaczyny te dostają się prawdopodobnie do krwi w obrębie krwinek białych, a z tych, może dopiero po ich rozkładzie, do osocza.

O cudownem dostosowaniu zaczynów trawiennych — pod względem jakości i ilości — do rodzaju pożywienia, które utrzymuje Pawłow*), będzie mowa w rozdziałach, traktujących o trawieniu.

*) A przeży temu Popielski.

M. Rozmieszczenie zaczynów w ustroju zwierzęcym oraz ich sprawy w przemianie materji.

Wedle miejsca działania i rodzaju funkcji, sprawowanej w przemianie materji, można rozróżnić dwie klasy spraw zaczynowych.

Pierwsza obejmuje sprawy przygotowawcze przemiany. Pożywieniem zwierząt są tkanki roślinne albo zwierzęce, złożone głównie z substancji wielkocząsteczkowych, w stanach koloidowych*): więc z białek, ciał tłuszczowatych, węglowodanów, niezdolnych do przenikania przez błonki komórkowe; w dodatku z białek, które są podłożem swoistości ustrojów i komórek obcych, a zatem niedopuszczalnych w obręb ustrojów i komórek własnych. Wszystkie bez wyjątku ustroje zwierzęce (i ustroje roślinne o przemianie podobnej do zwierzęcej, jak grzyby, drożdżaki, pleśnie, bakterje) postępują jednako: z tym materiałem, zanim go przyswoją, czyli we właściwy sposób przerobią: rozkładają białka na aminokwasy i peptydy niskie, tłuszcze na kwasy tłuszczowe, węglowodany złożone na prostsze i najprostsze, a te cegiełki dopiero wchłaniają i przerabiają. Rozkładają jakoby budowę komórek i tkanek obcych na budulec, a z tego buduleca dopiero wznoszą budowę własnych komórek i tkanek.

Sposób, w jaki się to osiąga, jest zasadniczo jednakowy, aczkolwiek w różnych występują postaciach. Zaczyny trawienne wydzielają się nazewnątrz tkanek ustroju, bądźto do środowiska (wzgl. pożywki), w którym żyją jednokomórkowe najniższe, niekiedy już w sposób ściśle umiejscowiony, na określoną grudkę lub komórkę zdobywcy, jak u wysoce zorganizowanych jednokomórkowych, a m o b, w y m o c z ó w, wreszcie leukocytów; bądź też wydzielają się do jam lub na określone powierzchnie, do których pożywienie dostaje się działaniem osobnych urządzeń mechanicznych. W jamach tych są skupione ujścia gruczołów trawienych, są dane najlepsze warunki dla działania wydzielonych zaczynów, wreszcie są rozmieszczone nabłonki, wchłaniające przetwory przemiany trawiennej. Te same nabłonki są niekiedy wyposażone w zaczyny śródkomórkowe, które dopełniają dzieła rozkładowego, rozprzegając ostatecznie wiązania w peptydach niskich, dwucukrach, nukleotydach i nukleozydach — albo też rozpoczynają dzieło odbudowy, syntetyzując już ciała mniej swoiste; jak np. tłuszcze z wchłoniętych kwasów tłuszczowych.

Przez wał ochronny tych powierzchni trawienno-chłonaących dostają się zatem w obręb ustroju tylko niskie, nieswoiste części składowe, które albo przerabiają się na nowo na ciała wielkocząsteczkowe, swoiste wedle swego rodzaju, albo też spalają się i wydalają po właściwym przerobieniu. — Ale w obrębie ustroju odbywa się również wymiana i przemiana części składowych; jedna część ustroju może zużywać białko, glikogen i tłuszcz (albo lipiny), które tworzyły przedtem inny narząd, a wymiana taka odbywa się w sposób zasadniczo bardzo podobny do tego, według którego użytkownują się składowe tkanki obcych: uruchomienie odbywa się drogą strawienia mniej lub więcej głębokiego, przeniesienia przetworów strawienia, ponownej syntezy lub przerobienia. Jako przykład wystarczy przytoczyć wymianę cukru wewnętrzną: glikogen wątrobowy uruchomia się na bodźce właściwy pod działaniem zaczynu djastatycznego komórek wątrobowych, zamienia w cukier gronowy pod wpływem djastazy i maltazy krwi, jako taki przechodzi do narządów, które go zużywają i spalają albo też zatrzymują, wyrobiwszy ponownie glikogen.

W tej przemianie i w tym transporcie biorą udział zaczyny trawienne śródkomórkowe, zawarte w tkankach ulegających rozkładowi. Współdziałają z nimi

*) Por. str. 151, motto rozdziału D.

zaczyny krążące, w małej części rozpuszczone w płynach ustrojowych, przeważnie skupione w szczególnych komórkach żernych, już to ruchomych, jak leukocyty wielojądrzaste, już to ustalone, jak komórki żerne narządu śródbłonkowo-siatkowanego. Te czynniki, które w zdaniu ostatnim wymieniono, stanowią zarazem środki obronne przeciw ciałom obcym, ustrojom lub ich częściom, któreby przez powierzchnię trawienno-chłonną, lub inną drogą do ustroju się dostały. Leukocyty wielojądrzaste zawierają obfitość zaczynów trawiennych, szczególnie potężny zaczyn proteolityczny w rodzaju trypsyny: zaczyny te działają na części obce, pożarte przez ciałka białe, trawią potem samo ciałko obumarłe, i wyzwalając się z tego ciałka, mogą jeszcze strawić części składowe środowiska otaczającego.

Zjawisko doskonałego strawienia komórki przez własne swoje zaczyny, z którym spotykamy się u leukocytów, nazywa się autolizą. Wyobraźmy sobie, że zaczyny, związane w ściśle określonym porządku w strukturze żywej, — jak narzędzia w obrabiarce — odszczepiają się wraz z dezagregacją tej struktury, i działają rozkładowo na inne jej części składowe, już w elementarnym nieporządku materji martwej. Ale to działanie rozkładowe, przyspieszenie reakcyj, stanowiących tylko drobną część jednego kierunku przemiany wspólnego substancji żywej i martwej, wykazuje, że zaczyny, których działanie pośmiertne stwierdzamy w materji obumarłej, musiały być zawarte w substancji żywej: musiały tam wypełniać funkcje podobne do tych, które stwierdza się u fermentów niezorganizowanych poza tym zespołem działań, który stanowi przemianę materji komórki żywej.

Autolizę, samotrąwienie komórkowe, można obserwować na narządach wyjętych jałowo ze zwierzęcia i przechowywanych w temperaturze 38° i w warunkach, wykluczających zakażenie, albo też u tkanek, zadanych obficie środkiem przeciw nilnym, najlepiej toluolem. Takie narządy, które zawierają wiele zaczynów, podpadają autolizie szczególnie predko: więc gruczolę trawienne, a szczególnie leukocyty. Jeśli trzustkę bydłą rozdrobnić na młynku, dokładnie wymieszać (przez wstrząsanie) z toluolem i wstawić do ciepłarki (38°), to już na drugi dzień można stwierdzić daleko posunięty rozkład, rozwiązanie tkanki, a rychło wykryje się tyrozyna. Bardzo łatwo autolizuje się wątroba, szczególnie po zatruciu fosforem; białko rozpada się wtedy na aminokwasy już w ciągu kilku godzin. Leukocyty wielojądrzaste, zawierające wiele zaczynów, rozpadają się po obumarciu pod działaniem tychże zaczynów*). Te same zaczyny mogą, jeśli dokonały strawienia własnej komórki a same jeszcze nie niszczały, działać trawiąco na komórki inne, uboższe w zaczyny: procesy takie nazwano heterolizą.

Autoliza i heteroliza leukocytowa odgrywa doniosłą rolę we wszelkich zmianach wstecznych. Zwinicie macicy poporodowe odbywa się wśród autolizy tkanki i resorpcji przetworów trawienia; resorpcję mas wysiąkowych włóknikowych, nagromadzonych po zapaleniu w oskrzelkach, poprzedza autoliza leukocytów i heteroliza włóknika przez zaczyny, uwolnione z leukocytów. Autoliza mięśni poprzedza u łosia**) przemianę białka mięśniowego w przetwory pleiowe. Zwinicie ogona kijanki żabiej odbywa się przy żywym współdziałaniu leukocytów.

*) Widziałem ropę (z wrzodu kolanowego), dobytą 17. stycznia 1917, przyniesioną do zakładu — w celu pokazu wykładowego — i wstawioną przez asystenta (wskutek nieuwagi) bez szczególnego zamknięcia, w butelce, do szafy. W lecie tegoż roku zwróciłem uwagę na tę ropę, która mimo braku wszelkich środków przeciwnilnych nie uległa gniciu, lecz tylko głębokiej autolizie. Na wiosnę r. 1919 ropa trwała w tym stanie, wolna zupełnie od drobno-ustrojów gnilnych.

**) Por. str. 343.

Piśmiennictwo.

1. Obszerne dzieło, którego autor starał się zebrać wszystko, co wiadomo o zaczynach:

Oppenheimer, *Die Fermente und ihre Wirkungen*, 2 tomy, wyd. 4 (1913), 1150 stron. W tomie 2 obszerne artykuły Herzoga o fizykochemji zaczynów i spraw zaczynowych.

2. Kineetyka reakcyj: por. podręczniki chemji fizycznej. Chemja fizyczna, a szczególnie kineetyka reakcyj w związku z działaniem zaczynów: Rozdział p. t. *Die Fermente* w książce Hoebera p. t. *Die physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe*, wyd. IV (1914), str. 662—728.

3. Ogólne dzieło o zaczynach:

H. Euler, *Die Chemie der Enzyme*, 2 wyd. 1921 (ze szwedzkiego).

4. Krócej: W. M. Bayliss, *The nature of enzyme action*, 2 wyd., Londyn 1913 (po niemiecku z wyd. 1, 1910), oraz w tegoż autora *Principles of general Physiology* (1918), str. 299—332.

5. Chemję specjalną zaczynów: książkę Oppenheimera, przytoczoną pod 1.

6. Ze stanowiska biologicznego: Biedermann, w dziele p. t. *Handbuch der vergleichenden Physiologie*. Wyd. przez Wintersteina, tom II, część 1, str. 75—272 (ogólne), oraz następnie specjalnie: (1563 stron) (1911).

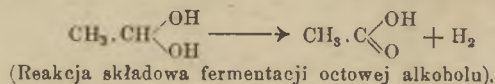
7. O zaczynach trawieunych:

Cohnheim, w dziele p. t. *Handbuch der Physiologie des Menschen*, wyd. przez W. Nagela, tom 2, str. 517—665.

8. Z dzieł dawniejszych w pierwszej linji:

E. Duclaux, *Traité de microbiologie* (Paryż 1899), tom 2.

(β) Odszczepienie jednego atomu wodorowego z wodorotlenu, a zarazem drugiego, związanego z węglem; np.:



(γ) Analogicznie do (2 β) z grup aminowych (por. str. 192, 193, 361).

3. Wymiana wodoru śródcząsteczkowa albo międzycząsteczkowa, zazwyczaj związana z podobną wymianą tlenu. Przykłady por. pod (5 α) i (5 β).

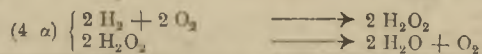
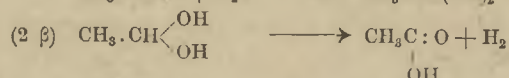
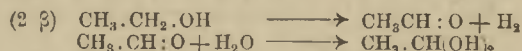
4. Połączenie się z tlenem — utlenienie:

(α) Wodoru odszczepionego w związku z reakcjami (2 α), (2 β) i (2 γ).

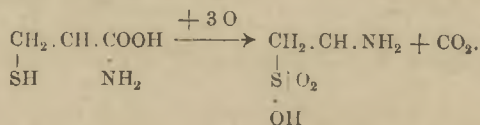
(β) Reszt siarkowych związanych lub wolnych.

(γ) Amoniak i azotynu (u drobnoustrojów).

Przykład na (4 α): Utlenienie alkoholu na kwas octowy:



Na (4 β): Utlenienie cysteiny:

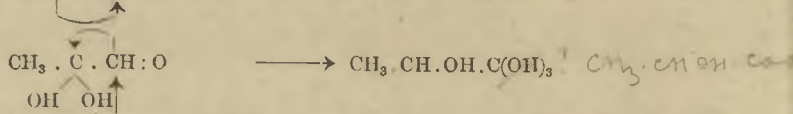
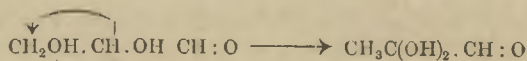


5. (α) Wymiana tlenu śródcząsteczkowa (*oddychanie śródcząsteczkowe*) albo

(β) wymiana tlenu międzycząsteczkowa.

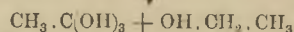
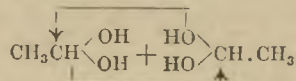
Reakcje (5 α) i (5 β) kombinują się z analogicznymi wymianami wodoru (3).

Np.:



(Przemiana aldehydu glicerynowego w kwas mleczny.)
(Wymiana tlenu śródcząsteczkowa.)

Albo:



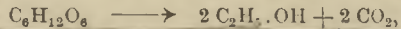
(Reakcja *Canizzarowska*).
(Wymiana tlenu międzycząsteczkowa)

Z takich reakcji składowych składają się reakcje pędne wszelkich ustrojów: fermentacje i spalania*).

B. Fermentacje węglowodanów.

Pragnąc przejść od prostych reakcji zaczynowych do procesów chemicznych złożonych i ukazać w przemianach materij fizjologicznych grę reakcji, kierowanych przez właściwe zaczyny i składających się na fermentacje albo spalania, obierzemy za punkt wyjścia proces najdokładniej znany, przemianę, na której kształtowały się poglądy chemiczne i fizjologiczno-chemiczne: fermentację alkoholową cukru.

Fermentacja alkoholowa cukru, którą się pospolicie ujmuje w równanie**):



odbywa się w obrębie komórek drożdżaków (*sacharomycetes*) dzikich i hodowanych. Wyłożono już pokrótce***), jak kształtowały się pojęcia o czynniku, który wywołuje fermentację. Po okresie, w którym doniosłość odkrycia Cagniard-Latoura, Schwanna i Küntziga, stłumiona w trzech dziesięcioleciach przez powagę Liebiga w Niemczech, Gerharda we Francji, a Berzeliusza w całym świecie, zatrumfowała na całej linii dzięki badaniom Pasteura; kiedy stało się rzeczą pewną, że fermentacja alkoholowa jest sprawą życiową ustrojów: wtedy nasunęła się odrazu kwestja, na czem właściwie ta sprawa życiowa polega†). Umysły były tak

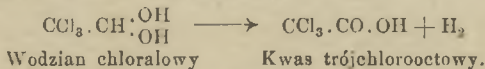
*) W słownictwie chemicznem, utworzonym właściwie dla chemii mineralnej, istnieją dla wymiany tlenu i wodoru pojęcia: utlenienie, które oznacza pospolicie zarazem wzbogacenie układu uważanego w tlen albo zubożenie pod względem wodoru, i odtlenienie czyli redukcja, t. j. odebranie tlenu, względnie dodanie wodoru. W pojmowaniu spalań organicznych, a szczególnie fizjologicznych i procesów przeciwnych wysunęło się na pierwsze miejsce odłączanie wodoru, jako pierwszy krok w utlenieniu ciał organicznych. Zdawałoby się słusznem wprowadzić dla tych procesów pojęcia samoistne, niezależne od wymiany tlenu: więc mówić o

u wodorowaniu

ciała organicznego, jakie np. odbywa się przy hartowaniu tłuszczów zapomocą wodoru (w angielskiem utarło się już zupełnie pojęcie „hydrogenated fats”); a naodwrot mówić znowu o

odwodorowaniu,

które stanowi jako proces izolowany np. wtedy, kiedy aldehyd zamienia się pod działaniem czerni paladowej i w warunkach beztlenowych w kwas:



Takie odwodorowanie ujawnia się niewątpliwie w formie czystej w fermentacjach wodorowych, np. masłowo-wodorowej, w rozkładzie kwasu mrowczanego, gdzie wodór uchodzi się w stanie wodoru cząsteczkowego a w sprzężeniu z utlenieniem wodoru na wodę stanowi istotę spalań fizjologicznych, jak już wspomniano, a później obszernie się wyłoży.

***) Równanie to ustalił w zasadzie Gay-Lussac (1810); istotę chemiczną fermentacji rozumiał jednak już w zupełności wielki Lavoisier (1789). „Skutki fermentacji winnej sprządzają się zatem do rozdzielenia na dwie części cukru, który jest tlenkiem, do utlenienia jednej z nich kosztem drugiej i przemienienia jej w dwutlenek węgla; do odtlenienia drugiej na korzyść pierwszej i wyrobienia z niej substancji palnej, którą jest alkohol i to tak, że gdyby się udało zespolic ponownie te dwa ciała, alkohol i kwas węglowy, to odbudowaby cukier.” (Lavoisier, *Traité élémentaire de Chemie*, tom I, str. 149, Paryż 1789.)

***) Str. 457.

†) O rozwoju poglądów na fermentację alkoholową, porównać bardzo pouczające za równo dla przyrodnika jak i dla lekarza rozdziały w książkach:

A. Mayer, *Lehrbuch der Agrikulturchemie*, t. 3 (Die Gärungschemie, wyd. 6, opracowane przez Meisenheimera), (1906).

A. Harden, *Alcoholic Fermentation*, wyd. 2, Londyn 1914.

H. Euler i P. Lindner, *Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung*, Lipsk 1915.

przyzwyczajone do uważania fermentacji alkoholowej za prosty proces chemiczny, że po stwierdzeniu złożoności życiowej tego procesu parły w kierunku wyjaśnienia chemicznego, jakby przeczuwając, że ta właśnie przemiana biochemiczna prędzej niż inne da się zrozumieć.

Przytoczmy kilka zdań, w których sam wielki Pasteur ujmował zagadnienie: „Akt chemiczny fermentacji jest w istocie swej zjawiskiem związanym z aktem życiowym, poczynajacem się i ustajacem z tymże. Mojem zdaniem fermentacja alkoholowa nigdy nie zdarza się bez organizacji, rozwoju, rozmnożenia komórek, albo dalszego ciągu życia komórek, już utworzonych. Jeśli mnie zapytać, w czym polega akt chemiczny, który rozkłada cukier, i co jest istotną jego przyczyną, to odpowiem, że tego zgoła nie wiem.“

„Czy można twierdzić, że drożdże żywią się cukrem a wydalają alkohol i dwutlenek węgla? Czy też utrzymywać raczej, że drożdże wytwarzają substancję w rodzaju pepsyny, która działa na cukier, a potem znika sama, gdyż w płynach fermentowanych nie udało się znaleźć takiej substancji? Nie mam nic przeciw takim hipotezom, ani nie przyznaję im słuszności ani ich nie odrzucam, pragnę tylko nie odstąpić od faktów: a fakty mówią poprostu, że wszelka fermentacja jest związana ze zjawiskami fizjologicznymi.“

To też w następnych dziesięcioleciach nie brakło usiłowań, ażeby wydobyć z drożdży ową substancję, „podobną do pepsyny“, któraby fermentowała cukier, choć oddzielona od komórek żywych. Rozcierano drożdże starannie (Ludersdorff, Schmidt, Manasseina, A. Mayer — sam Pasteur*); wyciągano je wodą lub gliceryną (Naegeli i Löw) — wszystko bez skutku. W czasie, kiedy nauka o fermentach była już wysoce rozwinięta, kiedy z samych drożdży umiano otrzymywać maltazę, laktazę oraz invertazę, wtedy nie umiano jeszcze oddzielić fermentacji alkoholowej od drożdży, podobnie, jak nie umiano oddzielić spalin ustrojowych od komórek.

Dopiero w r. 1896 odkryto przez przypadek to, do czego nie doprowadziły planowe poszukiwania. Hans i Edward Buchnerowie oraz M. Hahn próbowali otrzymać (do celów leczniczych) preparat, składający się z rozmiążdżonych (przez rozcieranie z piaskiem) komórek drożdżowych, a nie mogąc oddzielić treści komórkowej od osłonek, komórek nieroztartych, piasku i t. p., dodali ziemi krzemionkowej i wycisnęli w prasie hydraulicznej sok z otrzymanego ciasta. Kiedy do soku, ulegającego szybko rozkładowi, dodano cukru w celu lepszego zakonserwowania, wtedy dostrzeżono, że sok, wolny od komórek drożdżowych, fermentował.

Edward Buchner ustalił wtedy istotę niewątpliwie zaczynową czynników, działających w soku drożdżowym: a to przez stwierdzenie**):

1. Ze sok drożdżowy, wolny od komórek, fermentuje glukozę, fruktozę, maltozę, oraz cukier trzcinowy, zamieniając je w alkohol i dwutlenek węgla.
2. Ze zadanie soku arseninem sodowym, chloroformem, benzolem i podobnymi jadami komórkowymi nie zapobiega fermentacji.
3. Ze ciasta, zawarte w soku, można odparować (w niskiej temperaturze) do sucha, przesączyć przez sączek krzemionkowy Berkefelda, stracić alkoholem, nie niszcząc przez to zdolności fermentowania cukru.
4. Ze ogrzanie do 50° niszczy nieodwracalnie zdolność fermentowania.
5. Stwierdził ponadto, że zaczyn proteolityczny, obecny w soku drożdżowym, a działający podobnie jak trypsyna, niszczy w roztworze zaczyny, fermentujące cukier i prowadzi do inaktywowania soku.

*) Który wyników tych usiłowań, nie doprowadzonych do wyniku dodatniego, nie ogłosił, chociaż ich wyniki ujemne zgadzały się z jego poglądami.

**) Prace te nagrodzono nagrodą Nobela.

Wkrótce po odkryciu soku drożdżowego czynnego, który otrzymał nazwę zymazy, udało się w inny sposób oddzielić fermentację alkoholową od życia komórki drożdżowej.

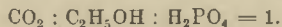
Ogrzewając drożdże suche przez sześć godzin w temperaturze 100° zabija się w nich zdolność wzrostu i rozmnażania się, nie niszcząc zdolności fermentowania cukru*), a wyciągając taki materiał roztworem glicerynowo-wodnym (po starannem roztarciu) otrzymuje się płyn, fermentujący za dodaniem cukru. Przez działanie alkoholu i eteru (na 250 g drożdży suchych: 3 l alkoholu absolutnego i 1 l eteru) otrzymuje się preparat jałowy, złożony z komórek, których przepuszczalność uległa znacznej zmianie, niezdolnych do wzrostu, a żywo fermentujących cukier; podobny preparat sporządza się, działając na drożdże acetonem (3 l acetonu na 500 g drożdży, ponowne zmieszanie z 1 l acetonu, wymycie eterem, osuszenie). Takie preparaty są znane pod nazwą „zyminy“. Znakomity wyciąg namokowy, fermentujący, otrzymuje się (podług Lebediewa) z drożdży, wysuszonych na powietrzu w temperaturze $25-35^{\circ}$, przez moczenie (50 g w 150 g wody, w temperaturze 35° przez 2 godziny) i następne odsączenie: klarowny przesącz fermentuje żywo cukier.

Ilość zymazy, otrzymana wedle sposobu Buchnerowskiego, wynosi 450 do 500 cm^3 z 1 kg drożdży świeżych. Sprawność zymazy w fermentowaniu nie opowiada jednak bynajmniej temu stosunkowi: 25 cm^3 soku, odpowiadającego co najmniej 36 g drożdży prasowanych, wydziela za dodaniem cukru około 3 cm^3 dwutlenku węgłowego**) w 5 minutach, gdy 36 g drożdży daje w takimże czasie 125 cm^3 , więc przeszło 40 razy więcej. Drożdże utrwalone w acetonie fermentują cukier z szybkością, wynoszącą co najwyżej $\frac{1}{8}$ szybkości, wywoływanej przez drożdże żywe.

Kładziemy nacisk na te fakty i zatrzymamy się dłużej nad fermentacją przez zymazę, gdyż objaśnimy na tym przykładzie — o ile skąpe nasze wiadomości wystarzają — stosunek działania zaczynów izolowanych do spraw chemicznych w substancji żywej.

Augustyn Wróblewski zauważył w r. 1901, że dodanie fosforanu sodowego (Na_2HPO_4) do zymazy, fermentującej z cukrem, zwiększa znacznie szybkość reakcji. Buchner objaśniał ten wpływ przez zmianę zasadowości płynu — jakby dziś powiedziano, przez zmianę stężenia jonów wodorowych. Ale w latach następnych rola fosforanu w fermentacji alkoholowej była przedmiotem doniosłych badań A. Harden'a i W. J. Young'a, którzy wykazali, że stanowią one czynnik zasadniczy i nieodzowny w fermentacji alkoholowej***).

Jeśli do zymazy, fermentującej z cukrem, dodać fosforanu sodowego†), wtedy fermentacja wchodzi w tempo szybsze i to bardzo rychło po dodaniu soli. Z czasem — po kilkudziesięciu minutach — szybkość fermentacji opada do szybkości pierwotnej: nadmiar alkoholu i dwutlenku węgłowego, wytworzony w okresie fermentacji żywej, pozostaje w ścisłym stosunku do ilości dodanej fosforanu, a mianowicie tak, że:



*) Taki preparat sprzedaje się pod nazwą „hefanolu“.

**) Szybkość fermentacji oznacza się zazwyczaj przez ilość dwutlenku węgłowego, wydzieloną w jednostce czasu: stąd pomiary takie, sprowadzające się do odczytania objętości gazu, są nader proste i łatwe.

***) Harden i Young szukali środka, przeciwdziałającego autolizie soku drożdżowego, i znaleźli taki środek w soku autolizowanym i zagotowanym. Analiza wpływu tego czynnika doprowadziła ich jednak na wniosek, że sok gotowany zawiera czynniki przyspieszające fermentację, i na stwierdzenie, że jednym z tych czynników jest fosforan, drugim koferment, o którym była już mowa (por. str. 484—485).

†) Dodaje się roztworu, zawierającego mieszaninę 5 cząsteczek gramowych fosforanu drugorzędowego na 1 cząsteczkę pierwszorzędowego: taka mieszanina nie wiąże dwutlenku węgłowego i nie daje dwuwęglanu, stanowiąc roztwór obojętny.

Tak np. dodano do porcji soku, wynoszących po 25 cm³: po 5 cm³ 20%owego roztworu glukozy, manozy i fruktozy; pozostawiono (pod toluolem, jako środkiem przeciwnilnym), przez godzinę i dodano po 5 cm³ roztworu fosforanów sodowych, zawierających po 0.1392 g PO₄^{'''}, a równoważnych z 32.6 cm³ dwutlenku węgłowego.

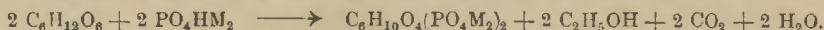
Dla fermentacji	Glukozy	Lewulozy	Manozy
Wynosi ilość CO ₂ , wywiązana po dodaniu fosforanów w ciągu 55 minut: cm ³ (gazu wilgotnego, w t = 19.3°)	49.7	47.6	47.8
Ilość, którą na podstawie szybkości ostatecznej sok wywiązałby bez fosforanów: cm ³	12.1	11.9	10.6
Zatem ilość CO ₂ , wywiązana wskutek dodania fosforanów (wilgotny, 19.3°)	37.6	35.7	37.2
Ilość skorygowana: cm ³	34.4	32.6	34

Jeśli szybkość, zwiększona za dodaniem fosforanów, obniży się znowu do wartości poprzedniej, wtedy dodanie świeżego fosforanu wpłynie na szybkość fermentacji w sposób zupełnie podobny.

Fosforany działają podobnie na fermentację cukru, wywołaną przez drożdże utrwalone w acetonie (zymie), aczkolwiek w znacznie słabszym stopniu: mamy tam zwiększenie szybkości mniej więcej w dwójnasób. Na fermentację przez drożdże żywe fosforany nie działają zupełnie.

Jeśli przerwać fermentację przez zagotowanie w chwili, kiedy szybkość jej po zadaniu fosforanami powróci do wartości pierwotnej, to analiza roztworu odsączonego od ściętych mas białkowych wykaze, że całość fosforu dodanego znajduje się w przesączu, ale nie w postaci jonu fosforanowego (PO₄^{'''}), lecz w postaci związku cukrowo-fosforowego: w fermentacji powstał ester fruktozo-dwufosforowy, o którym była już mowa*).

Wyrobienie tego estru jest widocznie procesem, związanym w zymazie z rozkładem cukru na alkohol i dwutlenek węgłowy: dwie cząsteczki cukru reagują z dwiema cząsteczkami jonu fosforanowego w taki sposób, że powstaje cząsteczka estru fruktozo-dwufosforowego, dwie cząsteczki alkoholu i dwie cząsteczki dwutlenku węgłowego. Równanie fermentacji alkoholowej — przynajmniej w okresie szybkości, wzmożonej przez dodanie fosforanu — opiewa zatem (M oznacza dowolny potasowiec):



Czynnik, pod którego wpływem dokonywa się połączenie cukru z resztami kwasu fosforowego, nie daje się oddzielić od zwykłej zymazy i zdawało się, że jest ściśle i nierozłącznie związany z aktem rozkładu cukru. Tymczasem udało się sporządzić z drożdży, z których zymazy otrzymać nie można, takie wyciągi, które wywołują syntezę estru fosforo-cukrowego w roztworach glukozy i fosforanu. Ale synteza taka odbywa się tylko wtedy, jeżeli glukoza była już przez pewien czas w akcie fermentacji, którą przerwano; jeżeli więc roztwór zawiera glukozę w jakiś

*) Por. str. 334.

spółb zmieniona, przygotowana. Zaczyn, któremu przypisuje się syntezę estru cukrowo-fosforowego, nazwano fosfatą. W warunkach, w których odbywa się ta synteza nie udało się zaobserwować odwrócenia jej, hydrolizy.

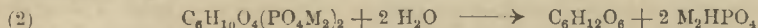
A zatem przyspieszenie fermentacji przez fosforany nie jest wcale sprawą katalityczną*), lecz działaniem zwiększonego stężenia jednego z ciał reagujących: szybkość reakcji jest największa wtedy, kiedy w mieszaninie fermentującej najwięcej fosforanu, zaś najmniejszą, kiedy najwięcej estru fruktozo-dwufosforowego.

Jeżeli założymy, że fermentacja alkoholowa cukru pod działaniem fosforanów jest co do istoty swojej identyczna z fermentacją przed dodaniem fosforanów i po ustaniu ich działania, to z faktów powyższych wypływa wniosek, że ilość jonu fosforanowego wolnego, współdziałająca z daną ilością zymazy, jako czynnik dodatni, obecny w ilości ograniczonej, jest czynnikiem ograniczającym**) szybkość fermentacji przed dodaniem fosforanów; po dodaniu nadmiaru fosforanów zapanował nad szybkością reakcji inny czynnik ograniczający.

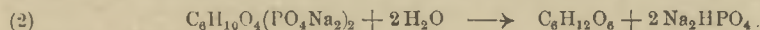
Skąd tedy w izolowanym zacierze zymazowym, zyminnym albo drożdżowym ciągną podaż jonu fosforanowego, nieustannie zużywanego, a nie doprowadzanego z zewnątrz?

Przyjrzyjmy się dalszym kolejom zacieru zymazowego, do którego dodano fosforanu. Zwiększenie szybkości reakcji przeminęło, a płyn, zawierający wiele estru fruktozo-fosforowego, fermentuje powoli dalej, dopóki starczy cukru: w tym okresie ester nie ulega zmianie.

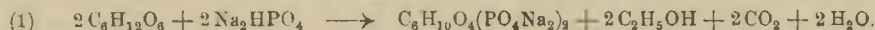
Dopiero, kiedy cukier się wyczerpie a fermentacja niemal ustanie, wtedy znacznie wzrastać w zacierze ilość jonu fosforowego wolnego: ester fruktozo-fosforowy rozkłada się przytem szybko. Reakcja ta, wyrażona przez równanie:



odbywa się pod działaniem zaczynu hydrolizującego, zawartego w zymazie. Zaczyn ten można zniszczyć przez ogrzanie, przyspieszyć jego działanie przez dodania arsenianów; można oddzielić jego działanie od zymazy (t. j. od czynników, rozkładających cukier na alkohol i dwutlenek węgłowy) przez to, że odsącza się na sączku żelatynowym zaczynu od kofermentu***), inaktywując zymazę, a pozostawiając w stanie czynnym fosfatę, obywatą się bez kofermentu. Starannie wymyta pozostałość rozkłada ester fruktozo-fosforowy na fosforany i na cukier, który wedle odczynów swoich jest fruktozą. Zaczyn hydrolizujący ester cukrowo-fosforowy, fosfataza, musi zatem być obecny także w zymazie czynnej; rozszczepienie tego estru musi się i tam odbywać; nie daje się jednak stwierdzić, gdyż fosforan i cukier, rozłączone w reakcji:



łączą się na nowo w reakcji:



Zrozumiemy teraz, że w reakcjach (1) i (2) odbywa się ciągły obieg jonu fosforanowego i ciągły rozkład cukru, połączony z pośrednim jego

*) W przeciwstawieniu do poglądu, który upatrywał w działaniu fosforanu katalizę pośredniczącą, polegającą w rozkładzie cukru na ester dwuoksyacetono-fosforowy -- za taki uważano dawniej ciało, powstające z cukru i kwasu fosforowego -- i następnym rozkładzie tego estru na fosforan, alkohol, CO₂ i wodę.

**) Por. str. 51.

**) Por. str. 484, 485.

przekształceniem. We fermentacji odbywa się ciągle wiązanie skąpych ilości fosforanu z nadmiarem glukozy, sprzężone z rozkładem drugiej cząsteczki cukru; fosforan już związany odszczepia się jednocześnie wskutek działania fosfatazy i wchodzi ponownie w reakcję (1).

Wypowiedzieliśmy wniosek, że ilość fosforanu wolnego stanowi w fermentacji cukru z zymazą czynnik ograniczający szybkość. Ponieważ wiemy, że ilość fosforanu wolnego, działającego jako masa czynna w reakcji (1) zależy w każdej chwili od szybkości, z jaką odbywa się reakcja (2), dostarczająca fosforanu; przeto powiemy ściślej, że czynnikiem ograniczającym szybkość fermentacji alkoholowej jest szybkość reakcji (2), czyli sprawność, z jaką fosfataza dostarcza fosforanu dla reakcji rozkładowej (1). Szybkość tę można zwiększyć — jak już wspomniano — przez dodanie arsenianu sodowego, który to czynnik pobudza swoiście fosfatazę.

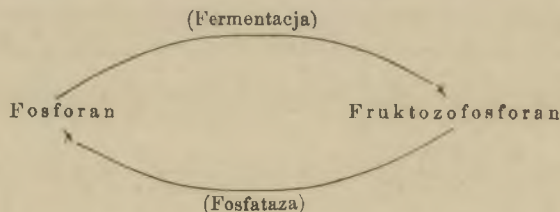
Wyobraźmy sobie zatem obieg fosforanów w fermentacji w sposób następujący:

Zymaza i komórki drożdżowe żywe lub zabite zawierają określoną, drobną ilość fosforanów. Niechaj fosforany te będą w drożdżach wygłodzonych w stanie wolnym. Kiedy fermentacja rozpocznie się z dostępem cukru, wtedy fosforany zwiążą się natychmiast z cząsteczką cukru, a jednocześnie rozłożą się druga cząsteczka; odtąd fosforany biorą tylko o tyle udział w reakcji, o ile fosfataza wyzwoli je z połączenia estrowego. A zatem miarę szybkości fermentacji nada działanie fosfatazy.

Jeśli dodać fosforanów, to rozkład estru cukrowo-fosforowego przestaje być czynnikiem ograniczającym, gdyż fosforany wolne są — przez czas jakiś — dane w nadmiarze. W obecności fosforanów może szybkość fermentacji zymazowej wznieść się do wartości, wynoszącej 50% szybkości przemiany, wywołanej przez żywe drożdże, więc do podobnego rzędu wielkości, podczas gdy zymaza, w której obiega własna jej zawartość fosforanowa, fermentuje cukier z szybkością, wynoszącą zaledwie kilka odsetek fermentacji żywej.

Przyjmując znowu, że fermentacja w zymazie i fermentacja w drożdżach żywych są co do istoty swojej identyczne, możemy wyciągnąć wniosek, że różnica pomiędzy warunkami jednego a drugiego procesu polega na tem, że w drożdżach fosfataza działa o wiele sprawniej niż w komórkach zabitych lub sokach.

Z zawartości fosforanu wolnego w drożdżach żywych można obliczyć, że całość fosforanu musi podczas żywej fermentacji przechodzić przez obieg



co pięć lub sześć minut, gdy natomiast w zymazie obieg taki trwa co najmniej dwie godziny.

Na czem polega różnica? Czy przypisać ją istnieniu w komórce drożdżowej jakiegoś czynnika, który podobnie, jak arsenian, przyspiesza swoiście działanie fosfatazy, tak, że działanie to zdoła dotrzymać kroku innym zaczynom?

Porównanie wpływu fosforanów na działanie zymazy, zyminy i drożdży naprowadza na inne wytłumaczenia i ukazuje wpływ struktury komórkowej na działanie zaczynowe.

Jeśli fermentować lewulozę przy pomocy drożdży żywych, to dodanie fosforanów pozostaje bez wpływu; jeśli zymina, to wywoła podwojenie szybkości; jeśli zymaza, to zwiększenie dziesięciokrotne, a nawet czterdziestokrotne; we wszystkich trzech wypadkach dojdzie do szybkości podobnych, a więc w układzie, gdzie czyn jest związany ze strukturą komórkową i pełną organizacją, tam fosfataza działa ze sprawnością maksymalną, brak fosforanu nie ogranicza szybkości fermentacji, choć ilość absolutna jest mała a fosforan dodany nie wywiera skutkiem tego wpływu na szybkość. W układzie, gdzie ilość zaczynu i fosforanu jest równie wielka, jak w drożdżach żywych, ale organizacja jest uszkodzona i martwa, tam sprawność fosfatazy jest obniżona, fosforan zwiększa szybkość reakcji. Wreszcie w zymazie, jest tylko ferment, a brak organizacji zupełnie: tam sprawność fosfatazy jest najmniejsza, wpływ fosforanu największy.

Szczególnie jasno wynika znaczenie struktury i organizacji substancji żywej z doświadczeń, w których uszkodzono tę organizację przez wstrząsanie drożdży żywych z toluolem. Czy ten węglowódór, zabójczy dla komórek żywych, działa przez to, że rozpuszcza się w ciałach tłuszczowatych komórki, powodując dezagregację struktury; czy też przez wydatne zaadsorbowanie się w powierzchni tej struktury; czy też wreszcie przez zmianę stanu skupienia, spowodowaną przez adsorpcję i wtórne strącenie przez elektrolity*): w każdym razie niszczy, czy też zmienia fizyczno-chemiczną strukturę substancji żywej, nie wchodząc sam, jako ciało zupełnie obojętne, w reakcje z jej częściami składowymi. Można zatem przyjąć, że bezpośrednio pod działaniem toluolu komórka drożdżowa zawiera te same zaczyny, sole, białka, lipoidy i inne, ale już nie w takim układzie, który jest podłożem procesów życiowych.

Otóż szybkość fermentacji cukru przez drożdże żywe spada po wstrząśnieniu z toluolem w ciągu sześciu minut do $\frac{1}{3}$, w ciągu 32 minut do $\frac{1}{9}$ wartości pierwotnej. Jednocześnie drożdże zaczynają reagować na dodanie fosforanów zwiększeniem szybkości fermentacji. Dodamy, że szybkość fermentacji przez zymazę zmniejsza się pod działaniem toluolu zaledwie o 10%.

Wyobrażamy sobie, że w drożdżach żywych zaczyny są w taki sposób skupione i rozmieszczone, a ciała biorące udział w reakcji tak zebrane w miejscach najmniej intensywniejszego działania zaczynowego, iż z harmonijnego współdziałania wynika maksymalna szybkość przemiany.

Zatrzymaliśmy się dłużej nad tą właśnie częścią fermentacji alkoholowej, gdyż zależało na tem, ażeby ukazać czytelnikowi stosunek względnie prostej sprawy zaczynowej, odbywającej się w układzie niezorganizowanym, do tego samego procesu w substancji żywej: a ta część fermentacji alkoholowej, w której biorą udział fosforany, nadaje się najlepiej do wykazania tego stosunku. Powrócimy do tych spraw, kiedy będzie mowa o spalaniach.

O kofermentacie fermentacji alkoholowej była już mowa. Jest to ciało ciepłotrwałe, działające, dające się przesączyc przez ultrasączki, zawarte w soku drożdżowym, w odwarach mięśniowych, wątrobowych, jajnikowych, nawet w mleku, ale nie w surowicy krwi.

Koferment bierze udział tylko w reakcji (1)**), rozkład estru fosforo-cukrowego odbywa się bez tego czynnika. Jest również zbyteczny dla rozkładu kwasu pyrogronowego, który stanowi odrębną a ważną fazę w fermentacji, a odbywa się pod działaniem zaczynowym karboksylazy.

*) Por. str. 163.

***) Por. str. 502, 503.

Ażeby zrozumieć dalsze losy cząsteczki cukrowej, które bądźto towarzyszą epizodowi fosforanowemu, bądź też po nim następują, rozpoczniemy od przemian ostatecznych*).

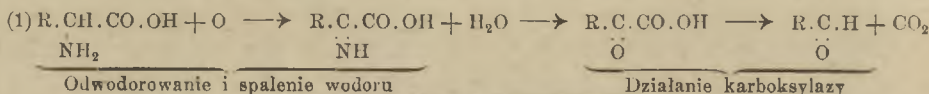
C. Neuberger, któremu zawdzięczamy wyjaśnienie chemizmu fermentacji alkoholowej, odkrył w r. 1910, że zarówno drożdże żywe jak martwe, lub soki drożdżowe, rozkładają bardzo żywo kwas pyrogronowy na aldehyd octowy i dwutlenek węglowy. Fermentacja kwasu pyrogronowego (a także innych α -ketonokwasów) odbywa się równie żywo, jak fermentacja cukru gronowego; stąd wynika, że ciału temu przypada jakaś rola pośrednia w przemianie materji drożdżaków. Neuberger nadał fermentowi, którego działanie odkrył, nazwę karboksylazy, i rozpoznałszy od razu doniosłość, jaką może mieć reakcja



w łańcuchu przemian, składających się na fermentację alkoholową, przeprowadził w ciągu lat następnych dowód, że należy istotnie do tej przemiany; wyjaśnił wreszcie, jak kwas pyrogronowy powstaje i jakim sposobem aldehyd przetwarza się w alkohol.

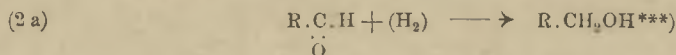
Reakcja, w której uwydatnia się działanie karboksylazy, jest w świecie roślinnym i zwierzęcym bardzo rozpowszechniona. Stanowi mianowicie etap przemiany aminokwasów w ciała bezazotowe, która odbywa się zarówno w ustrojach zwierzęcych jak i w grzybkach**): przemiana taka przetwarza w ustroju zwierzęcym aminokwasy w kwasy tłuszczowe, niższe o atom węglowy, a u drożdżaków i pleśni daje analogiczne do tych kwasów alkohole.

Formułujemy te przemiany:

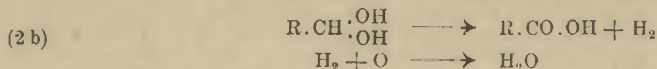


Hidroliza

Przemiana wspólna drożdżaków i ustrojów zwierzęcych.



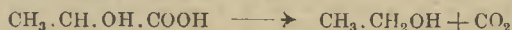
Przemiana w drożdżach: uwodornianie.



Przemiana w ustrojach zwierzęcych: odwodornianie i utlenienie wodoru.

W taki sposób powstają alkohole niedogonowe w fermentacji, odbywającej się nie w roztworze cukru czystego, lecz w zacierze zbożowym lub ziemniaczanym zawierającym wiałko, propilowy z kwasu aminomasłowego; izobutyłowy z waliny; amilowy z leucyny; amilowy optycznie czynny z izoleu-

*) O rozmaitości hipotez, przez które starano się wytłumaczyć przemianę cukru w alkohol i dwutlenek węglowy, por. np. Harden, *Alcoholic fermentation*, 1. wyd. (1911), str. 84—98. Rolę pośrednią dwuoksyacetonu i aldehydu glicerynowego oraz metylogliksalu — ciał powstających z cukru już pod działaniem zasady słabej — rozpoznano bardzo wczesnie (Wohl 1904), ale potem teoria utknęła na idei, która wydawała się wielce prawdopodobną, a okazała się mylną: mianowicie, że metylogliksal przetwarza się w kwas mleczny, a kwas mleczny w alkohol i dwutlenek węgla. Ale reakcja



nie okazała się składową fermentacji alkoholowej, a usiłowania, zmierzające do jej stwierdzenia, pochłonęły pracę wieloletnią uczonych, którzy przodowali w tej dziedzinie.

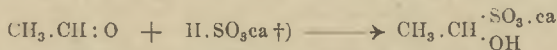
**) Por. str. 199 i 388.

***) Przez znak (H_2) zaznaczamy, że w reakcji nie bierze udziału wodór wolny, lecz oddany w drodze wymiany międzycząsteczkowej przez ciało inne.

cyzny; tyrosol czyli p-oksy-feniloetylowy z tyrozyny i analogiczny alkohol β -indoloetylowy z tryptofanu. Kwas bursztynowy, powstający w fermentacji alkoholowej, pochodzi z kwasu glutaminowego, z którego tworzy się tak, jak w przemianie zwierzęcej kwasy tłuszczowe z aminokwasów, wyższych o atom węgla *).

To też rozkład kwasu pyrogronowego na aldehyd i dwutlenek węgłowy mógł przynależć do szlaków przemiany białkowej drożdży**), a nie do fermentacji cukru; można było utrzymać takie zapatrywanie, do którego poczuwał się także autor tej książki, nawet wobec faktu przetworzenia kwasu pyrogronowego w alkohol etylowy — przy zastosowaniu bardzo wielkiej ilości drożdży***). Jeśli dowód, że kwas pyrogronowy i jego rozkład na aldehyd octowy jest istotnie częścią fermentacji alkoholowej, miał być przeprowadzony, to należało wykazać, że aldehyd powstaje istotnie w fermentacji cukru.

Dowód ten przeprowadzono w sposób następujący: dodano do zacieru siarczynu wapniowego, który łączy się z aldehydem w myśl równania:

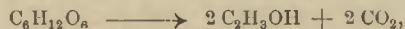


i usuwa go z poddziałania tych czynników, które zamieniają aldehyd w alkohol. W fermentacji siarczynowej cukru ukazał się zamiast alkoholu (przy oddziaływaniu kwaśnem) — aldehyd octowy, związany luźnie z siarczynem $\dagger\dagger$).

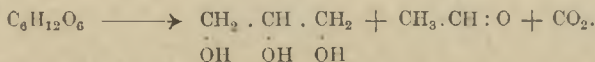
A więc siarczyn, ciało, które ma charakter czynnika odtleniającego, ochrania aldehyd przed uwodorowaniem. Cóż się dzieje z wodorem, który w zwykłej fermentacji alkoholowej połączyłby się z aldehydem?

Wodór związał się z innym aldehydem, którego rolę pośrednią w fermentacji przypuszczano, ale udowodniono dopiero po odkryciu fermentacji siarczynowej: w przetworach fermentacji siarczynowej (dokonanej na zwykłym cukrze przez zwykłe drożdże piwne) znaleziono glicerynę w ilości, równoważnej z ilością aldehydu octowego.

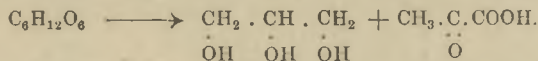
W obecności siarczynu odbywa się tedy zamiast reakcji:



reakcja:



Napiszmy zamiast tego równanie stadium poprzedzającego rozkład kwasu pyrogronowego:



Glukoza

Gliceryna

Kwas pyrogronowy.

*) Por. str. 388.

**) Stanowiłby etap w przetworzeniu alaniny w alkohol etylowy, w którym pośrednio musi wystąpić kwas pyrogronowy.

***)) Sfermentowano 1 kg kwasu pyrogronowego z 60 kg drożdży świeżych i otrzymano około 600 g alkoholu.

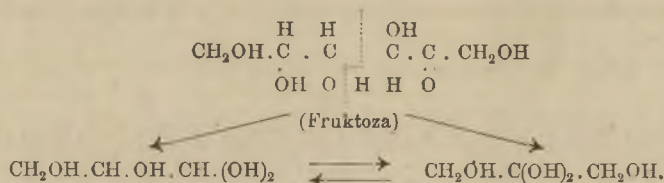
†) ca = $\frac{1}{2}$ Ca.

††) Łatwo przekonać się o tem w doświadczeniu próbowkowem. Sporządzić nieco siarczynu wapniowego ($\text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) przez strącenie tej soli trudno rozpuszczalnej z chlorku wapniowego siarczynem sodowym; nastawić w dwu dużych próbkach po 20 cm³ roztworu 10%owego cukru trzcinowego z 2 g drożdży piekarskich i do jednej z nich dodać 2 g siarczynu wapniowego; wstawić próbki do wody, ogrzanej do 30°, albo do ciepłarki. Po upływie pół godziny dobyć z każdej próbki po 3 cm³ płynu, dodać po $\frac{1}{2}$ cm³ nitroprusydku 4%owego i 3 cm³ roztworu wodnego piperydyny (3%owego): mocne zabarwienie szarawe wykaże w próbie zadanej siarczynem obecność znacznych ilości aldehydu octowego. W próbie drugiej odczyn ten nie wystąpi zupełnie.

A zatem wodór, który w normalnej fermentacji miał się zużyć na uwodrovanie aldehydu octowego, redukuje inny aldehyd w warunkach, w których aldehyd octowy, przejęty przez inną reakcję, uchylił się od redukcji; redukcji ulega aldehyd glicerynowy, a przetworem redukcji jest gliceryna.

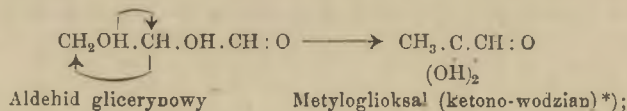
Jeśli przyjrzeć się uważniej obydwu substancjom, które powstały w fermentacji siarczynowej, to łatwo zauważyć, że gliceryna i kwas pyrogronowy, to dwie połowy cząsteczki cukrowej, z których jedna jest uwodrowana, druga odwodrowana.

Jeśli cukier rozpadł się na dwie cząsteczki aldehydu glicerynowego, albo jedną aldehydu glicerynowego, a drugą dwuoksyacetonu, to rozłączenie wiązania między węglem (3) a (4) odbyło się bez wymiany tlenu ani wodoru; stosunek tych ciał uwiadczenia schemat następujący:

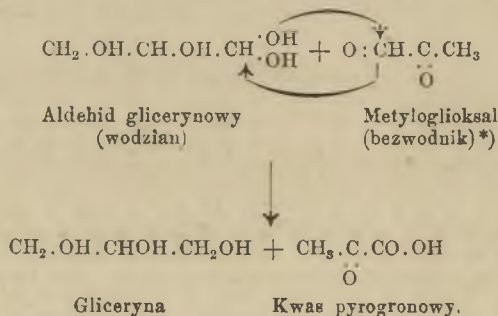


Świadkiem pojawienia się pośredniego aldehydu glicerynowego jest gliceryna, która powstaje, jeśli aldehyd octowy uchylił się od redukcji. Ale jaką jest substancja macierzysta kwasu pyrogronowego?

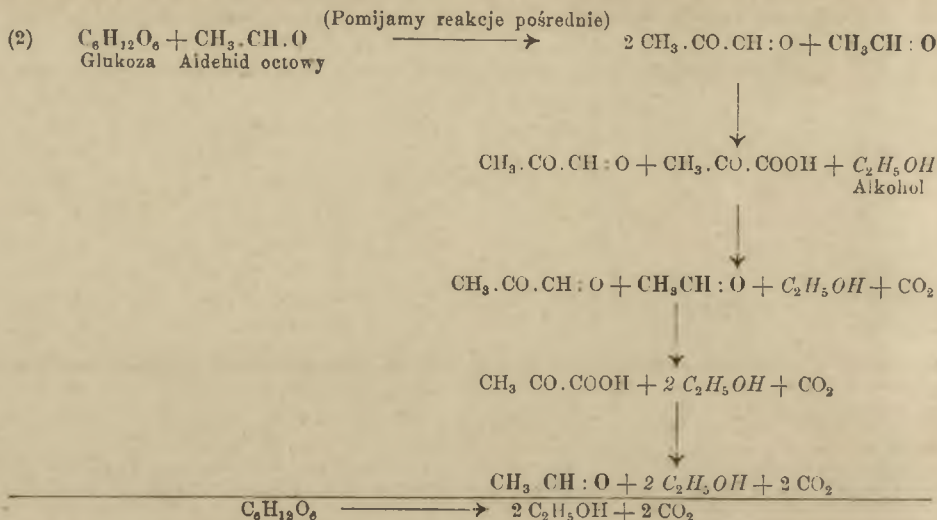
Jest nią metylogliksal, który tak łatwo powstaje z dwuoksyacetonu i z aldehydu glicerynowego. I tę substancję można w fermentacji (zymazowej lub namokowej) podchwycić zapomocą p-nitrofenilohidrazyny, która osadzi ją jako nierozpuszczalny nitro-osazon. W fermentacji siarczynowej przerabia się dwuoksyaceton albo aldehyd glicerynowy w metylogliksal przez wymianę wodoru i tlenu śródcząsteczkową; np.:



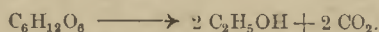
między metylogliksalem a aldehydem glicerynowym odbywa się wymiana wodoru i tlenu międzycząsteczkowa:



*) Por. str. 294, uwagę *).

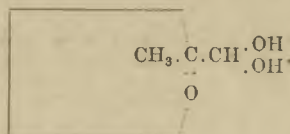


Wyobraźmy sobie, że reakcja (2), w której aldehyd octowy odgrywa rolę szczególnego katalizatora pośredniczącego, powtórzy się bardzo wiele razy: drobna ilość aldehydu, która powstała w reakcji ubocznej i weszła w obieg, pośredniczy w przerobieniu bardzo wielkiej ilości cukru, wedle równania:



Powstawanie przetworów ubocznych tłumaczy się przytem zupełnie, jak już objaśniono *).

Zwróćmy uwagę na szczególny punkt w chemizmie fermentacji alkoholowej. Czy to w fermentacji siarczynowej, czy też alkoholowej normalnej, mogą ulec uwodorowaniu aldehydy wszelkiego rodzaju, powstające w przemianie cukru lub dodane, a uwodorowanie to, mające charakter reakcji Canizzarowskiej, odbywa się kosztem odwodorowania aldehydu drugiego. Ale aldehydem, który ulega odwodorowaniu, jest zawsze metyloglioksal: nie znajdujemy w układzie, wywołującym fermentację, zaczynów, które wywołują reakcję Canizzarowską pomiędzy cząsteczkami aldehydów dodanych, jak to sprawia oddziaływanie zasadowe*), albo zaczynny, zawarte w wątrobie. Musimy raczej przyjąć, że zymaza zawiera układ, który związawszy się swoiście z metyloglioksałem, sprawia, że wodór wodzianu metyloglioksalowego przenosi się na grupy karbonylowe aldehydów innych. A ponieważ grupa ketonowa, zawarta w metyloglioksalu, nie ulega przytem zmianie, gdy w innych warunkach nader łatwo uwodorowuje się przez wymianę tlenu i wodoru śródcząsteczkową, dając z metyloglioksalu kwas mleczny; przeto można słusznie przyjąć, że w kompleksie rzeczonym metyloglioksal jest związany przez swoją grupę ketonową, być może, że przez wartościowości uboczne. Wyrazimy to przez schemat następujący:



*) Por. str. 297.

Chcemy przez ten schemat zaznaczyć, że katalizator, ułatwiający wymianę wodorową, wiąże się ściśle z metyloglioksalem i to wyłącznie z metyloglioksalem, a że w utworzonym układzie może reagować tylko grupa aldehydowa. Po przemianie tejże w karboksylową zmieniają się warunki powinowactwa, kwas pyrogronowy odszczepi się jako całość, a katalizator złączy się z drugą cząsteczką metyloglioksalu, wchodząc ponownie w obieg*).

Przedstawiliśmy teorię fermentacji alkoholowej obszerniej, ażeby dać obraz złożoności reakcyj i czynników, biorących udział w przemianie względnie tak prostej, jak rozkład cukru gronowego. Zestawimy je dla ułatwienia przeglądu.

1. Czynniki pomocnicze, nie mające charakteru zaczynów: a) fosforany albo ester fosforowo-fruktozowy; b) koferment djalizujący się; c) aldehyd; d) właściwe stężenie jonów wodorowych.

2. Zaczyny: a) zaczyn łączący cukier z fosforanem; b) zaczyn rozszczepiający ester cukrowo-fosforowy; c) czynnik, rozkładający glukozę na cukry glicerynowe**); d) czynnik, zamieniający cukry glicerynowe w metyloglioksal; e) czynnik, odwodurujący metyloglioksal na korzyść innych aldehydów; f) karboksylaza, rozkładająca kwas pyrogronowy na aldehyd i dwutlenek węgla; g) czynnik, uwodorniający aldehyd octowy, może identyczny co do swej istoty z czynnikiem, wymienionym pod e).

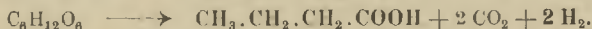
Nie wątpimy, że inne fermentacje węglowodanowe, o których w całym bogactwie ich przejawów nie możemy tu traktować†), składają się z tych samych reakcyj składowych, które wyliczyliśmy na czele tego rozdziału; te same reakcje składowe, kierowane przez inne fermenty swoiste i przez inne układy wyższego rzędu składają się na inne przemiany. Weźmy pod uwagę kilka innych, powszednich fermentacyj. Fermentacja mleczna, która zamienia cukier w kwas mleczny, odbiega od fermentacji alkoholowej w stadium metyloglioksalu, który zarówno pod działaniem zasad jak i zaczynów przetwarza się (przez wymianę wodoru i tlenu śródcząsteczkową) w kwas mleczny:



Jest to jedna z przemian najbardziej rozpowszechnionych w ustrojach zwierzęcych i roślinnych.

Inne fermentacje są o tyle bardziej złożone, że w skład ich wchodzi procesy syntetyczne, łączenie się atomów węglowych, podobnie, jak w zwierzęcej syntezie tłuszczów i cukru; była już mowa o takich przemianach††). Badania Neuberga rzuciły niedawno dopiero światło na mechanizm tych procesów i na ścisły związek z przemianami składowymi, które rozróżniliśmy w fermentacji alkoholowej.

Fermentacja masłowa, zamieniająca cukier gronowy w kwas masłowy, wyjaśniona pod względem bakterjologicznym przez A. Prażmowskiego, odpowiada równaniu:



Mamy tu zatem przed sobą nie wymianę wodoru wśródcząsteczkową albo międzycząsteczkową, lecz odszczepienie wodoru wolnego; spotykamy się z tym

*) Być może, że taki kompleks, potrzebny dla zapoczątkowania reakcji, stanowi istotę czynników, albo jednego z czynników, składających się na „koferment“ fermentacji alkoholowej.

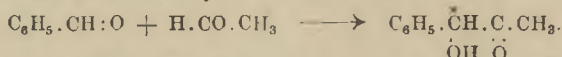
***) T. j. aldehyd glicerynowy i dwuoksyaceton.

***) Por. Kruse, Allgemeine Mikrobiologie (1910), str. 214—417.

†) Por. str. 377—380.

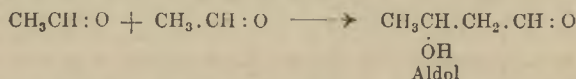
procesem*) w przemianach pędnych bardzo licznych beztlenowców, także zwierzęcych**).

Już dawno wypowiedziano zdanie, że łańcuch węglowy, zawarty w kwasie masłowym, nie pochodzi bezpośrednio ze szkieletu węglowego glukozy, lecz że powstaje w fermentacji wtórnie, przez syntezę z fragmentów cząsteczki cukrowej. Ale dopiero niedawno udało się taką syntezę istotnie wykazać w fermentacji alkoholowej, gdzie z dodanego aldehydu będzwinowego powstaje optycznie czynny benzoïn będzwinowo-octowy:

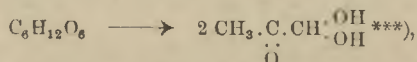


Czynność optyczna tego ciała przemawia za tem, że powstało pod działaniem zaczynu. To samo ciało powstaje, jeśli dodać aldehydu będzwinowego do kwasu pyrogronowego, rozkładającego się pod działaniem karboksylazy, ale nie powstaje z gotowego aldehydu, tylko z aldehydu *in statu nascendi*.

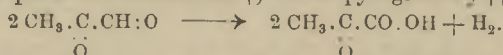
Kondensacja aldehydu octowego podobna, albo też w rodzaju kondensacji aldolowej:



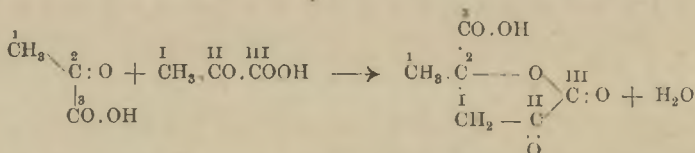
daje w fermentacji szkielet kwasu masłowego. Pierwsze etapy fermentacji masłowej są te same, co w fermentacji alkoholowej; prawdopodobnie powstaje z całości cukru metylogliksal:



a z metylogliksalu przez odwodorowanie †) kwas pyrogronowy ††):

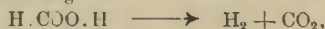


O dalszej drodze poucza nas eksperyment Neuberga, który poddał fermentacji (przez *bac. butyricus Fitz*) ciało, które powstaje samorzutnie z kwasu pyrogronowego i jest γ -laktone m kwasu α -keto- γ -oksy- γ -metyloglutarowego:

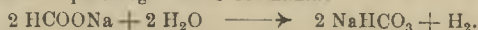


γ -Lakton kwasu α -keto- γ -oksy- γ -metyloglutarowego.

*) W formie najprostszej przedstawia się w fermentacji mrówczanów, dokonywanej przez drobnoustroje gnilne, rozpowszechnione w mułach, gnojach i t. p. Fermentacja ta polega na odwodorowaniu kwasu mrówczanego:



ale w środowisku zasadowem przebiega wedle równania:



Zupełnie podobny rozkład kwasu mrówczanego odbywa się pod działaniem czerni rodowej lub irydowej.

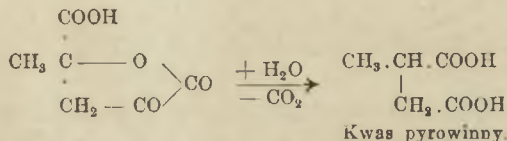
**) Beztlenowcami zwierzęcymi bezwzględny są glisty pasorzytnicze (*ascaris lumbricoides*), żyjące w jelicie zwierząt wyższych: przetwarzają podobno cukier w kwas walerjanowy i kapronowy, wydzielając przytem nieco wodoru i dwutlenek węglowy.

**) Metylogliksal w formie wodoru aldehydowego; por. str. 294. uw.*).

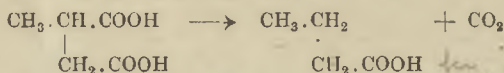
†) Odwodorowanie jest zapewne sprzężone z jednym z dalszych etapów fermentacji, dostarczającym energii; nie umiemy bliżej określić tego sprzężenia.

††) W kilku wypadkach (w fermentacji cukru przez laseczniczki szelestnicy i przez *bac. butyricus Fitz*) udało się podchwycić aldehyd octowy zapomocą omówionej już metody siarczynowej.

Otóż lakton ten, wzgl. odpowiadający mu kwas, daje kwas masłowy, jeśli go fermentować z *bac. butyricus* (Fitz) w obecności węglanu wapniowego. Ten sam lakton daje kwas pyrowinny, jeśli go ogrzewać z kwasem solnym; powstaje zatem szkielet kwasu masłowego, ale jeden wodór jest zastąpiony przez karboksyl.



Jak blisko od kwasu pyrowinnego do masłowego, wynika stąd, że roztwór kwasu pyrowinnego, do którego dodano octanu uranilowego, rozkłada się w świetle słonecznym, dając kwas masłowy i dwutlenek węgla:



Wydaje się prawdopodobnym, że podobnie odbywa się przekształcenie kwasu pyrogronowego w masłowy przez czynniki, działające w fermentacji masłowej.

Pozналиśmy na przykładzie fermentacji alkoholowej niektóre drogi rozkładu chemicznego, którei ustroje posługują się ogólnie. Fermentacja alkoholowa jest przemianą beztlenową; drożdże fermentują cukier w warunkach, w których dostęp tlenu jest wykluczony, a w równaniach reakcyj, wyrażających wytworzenie przetworu głównego (alkoholu) i przetworów ubocznych (aldehidu octowego, gliceryny, kwasu octowego) nie figuruje wcale wiązanie się tlenu wolnego z substancją organiczną. W tej reakcji pędnej ustrojów drożdżowych, dostarczającej im energii wolnej, całość przemiany polega na wymianie wodorotlenu i wodoru; wymiana ta przedstawia się jako śródcząsteczkowa, jest uwzględnić rozkład cząsteczki glukozy, jako międzycząsteczkowa, jeśli ściślej uwzględnić pośrednie rozszczepienie heksozy na dwie cząsteczki pochodnych propanowych, a tych ciał na aldehid octowy i dwutlenek węgla.

W tych przemianach występuje jako rys charakterystyczny to, że czynniki, działające w ustroju drożdżowym, dokonywują głębokiej przemiany, której sposobami pracownianymi niepodobna dokonać bez użycia środków bardzo ostrych*), w sposób szczególnie gładki, prowadząc przytem reakcję drogami jakoby okrężnymi, poprzez takie przetwory pośrednie, w których łańcuch węglowy rozszczepia się istotnie w miejscach mniejszego oporu. Łańcuchy węglowe ulegają w fermentacji alkoholowej rozszczepieniu dopiero po przekształceniu w ciała, które się bardzo łatwo rozszczepiają. Utworzenie dwu cząsteczek aldehidu glicerynowego z fruktozy odbywa się bardzo łatwo, już w wodnym roztworze zasadowym i w zwykłej temperaturze; rozpada się przytem zapewne jeden z licznych tautomeronów*) cukrowych, istniejących w zasadowym roztworze glukozy**), tautomeron szczególnie podatny. Być może, że pierwszy etap przemiany, w którym biorą udział fosforany, zmierza właśnie do przygotowania tego tautomeronu. Droga, na jakiej fermentacja omija trudności rozszczepienia łańcucha węglowego, uwydatnia się szczególnie jasno w roli pośredniej kwasu pyrogronowego, który jest (jako najprostszy kwas α -ketonowy) jedyną pochodną propanową, rozpadającą się łatwo na pochodną etanową i na dwutlenek węgla. Czynniki zaczynowe wytwarzają zatem w fermentacji alkoholowej takie przetwory pośrednie, których rozkład, przyspieszony przez inne

*) Por. str. 437.

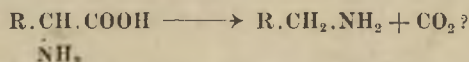
***) Por. str. 286—287.

zaczyny, może się odbyć szczególnie łatwo, a głównym środkiem, stosowanym w celu otrzymania takich przetworów pośrednich, jest wymiana śródcząsteczkowa i międzycząsteczkowa wodorotleni i wodoru; przy pomocy tych środków chemicznych osiąga się w fermentacji alkoholowej wprost cudowną ekonomję.

C. Fermentacje białkowe.

W książce tej była już często mowa o innych fermentacjach, bądź to drobnoustrojowych, bądź też należących do przemiany materji ustrojów wyższych. Tak np. o odszczepieniu dwutlenku węglowego z aminokwasów oraz ich pochodnych, które dają liczny poczet zasad organicznych, użytecznych bądź to w gospodarce rodzimej ustrojów, bądź też stosowanych jako jady lub leki. Tablica przypomni te reakcje. (Patrz tablice na str. 515—518.)

Jaki jest mechanizm tych reakcyj, które wyraża ogólnie równanie

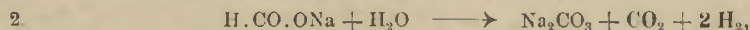


U niektórych aminokwasów (zwłaszcza u pochodnych benzolowych i heterocyklowych) dwutlenek węglowy odszczepia się już wskutek ogrzania do temperatur, leżących nieco powyżej temperatury topnienia; drobnoustroje gnilne wyrabiają jednak aminy z aminokwasów o wiele sprawniej i gładziej, aniżeli ogrzewanie, i do celów fabrykacji takich amin posługują się ogólnie metodą rozkładu biologicznego.

W jakikolwiek sposób odbywa się odszczepienie dwutlenku węgla, jakakolwiek tautomeryzacja poprzedza rozkład: w każdym razie wiązanie między grupą karboksylową a grupą α musi w aminokwasach być dość luźne, luźniejsze, aniżeli między dwiema grupami CH_2 .

W świetle faktów, które wyszły na jaw przy dokładniejszym zbadaniu fermentacji alkoholowej, łatwiej dziś objaśnić różnorodne przemiany, odbywające się w beztlenowych procesach gnilnych bez udziału tlenu wolnego. Zajmiemy się pokrótce tymi procesami, które zasługują na uwagę choćby dlatego, że odbywają się we wielkim rozmiarze w dolnych odcinkach przewodu pokarmowego, i że ich przetwory bądźto nadają główne cechy odchodom, bądźteż wchłaniają się do ustroju i tam ulegają dalszym przemianom.

Przedewszystkiem uwzględnimy niektóre fermentacje, którym ulegają kwasy tłuszczowe i oksytłuszczowe pod działaniem drobnoustrojów gnilnych, wyhodowanych głównie z mułu i gnoju. Była już mowa o fermentacji wodorowej kwasu mrówczanego, a raczej mrówczanu:



wywoływanej między innymi przez odmianę a zwykłego (*proteus vulgaris*), i przez laseczniki okrężnicy (*bac. coli.*). Zupełnie analogicznie przebiega fermentacja metanowa kwasu octowego, względnie octanu wapniowego:














odbywająca się w czystej formie pod działaniem niby-czwórniaków (*pseudo-sarcina*), a odgrywająca zapewne większą rolę pośrednią jako etap końcowy złożonej fermentacji metanowej błonnika, odbywającej się na wielką skalę w przewodzie pokarmowym roślinożernych i w ich gnoju, a na olbrzymią w mulach stawów, jezior, rzek.

Procesami bardziej złożonymi, w których bierze już udział wymiana wodoru i wodorotleni śródcząsteczkowa i międzycząsteczkowa, są różne fermentacje, którym

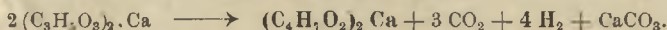
Rodzaj aminokwasu rozłożonego	Rodzaj zasady (alkaloиду) powstającej	Charakterystyka przemiany	Rodzaj ustroju, w którym się znajduje
1. Glikokol ($\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$) (Por. str. 194)	Amina metylowa $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$	Odszczerpienie dwutlenku węgla	Paciorkowiec długi, odmienne i czwórniaki, lasecznik rozpuszczający fluorozujący; z roślin wyższych: szczyr (mercurialis) oraz tatarak
2. Betaina glikokolowa: (CH_3) ₃ N · CH ₂ · COO ¹ oraz	Amina trójmetylowa	Rozszczenie betainy na aminę i kwas glikolowy,	Ustrój zwierzęcy (pies, królik); roślina wyższa; komosa (<i>chenopodium</i>); kwiaty głogu (<i>crataegus</i>); kapelunik (arnica). Przetwory płasni mlecznej (<i>oidium lactis</i>) i drożdżaków (<i>villia anomala</i>); drobnoustrojów wymienionych pod 1); lasecz- nika krwawego, rosnącego na pożywece, zawierającej lecytynę
2 a. Cholina (CH_3) ₃ · N · CH ₂ · CH ₂ · OH OH (Por. str. 404 i nast.)	Amina trójmetylowa N · (CH ₃) ₃	cholina na amina i glikol	
2 b. Cholina (CH_3) ₃ · N · CH ₂ · CH ₂ · OH OH (Por. str. 404 i nast.)	Tlenek trójmetylaminy (Por. str. 405) O : N(CH ₃) ₃		Mięśnie rekinów (<i>acanthias</i>) i głowogów
3. Alanina $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ NH ₂ (Por. str. 195)	Amina etylowa $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	Odszczerpienie dwutlenku węgla	Drobnoustroje gnilne, wymienione pod 1).
3 a. β-Alanina (z kwasu asparaginowego) (Por. str. 212)	Amina etylowa $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$	Odszczerpienie dwutlenku węgla	Drobnoustroje gnilne

Rodzaj aminokwasu rozłożonego	Rodzaj zasady (alkaloidu) powstałej	Charakterystyka przemiany	Rodzaj ustroju, w którym się znajduje przetwórn
4. Kwas γ -aminomasłowy $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (z kwasu glutaminowego) (Por. str. 213)	Amina n-propilowa	Odszczepienie dwu- tlenku węgla	Drobnoustroje gnilne
5. Kwas α -aminomasłowy (rodziny składnik białka) (Por. str. 197)	Amina n-propilowa	Odszczepienie dwu- tlenku węgla	Drobnoustroje gnilne
6. Kwas δ -aminowalerjanowy (przetwórn gnilny argininy, oraz pro- liny)	Amina n-butylova	Odszczepienie dwu- tlenku węgla	Tran rybi (wątrobowy)
7. Walina $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ NH_2 (Por. str. 197)	Amina izobutylova	Odszczepienie dwu- tlenku węgla	a) W związku z kwasem piperonylo- akrylowym: jako fagaramina w drze- wie <i>siodłoum</i> b) W przetworach gnilnych
8. Leucyna $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ NH_2 (Por. str. 197 i nast.)	Amina izoamylowa	Odszczepienie dwu- tlenku węgla	We wszelkich przetworach gnilnych białka; ser Roquetfort (Nencki); sporysz (Burger); smardz; liście tytoniowe (Cia- mician)

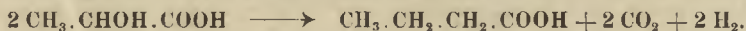
Rodzaj aminokwasu rozłożonego	Rodzaj przetworu powstałego	Charakter przemiany	Ustroje, w których znajduje się przetwór
9. Seryna ($\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ $\text{OH} \cdot \text{NH}_2$) (Por. str. 200 i 404)	Kolamina $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ NH_2	Odszczerpienie CO_2	Prawdopodobnie we wszystkich ustrojach
9 a. Betaina serynowa ($\text{CH}_3 \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{COO}' (?)$ $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$)	Cholina $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ OH	Odszczerpienie CO_2	Prawdopodobnie we wszystkich ustrojach
10. Ornityna (z argininy) $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ NH_2	Putrescyna czyli czwórmetylenodwammina $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ NH_2	Odszczerpienie CO_2	Drobnoustroje gnilne
11. Lizyna $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ NH_2	Kadaweryna $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ NH_2	Odszczerpienie CO_2	Drobnoustroje gnilne
12. Arginina $\text{NN} : \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ NH_2 (Por. str. 209)	Agmatyna $\text{NH} : \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2$ NH_2	Odszczerpienie CO_2	Nasienie rybnie (śledzi) Drobnoustroje gnilne
13. Kwas asparaginy $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ NH_2 (Por. str. 211)	β Alanina $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ NH_2	Odszczerpienie CO_2	Nasienie rybnie (śledzi) Drobnoustroje gnilne
14. Kwas glutaminowy COOH $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ NH_2 (Por. str. 212)	Kwas γ -aminomaołowy $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ NH_2	Odszczerpienie CO_2	Nasienie rybnie (śledzi) Drobnoustroje gnilne

Rodzaj aminokwasu rozłożonego	Rodzaj zasady (alkaloidu) powstającej	Rodzaj przemiany aminokwasu	Ustroje, wzgl. materiały, w których znajduje się zasada
15. Feniloalanina $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ NH_2 (Por. str. 203)	Feniloetylamina $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ 	Odszczerpienie dwutlenka węgla	W przetworach gnilnych: (kollidyna N ckiego); w serze szwajcarskim; w jemiolo; jako składowa glukozydów w rezedzie i rukwi (Por. str. 19 i 20)
16. Tyrozyna $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ NH_2  (Por. str. 203)	Tyramina, czyli p. oksyfeniloetylamina $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2$ 	Odszczerpienie dwutlenka węgla	Wszelkie tkanki gnijące, ale także autolizujące się. Przetwory gnilne. Ser szwajcarski (0 76 g w 1 kg.). Sporysz: (clawiceps purpurea). Niektóre jemiolo. Jad ślimankowy głoworogów
17. Tyrozyna $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ NH_2  (Por. str. 203)	Hordenina czyli dwumetylotyramina $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ 	Odszczerpienie CO ₂ i umetylowanie	Jęczmień kielkujący. Kaktusy
18. Hipotetyczna m. p. dwnoksyfenilo-seryna $\text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ NH_2  (Por. str. 205)	Adrenalina $\text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ 	Odszczerpienie CO ₂ i umetylowanie	Nadnercza; gruczoły skórne ropuch
19. Tryptofan $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ NH_2  (Por. str. 206)	Indolo-etylamina $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ 	Odszczerpienie dwutlenka węgla	Drobnoustroje gnilne
20. Histrydina  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COOH}$ NH_2 (Por. str. 208)	Imidazolo-etylamina  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ NH_2	Odszczerpienie dwutlenka węgla	Wszelkie tkanki gnijące albo autolizujące. Sporysz

ulega kwas mleczny. Mleczan wapniowy, wyrobiony z cukru przez jedne drobno-ustroje, może się stać pożywieniem pędem dla innych, które (jak rozpowszechniony *granulobacter lactobutyricum*) przetworzą go w maślan i wodór:

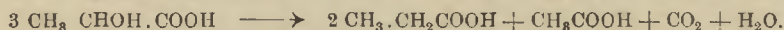


Reakcja ta przedstawia się prościej, jeżeli uwzględnić tylko kwasy:

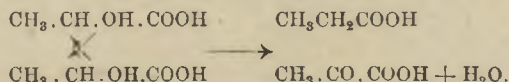


W sprawie wyłómaczenia tej przemiany odsyłamy do tego, co powiedziano powyżej *) o fermentacji masłowej cukru.

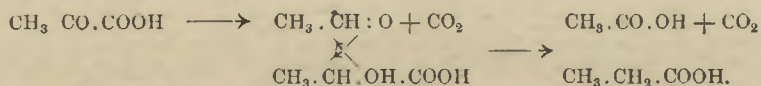
Inna fermentacja wytwarza z kwasu mlecznego kwas propionowy i octowy:



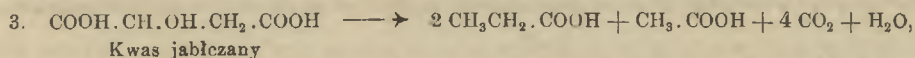
Wyobrażamy sobie, że przez wymianę wodorotlenku i wodoru powstaje z dwóch cząsteczek kwasu mlekowego kwas pyrogronowy i propionowy:



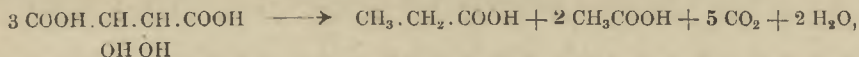
Z kwasu pyrogronowego powstaje aldehyd octowy, a ten redukuje trzecią cząsteczkę kwasu mlecznego:



Zupełnie podobnie przebiega fermentacja propionowa kwasu jabłczanego:



która różni się od analogicznej fermentacji kwasu mlecznego tylko przez odszczepienie jednej cząsteczki CO_2 , jak kwas jabłczany od mlecznego różni się tylko grupą karboksylową; wreszcie fermentacja propionowo-octowa kwasu winnego:



gdzie skutkiem wyższego stopnia utlenienia całego układu powstaje o cząsteczkę kwasu octowego i CO_2 więcej, a o cząsteczkę propionowego mniej, niż z jabłczanego.

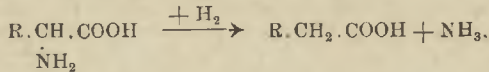
Widać z tego krótkiego zestawienia, jak rozmaite przemiany dokonują się — zależnie od rodzaju ustroju — przy pomocy bardzo podobnych reakcyj częściowych. Od tych przemian, które się pospolicie zalicza do fermentacji, przejdziemy do przemian białka i części składowych białka, do tak zwanych przemian gnilnych**)

*) Por. str. 512—513.

**) Rozróżnienie fermentacji i procesów gnilnych jest rozróżnieniem wyłącznie praktycznym. Stanowisko użyteczności, z którego rozróżniono, wyraża się może najjaśniej w poglądzie Bechera (1682), że fermentacja uszlachetnia podłoże, gnicie natomiast psuje je. Wielki lekarz Boerhaave (1668—1738) zauważył, że materiały roślinne ulegają fermentacjom, natomiast zwierzęce gniją, o ile się rozkładają. Podajemy wreszcie jasny podział wedle „Teorii jestestw organicznych“ Jędrzeja Śniadeckiego:

„Podług tedy stopnia fermentacji i różnicy otrzymanych produktów rozdzielono ją na trzy gatunki, to jest na *winną, octową i gnilą*. Przez pierwszą formuje się wino, którego ten jest charakter, iż przez destylację wydaje wyskok winny. Druga daje znajomy wszystkim ocet. Trzecia nakoniec, w którą i pierwsze dwie ostatecznie przechodzą, cały rozkład organiczny zupełnie kończy, zamieniając wszystko w wodę, kwas węglowy i ziemię. Ze w czasie ostatniej

Przemiana aminokwasów gnilna odbywa się w warunkach beztlenowych w sposób podobny. Spotykamy się wprawdzie niekiedy z dezaminacją wedle równania



lecz częściej ze skróceniem łańcucha węglowego, wywołanem przez odszczepienie grupy karboksylowej aminokwasu.

Działanie beztlenowców ścisłych (lasecznika szelestnicy, lasecznika obrzęku złośliwego, lasecznika rozpuszczającego wielkiego i lasecznika koleczastego*) na białko daje wiele CO₂, niewiele metanu i wodoru, siarkowodor i merkaptan metylowy; amoniak; kwas fenilopropionowy, p-oksifenilopropionowy oraz indolopropionowy; feniloctowy oraz indoloctowy; kwas kapronowy, walerjanowy, masłowy; leucyna zamienia się w kwas walerjanowy. Inne drobnoustroje, mianowicie odmienne (*proteus*), rozwijające się zarówno w warunkach beztlenowych jak i tlenowych, zamieniają aminokwasy aromatyczne w przetwory rozłożone w stopniu wyższym, dają zatem skatol czyli metyloindol, indol; fenol i krezol; zamieniają walinę w kwas masłowy i alkohol butylowy, alaninę częściowo w kwas octowy, leucynę w kwas walerjanowy.

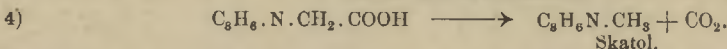
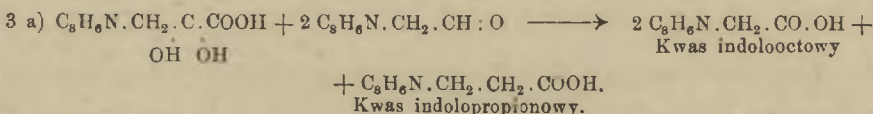
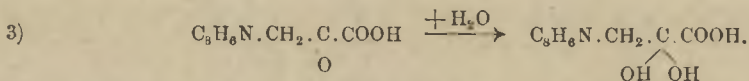
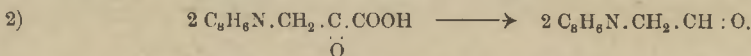
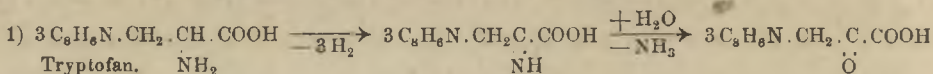
Uporządkujemy ten materiał według aminokwasów i ciał, które z nich powstają; ułatwi nam to zrozumienie przemian.

Rodzaj aminokwasu	Rodzaj przetworu	Rodzaj drobnoustroju	Warunki
Alanina	Kwas octowy	Odmieniec	Beztlenowe
Walina	Kwas masłowy	Odmieniec	Beztlenowe
Leucyna	Kwas kapronowy Kwas walerjanowy Alkohol amyłowy	Odmienne i beztlenowce ścisłe	Beztlenowe
Kwas glutaminowy	m. i. : Kwas bursztynowy	Odmienne	Beztlenowe
Kwas asparaginowy	Kwas bursztynowy (m. i.)	Odmienne	Beztlenowe
Feniloalanina	Kwas fenilopropionowy Kwas feniloctowy	Beztlenowce ścisłe Beztlenowce ścisłe	Beztlenowe Beztlenowe
Tyrozyna	Kwas p. oksyfenilopropionowy Krezol Fenol	Beztlenowce ścisłe Odmienne Odmienne	
Tryptofan	Kwas indolopropionowy Kwas indoloctowy Skatol Indol	Beztlenowce ścisłe Beztlenowce ścisłe i odmienne Beztlenowce ścisłe i odmienne Beztlenowce ścisłe i odmienne	
Cystyna	Metylmerkaptan Siarkowodor	Beztlenowce ścisłe i odmienne Beztlenowce ścisłe i odmienne	

*) Zbadane przez M. Nenckiego z Sieberową, Bovet'em, Kerry'm i Selitrenny'm

Ze względu na właściwą ocenę tych danych należy zauważyć, że w żadnym wypadku sprawa gnilna nie była zbadaną tak dokładnie, jak np. fermentacja alkoholowa cukru, w żadnym wypadku nie udało się otrzymać bilansu zupełnego przemiany, któryby pozwolił na dokładne podanie wymiany wodorowej i wodoro-tlenowej i rozdziału tlenu, zawartego w cząsteczce gnijącej, pomiędzy przetwory fermentacji. Taki stan wiadomości, jakim rozporządzamy, wystarcza jednak, ażeby rozpoznać, że ustroje beztlenowe nie rozporządzają szczególnymi zdolnościami chemicznymi, których brak zasadniczo u wyższych i niższych tlenowców.

Wiedząc, w jak szerokim zakresie odbywa się wymiana wodorotlenu i wodoru śródcząsteczkowa i międzycząsteczkowa w fermentacji alkoholowej, wyobrazimy sobie podobne wymiany i w gnilnych fermentacjach aminokwasów. Dezaminacja odbywa się niewątpliwie zupełnie podobnie, jak w ustrojach wyższych i w drożdżach, z tą tylko różnicą, że z odwodorowaniem jest związane uwodorowanie innej substancji; po odszczepieniu amoniaku następuje bądźto odszczepienie CO_2 i utworzenie aldehydu, który zamieni się w kwas, redukując przytem cząsteczkę ketonokwasu na oksykwas; druga cząsteczka aldehydu redukuje może oksykwas na kwas tłuszczowy. Weźmy np. tryptofan i przedstawmy jego koleje szczegółowo:



W reakcji tak sformułowanej nie wykazaliśmy zużycia sześciu atomów wodoru, które odszczepiły się w reakcji. Czy zużywają się w tej reakcji samej, sprawiając, że na sześć cząsteczek tryptofanu zdezaminowanych trzy zamieniają się w kwas indolopropionowy, a trzy w indolooctowy, nie tak, jak w powyższych równaniach; czy też uwodorowują inne przetwory: tego nie umiemy — w braku podstawy eksperymentalnej — rozstrzygnąć. Zależało mi tylko na zaznaczeniu dróg, na których odbywają się takie przemiany. Zazwyczaj przemiany ścisłe beztlenowe prowadzą do jak najdalszego skupienia tlenu na jednych, wodoru na drugich członach łańcuchów węglowych, tak, ażeby wreszcie grupa obciążona tlenem odszczepiła się jako CO_2 , a pozostał kwas nasycony albo węglowódór. Tę tendencję można dostrzec we wszystkich fermentacjach beztlenowych. Nad stroną energetyczną tych przemian zastanowimy się później.

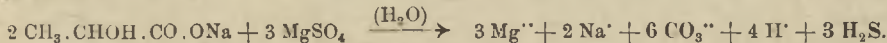
Istotą fermentacji beztlenowych jest niewątpliwie wymiana tlenu (wodorotlenu) wśródcząsteczkowa i międzycząsteczkowa, przenoszenia tlenu i wodoru w kierunku większego powinowactwa chemicznego, zawsze w taki sposób, który genjusz Lavoisiera rozpoznał już tak trafnie w fermentacji alkoholowej*). Być może, że w bilansie energetycznym przemian, w których nie uczestniczy tlen wolny, odgrywa poważną rolę także ciepło chemiczne zobojętnienia, towarzyszącego nowo-

*) Por. str. 499, uw.**) .

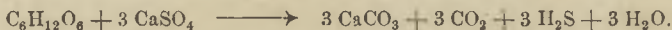
powstającym wartościowościom kwaśnym i zasadowym, i obniżenie energii wolnej układów fermentujących związane z wywiązaniem wielkich objętości gazowych.

Dla jaśniejszego wytlómaczenia wymiany tlenowej i wodorowej podamy przykład fermentacji gnilnej, w której uczestniczą związki mineralne, i gdzie wymiana odbywa się nie pomiędzy grupami węglowodorowymi lecz pomiędzy grupą węglowodorową a siarką lub innym pierwiastkiem.

Jeśli fermentować kwas mleczny w obecności siarczanu magnezowego przez krętki bagniskowe (*Spirillum aestuarii*), wtedy cały węgiel, zawarty w podłożu, zamieni się w CO_2 , kosztem tlenu siarczanowego; siarczan redukuje się przytem, dając siarkowodor.



Podobnie modyfikuje się fermentacja metanowa błonnika, jeśli mieszanina gniląca zawiera siarczan wapniowy: zamiast metanu zjawia się wtedy siarkowodor; przemianę tę wyraża równanie (w którym przyjęto, że hidroliza celulozy poprzedziła rozkład cukru):



Siarczan działa w tych przypadkach jako środek utleniający, a drobnoustroje spalają z jego pomocą cukier na tesame przetwory ostateczne, które ustroj zwierzęcy osiąga z pomocą tlenu powietrznego.

D. Utlenianie.

Przechodząc z kolei do tych przemian chemicznych, które stanowią **główną linię rozkładu zwierzęcego**, nawiazemy rozpatrzenie tych przemian do rozdziału poprzedniego i wykazemy, jak dalece utlenianie przez tlen wolny jest zbliżone w swej istocie do utleniania śródcząsteczkowego i międzycząsteczkowego, czyli do tych przemian, które określiliśmy jako wymianę tlenu i wodoru. Zanim jednak przejdziemy do rozwinięcia i uzasadnienia tego twierdzenia, przedstawię poglądy na utlenianie fizjologiczne, panujące do niedawna niepodzielnie, a dotąd rozpozszehnione.

Krew, która przepływa przez naczynia włoskowate, oddaje tkankom tlen, pobrany w płucach przez hemoglobinę krwinek czerwonych, a zarazem odbiera wytworzony w tychże tkankach dwutlenek węglowy i wydziela go następnie w płucach do atmosfery pęcherzykowej. Ten proces przeważa pod względem ilościowym nad wszystkimi innymi przemianami, odbywającymi się w tkankach ustroju zwierzęcego i jest warunkiem czynności narządów zwierzęcych: czynność narządów ustaje po niedługim czasie*) albo nawet natychmiast**), jeśli ustanie dopływ tlenu, jeszcze rychlej, jeśli ustanie odpływ dwutlenku węglowego.

Ustawiczny prąd tlenu, skierowany ku wnętrzu komórek, i prąd dwutlenku węglowego, skierowany z wnętrza komórek ku środowisku, w którym żyją, jest wynikiem ciągłych spalań; spalaniem tym ulegają węglowodany, kwasy tłuszczowe, aminokwasy, oksykwasy i zasady purynowe, które z krwią dopływają do tkanek i tamże znikają. Nazywamy te przemiany spalaniem, gdyż nie różnią się — wzięte jako całość — w niczem od przemian, którym wymienione ciała ulegają pod działaniem tlenu w temperaturze wyższej, od tych procesów, które w mowie potocznej pospolicie spalaniem nazywamy: rozpoznał to podobieństwo już Lavoisier***).

*) Np. czynność mięśni.

**) Np. czynność ośrodków nerwowych albo nerki.

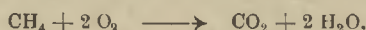
***) Por. str. 18.

Odkąd rozpoznano podobieństwo pomiędzy utlenianiem ustrojowym a spalaniem właściwym, odtąd zastanawiano się nad rodzajem czynników, które wywołują spalanie się ciał organicznych w komórkach, i nad mechanizmem pośrednim tych przemian^{*)}. Ciała, które już po przemianie przygotowawczej dostają się z krwią do tkanek, są same przez się zupełnie trwałe w temperaturach ustrojowych (od 4^o do 40^o) i pod takimi ciśnieniami częściowemu tlenu (do 150 mm Hg), które spotykamy w środowiskach życia zwierzęcego; a jednak spalają się w ustrojach.

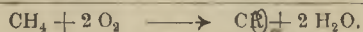
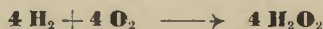
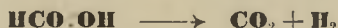
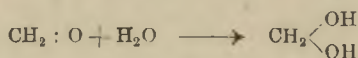
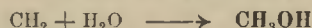
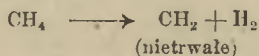
Łatwo wykazać, że warunkiem spalania się ich jest ściśle dostrojenie czynników ustrojowych do ciał, ulegających przemianie. Jako jeden argument przytoczymy fakt, że ciała, utleniające się nader łatwo w powietrzu i w temperaturze niskiej, obdarzone potężnym powinowactwem wobec tlenu wolnego, nie utleniają się zupełnie w ustroju: tak fosfor żółty, albo pirogalol; pirogalol, który w roztworze zasadowym utlenia się żywo w zetknięciu z tlenem atmosferycznym, nie wiąże się z tlenem w tkankach zwierzęcych i przechodzi po zażyciu do moczu, po części w stanie niezmienionym; podobnie biel błękitu metylenowego. Ciała, które w stanie

^{*)} Nie dopatrujemy się różnicy pomiędzy spalaniem powolnym i stopniowym ustrojowym, a nagłymi, bezpośrednimi, zupełnymi w płomieniu. Analiza procesów, które odbywają się przy spalaniu ciał organicznych w temperaturach wysokich, wykazała, że w spalaniu najprostszycch związków występuje długi szereg przetworów i przemian pośrednich.

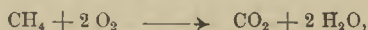
Przemiany, odbywające się podczas eksplozji gazu kopalnianego, t. j. mieszaniny metanu z tlenem,



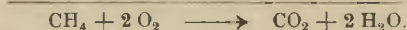
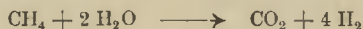
przedstawiają się następująco: zaznaczamy przytem, że eksplozja taka nie następuje, jeśli mieszanina gazów nie zawiera wody.



Effekt cieplny jest oczywiście taki sam, czy to proces odbywa się wedle równania



czy też wedle równań:

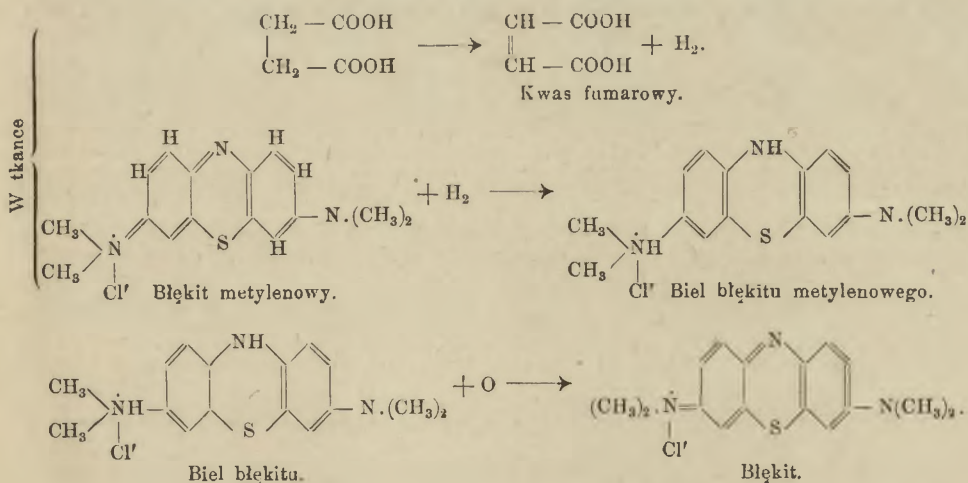


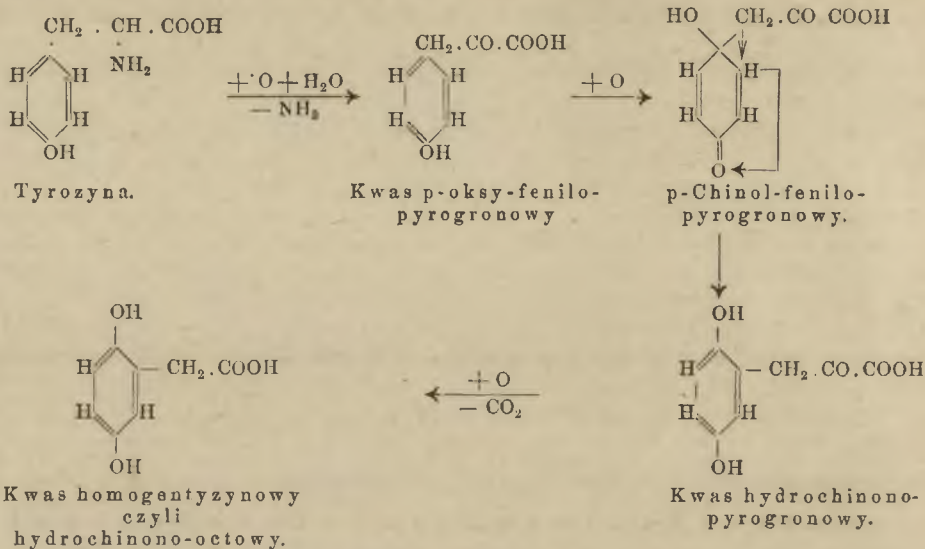
czystym nie łączą się z tlenem atmosferycznym, — np. kwas bursztynowy — utleniają się w tkankach tak żywo, że nawet w obficie zaopatrywanych tlenem powodują odtlenienie, względnie uwodórowanie ciał takich, które w stanie czystym odwodorowują się lub utleniają na powietrzu*).

A zatem ciała samoutleniające się mogą w tkankach zachowywać się jak materiał martwy, nie biorąc udziału w spalaniach; natomiast ciała w stanie czystym, trwałe i niepalne w temperaturach niskich, mogą się żywo utleniać w obecności czynników, właściwych ustrojowi. Jako argument drugi przytoczymy zachowanie się odmian stereozomerycznych tego samego ciała: gdy np. d-alanina spala się w ustroju zwierzęcym lub utlenia na alkohol w komórce drożdżowej, to l-alanina jest dla tych ustrojów ciałem zupełnie obcym, niepalnym, które przechodzi do moczu w takiej samej ilości, w której je spożyto; podano już sporo przykładów czułości czynników ustrojowych na drobne różnice w układzie stereochemicznym ciał, ulegających przerobieniu.

Ale utlenianie właściwego materiału palnego w tkankach zależy ponadto od szeregu innych czynników; już nie tylko od ogólnych warunków czynności zaczynowej — więc właściwego stężenia jonów wodorowych i składu środowiska wewnętrznego —; nie tylko od tych czynników, które wpływają na strukturę komórkową, jak narkotyki obojętne, albo które wiążą się z poszczególnymi jej składnikami, jak inne jady komórkowe; zależy ponadto od całokształtu procesów, które się w danej tkance odbywają, oraz od procesów, odbywających się w innych tkankach, a wpływających na siebie wzajemnie nie tylko przez zmiany, wywoływane we wspólnym środowisku i przez to, że przerobienie tejże samej substancji może być — w swoich poszczególnych stadiach pośrednich — podzielone pomiędzy różne tkanki. Przykładów na zależność jednych procesów od drugich dosyć znaleźć w chemii patologicznej: kwasy tłuszczowe naprzykład spalają się zupełnie tylko wtedy, jeżeli ustrój zwierzęcy spala jednocześnie węglowodany; jeśli ten proces jest upośledzony, to zarazem wstrzymuje się spalanie ciał acetonowych. W ustroju normalnym spala się jądro benzolowe, zawarte w tyrozynie; w pewnych stanach chorobliwych, określanых jako alkaptonurja, odbywają się tylko pierwsze etapy spalania, w moczu wydala się kwas homogentyzynowy:

*) Jeśli do wymytej miazgi mięsnej dodać kwasu bursztynowego i błękitu metylenowego, to błękit odbarwi się, oddając swój tlen wodorowi, odszczepionemu z kwasu bursztynowego:





Być może, że kwas homogentyzynowy jest parektropją (por. str. 384): w każdym razie jednak zdolność utleniania utknęła tu na jednym ze stadiów pośrednich. Ważny przykład na swoistość czynników utleniających zaczerpnijemy z przemiany purynowej: wszystkie zwierzęta ssące, z wyjątkiem człowieka i małp wyższych utleniają kwas moczowy na alantoinę, ustrój ludzki zdolności tej nie posiada.

Zagadnienia, dotyczące przebiegu utleniania w ustrojach, można podzielić na trzy grupy:

1. W jaki sposób ciała, odporne na działanie tlenu w temperaturach zwykłych i w roztworach wodnych, stają się palnymi i utleniają się w tkankach?
2. Na czym polega swoistość czynników utleniających?
3. Jaki jest mechanizm pośredni utleniania poszczególnych ciał?
4. Na czym polega dostosowanie intensywności utleniania poszczególnych ciał do potrzeb komórek?

Zajmiemy się głównie zagadnieniem pierwszym i drugim; zagadnienie trzecie było w tej książce traktowane wielokrotnie.

E. Teorje utleniania.

Nieczynność tlenu atmosferycznego polega na tem, że w cząsteczce



wartościowości atomów tlenowych są zubożnione przez wzajemne związanie; tlen nie wchodzi przeto w temperaturach niskich w reakcje z ciałami organicznymi, które mają same charakter nasycony. Jeżeli jednak potężniejsze powinowactwa rozerwą wiązania cząsteczki tlenowej, wtedy działaniu tlenu „czynnego“ albo „atomowego“ ulegają także takie ciała, które w temperaturze zwykłej są obojętne wobec tlenu cząsteczkowego. Tlen „czynny“ wyobrażamy przez wzór

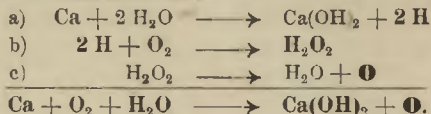


tlen atomowy przez wzór



wyobrażając sobie przez te wzory układy nietrwałe, istniejące tylko „in statu nascendi“.

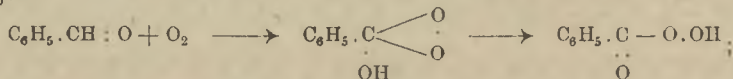
atmosferycznym, lecz z wodorotlenem wody, a wodór, zawarty w wodzie, reaguje wtedy z tlenem, dając wodę utlenioną. Samoutlenianie się wapnia odpowiadałoby równaniem:



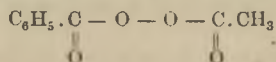
Teoria Traubego była pierwszą, która ujęła sprawę aktywowania tlenu w pojęcia ściśle chemiczne, zwracając przytem uwagę na wodę utlenioną, jako przetwór pośredni, powstający przy uwodorowaniu cząsteczki tlenu atmosferycznego, a mający przytem charakter czynnika energicznie utleniającego. Ciała samoutleniające się odznaczają się w myśl tej teorii silnem powinowactwem wobec tlenu, które umożliwia im odebranie tlenu (względnie wodorotleni) wodzie; a wodór *in statu nascendi*, powstający w tej reakcji, sprawia redukcję tlenu cząsteczkowego i utworzenie nietrwałej, utleniającej wody utlenionej. Ze woda utleniona powstaje w różnorodnych spalaniach, o tem łatwo się przekonać: skierujmy płomień dmuchawki gazowej na bryłę lodu, ażeby zamrozić i utwalić gazy płomienne w tym składzie, który posiadają podczas spalania się w temperaturze płomienia; w wodzie, która splywa z lodu, stwierdzimy obecność wody utlenionej.

Dalszy rozwój teorii procesów samoutleniania się zawdzięczamy Englerowi i Bachowi, którzy tłómaczyli przyłączenie tlenu do ciała organicznego samoutleniającego się i utworzenie wody utlenionej przez pośrednie powstawanie nadtlenuków organicznych, które następnie reagują z wodą, dając wodę utlenioną.

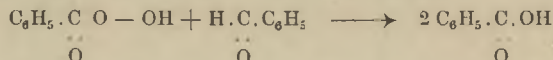
Jeżeli aldehyd będzwinowy utlenia się — w zwykłej temperaturze — na powietrzu, wtedy powstaje pośrednio nadtlenek aldehydu będzwinowego, czyli ester benzoiloowy wody utlenionej:



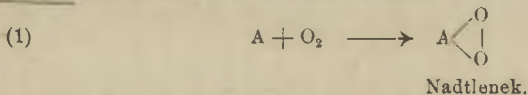
jeśli wystawić na działanie tlenu mieszaninę aldehydu będzwinowego z bezwodnikiem octowym, to powstaje ester benzoilo-octowy wody utlenionej:



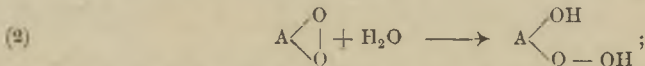
Nadtlenek aldehydu będzwinowego działa bardzo podobnie, jak woda utleniona; utlenia drugą cząsteczkę aldehydu, dając dwie cząsteczki kwasu będzwinowego:



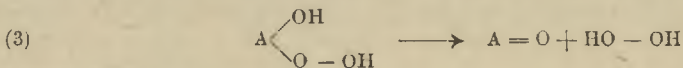
Engler i Bach przyjmują, że do ciała samoutleniającego przyłącza się podobnie tlenowi atmosferyczny*), dając nadtlenuki, w których dwa atomy tlenu są jeszcze spojone jednym wiązaniem. Wyrażmy to przez równanie ogólne:



Nadtlenek może ulec różnym kolejom dalszym, hidrolizie albo przekształceniu wewnętrznemu, dając pochodne wody utlenionej:

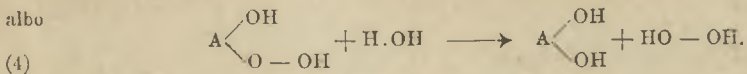


a ciało takie może rozpaść się na tlenek i wodę utlenioną wedle równania:

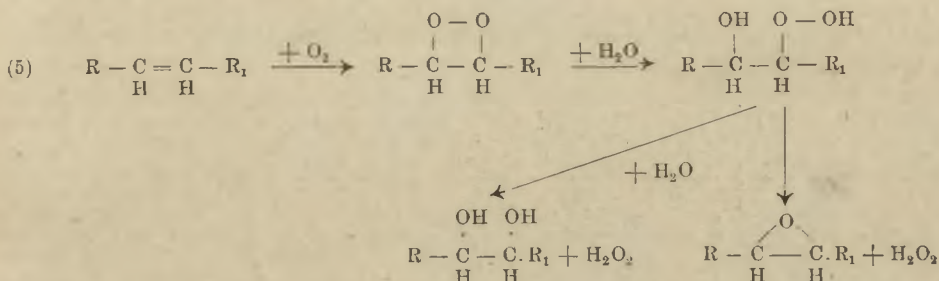


*) Por. str. 454.

albo



Jako przykłady reakcyj wedle równań (1), (2), (3) i (4) można przytoczyć samoutlenianie się ciał, zawierających wiązania podwójne międzywęglowe: kwas linolowy, olejki terpenowe, gdzie kolejność reakcji można wyrazić ogólnie:

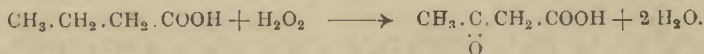


Woda utleniona, która w tych reakcjach powstaje, może się rozłożyć na tlen i wodę w myśl równania:

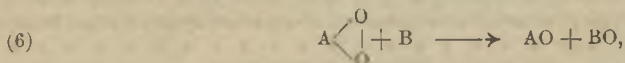


albo też podczas tego rozkładu działać utleniająco tlenem odszczepionym.

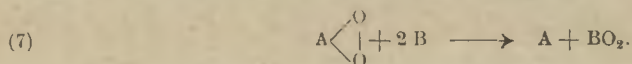
Z pośród licznych i różnorodnych przykładów działania utleniającego wody utlenionej wymienimy utlenienie kwasu masłowego w roztworze zasadowym na acetoctowy:



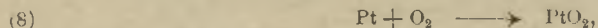
Nadtlenki mogą jednak oddać odrazu część swego tlenu innemu ciału:



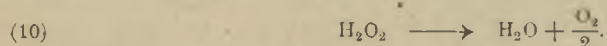
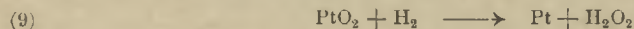
jak np. w uważanym powyżej przykładzie utlenienia aldehydu będzwinowego przez nadtlenek tegoż aldehydu; mogą również oddać cały tlen przyłączony:



W taki sposób działa platyna lub palad na wodór: przyłączywszy tlen



oddaje go wodorowi lub innemu ciału



*

Powołując się na to, co powiedziano o reakcjach sprzężonych*), określmy procesy samoutleniania jako reakcje sprzężone, w których tlen atmosferyczny jest akceptorem, ciało samoutleniające się induktorem, zaś akceptorem ciała, które odbiera część tlenu od nadtlenku induktora. Jeżeli (jak wyrażono w równaniach (7) i (8), (9), (10)) induktor regeneruje się okresowo i ostatecznie, wtedy jego działanie ma charakter katalizy

Teoria Englera i Bacha dawała doskonały obraz procesów samoutleniania się i działania induktorów samoutleniających się, działających w jednych reakcjach sprzężonych indukcyjnie na utlenienie akceptorów, w innych wręcz katalitycznie.

*) Por. str. 453 i nast.

Teorię tę zastosowano do utleniań ustrojowych, dopatrując się w takich spalaniach działania induktorów samoutleniających się w tlenie atmosferycznym, z których właściwe czynniki zaczynowe przenoszą tlen na te ciała, które w komórkach mają ulec utlenieniu. Induktory samoutleniające nazwano „oksygenazami“, a czynnik zaczynowy, odszczepiający z nich tlen i przenoszący go z nadtlenków na akceptory właściwe, otrzymały nazwę „peroksydaz“. Teoria spalań ustrojowych, oparta na teorii samoutleniania się, rozwinęła się w koncepcję niezmiernie skomplikowaną, obciążoną zawilą terminologją, a oddalając się coraz bardziej od pogładowego wyłożenia faktów, rzucała niewiele światła na istotę i przebieg najważniejszych utleniań ustrojowych. Dziś można się obejść bez jej schematów. Tych, którzy zechcą się z nią zaznajomić, odsyłamy do artykułu, w którym główny autor tej teorii streścił swoje poglądy*).

*

W niektórych razach udało się oddzielić czynniki, wywołujące utlenienie określonych ciał organicznych, od komórek żywych, a nawet od wszelkich szczątków ukształtowanych komórki. Laseczniki octowe, utleniające w obecności tlenu alkohol etylowy na kwas octowy, działają także w stanie martwym, jako preparat zabity i osuszony metodą acetonową**); roztrąta miazga mięsna spala kwas mleczny, odwodorowuje kwas bursztynowy, zamieniając go w kwas fumarowy. Z wątroby, śledziony, nerki i leukocytów ssaków (z wyjątkiem człowieka) można wyciągnąć zaczyn, który utlenia kwas moczowy na alantoinę; nazwano go urykazą; inny zaczyn zamienia ksantynę w kwas moczowy (oksydaza ksantynowa).

Szczególnie zwrócono uwagę na niektóre czynniki, dobywane z tkanek roślinnych i zwierzęcych, a utleniające w obecności tlenu pewne ciała na przetwory zabarwione. Schönbein, który odkrył ozon i pierwszą stworzył teorię utleniania, zwrócił uwagę na takie zaczyny utleniające, zawarte w tkance grzybów; żółty przekrój hubka (*boletus luridas*) zabarwia się po nacięciu niebiesko, przekrój mleczaja (*lactarius*) fiołkowo, a serojeszki (*russula*) początkowo czerwono, potem czarno; sok buraków cukrowych czernieje na powietrzu; podobnie przekroje ziemniaków i owoców. Czynniki utleniające utleniają w tych wypadkach ciała barwnikorojne (chromogeny), zawarte w tkankach, dając ciała barwne. Czynniki utleniający i czynnik barworodny (chromogen) można jednak rozdzielić, można również poddać działaniu zaczynów utleniających chromogeny obce: tak np. zawiesinę żywicy gwajakowej, albo roztwór zawartego w tej żywicy kwasu gwajakonowego, który pod działaniem czynników utleniających przybierze mocną, piękną barwę niebieską. Wyciąg wodny z łupin ziemniaczanych, zadany tynkturą gwajakową, daje ciemno niebieski osad; podobnie działa sok łuskiewnika (*lathraea squamaria*).

Weźmy pod uwagę odczyn gwajakowy w tkance roślinnej, jak go opisał Raciborski dla pędów trzciny cukrowej. Skrawki trzciny barwią się w nastoju gwajakowym intensywnie niebiesko, ale czynnik utleniający, który można wycisnąć z sokiem, jest w roślinie umiejscowiony w komórkach miąższowych, brak go w naczyniach. Ogrzanie do 60° niszczy zdolność utleniania gwajaku tlenem powietrznym.

Obok wymienionych czynników utleniających istnieją w trzcinie cukrowej inne, zlokalizowane właśnie w ścianach układu naczyniowego rośliny, a utleniające gwajak tylko w obecności wody utlenionej i jej kosztem. Jeśli zniszczyć przez ogrzanie do 60° wymienione czynniki, utleniające tlenem powietrznym, wtedy można wykazać w leptomie obecność tych czynników, które po dodaniu gwajaku i wody utlenionej wywołują mocne zabarwienie niebieskie; czynniki te dadzą się również wyciągnąć i strącić alkoholem; jest to t. zw. leptomina Raciborskiego.

Wynika stąd rozróżnienie czynników zaczynowych takich, które na ciało niesamoutleniające się przenoszą tlen z tlenu powietrznego, od czynników takich, które pośredniczą w przenoszeniu tlenu z nadtlenków na ciała, które samoutlenieniu ulec nie mogą.

*) Bach w Oppenheimera, *Handbuch der Biochemie, Ergänzungsband*, str. 133—182 (1913).

**) Por. str. 501.

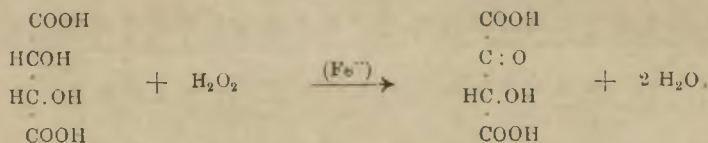
Mechanizm działania czynników drugiego rodzaju uzmysłowimy na przykładzie gwajaku, olejku terpentynowego i krwi. Terpentyna samoutlenia się, i stare próby olejku, które stały przez czas dłuższy w zetknięciu z powietrzem, zawierają sporo nadtlenków, pochodnych nienasyconych węglowodorów terpentynowych; gwajak sam nie błękitnieje ani na powietrzu, ani pod działaniem starej, nadutlenionej terpentyny. Jeśli jednak do mieszaniny nastoju gwajakowego i starej terpentyny dodać znikomo drobną ilość krwi, względnie barwnika krwi, który sam przez się na gwajak nie działa, wtedy nastąpi szybko mocne zniebieszczenie.

Wyobrażamy sobie podobnie, że układ utleniający, zawarty w komórkach mięsnych trzeiny cukrowej i sprawiający, że w komórkach tych niebieszczeje gwajak, składa się z dwóch czynników głównych:

Pierwszy, to ciało samoutleniające się, które daje nadtlenek organiczny, łatwo oddający w formie czynnej cały tlen związany. Ciało to, to właściwy czynnik, przyswajający tlen atmosferyczny; nazwano je „oksygenazą”. Oksygenazy działają podobnie jak platyna lub palad, tworzące z tlenem powietrznym nadtlenki, a te łatwo oddają całość tlenu związanego.

Drugi czynnik, to katalizator, który rozkłada nadtlenki tak, że tlen odszczepiony przenosi się na ciała organiczne. Takie czynniki nazwano „peroksydazami”. Peroksydazą jest w podanym powyżej przykładzie „leptomina” Raciborskiego; inne mocne roztwory peroksydazy można sporządzić z chrzanu: wyciąg taki nie działa na gwajak, ani nie rozkłada wody utlenionej, ale jeśli go dodać do mieszaniny wody utlenionej z gwajakiem, wtedy występuje żywe zniebieszczenie.

Podczas, gdy w działaniu utleniającem platyny i paladu łączy się działanie oksygenazy i peroksydazy, to w innych przypadkach katalizy nieograniczonej ujawnia się działanie peroksydazy samej. Przytoczmy jedną z t. zw. reakcyj Fentona: woda utleniona nie działa na kwas winny, jeśli brak właściwego katalizatora, a katalizatorem takim jest jon żelazawy Fe^{2+} . Jeśli dodać do mieszaniny kwasu winnego i wody utlenionej nieco winianu żelazawego, wtedy nastąpi żywa reakcja, a jeśli dobrze chłodzić, to powstanie kwas α -ketono- β -oksybursztynowy:



Inny przykład stanowi działanie barwnika krwi na układ: nadtlenek terpentynowy — kwas gwajakonowy.

Dla lepszego scharakteryzowania działania peroksydazowego zaznaczmy, że istnieją inne, nader rozpowszechnione w tkankach zwierzęcych i roślinnych czynniki zaczynowe, które rozkładają wodę utlenioną tak, że powstaje woda i nieczysty tlen atmosferyczny:



Takie zaczyny nazwano katalazami; znajdują się szczególnie obficie w osnówkach krwinek czerwonych i w tkance tłuszczowej. Podobnie jak katalaza działa czerń platynowa a szczególnie koloidowa zawiesina platynowa*).

*) Działanie katalazy można ładnie wykazać, jeśli do wody utlenionej dodać w probówce nieco krwi.

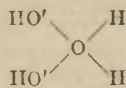
Otóż teoria utleniania ustrojowego, wypracowana przez Bacha, przyjmuje, że układy utleniające są złożone z oksygenaz czyli ciał samoutleniających się i zamieniających się w nietrwałe nadtlenki, oraz z peroksydaz, czyli czynników katalitycznych, przenoszących tlen z nadtlenków na ciała organiczne, ulegające w danym układzie utlenieniu. Weźmy pod uwagę np. sok wycisnięty ze świeżych ziemniaków: pod działaniem takiego soku niebieszczeje gwajak, albo czernieje tyrozyna. Z soku można wytrącić osad, który nie działa na tyrozynę w obecności tlenu, ale działa silnie, jeśli dodać wody utlenionej: osad zawiera zatem peroksydazę, a woda utleniona zastępuje jakies ciało, które w warunkach rodzimych powstaje z części składowej soku i z tlenu powietrznego. Jeśli umieścić sok ziemniaczany w atmosferze wodorowej i dodać kwasu gwajakonowego, to zaharwienie niebieskie nie wystąpi; pojawi się dopiero po doprowadzeniu tlenu; substancja utleniająca, którą można zastąpić przez gotowy nadtlenek wodorowy, powstaje zatem z tlenu powietrznego.

Utlenienie odbywa się — w myśl tej teorii — w sposób następujący: ciało, które samo nie utlenia się, ulega utlenieniu przez działanie peroksydazy, przenoszącej nań tlen z nadtlenków nietrwałych, utworzonych z tlenu atmosferycznego i „oksygenazy“: czyli ciała samoutleniającego się, a zawartego w układzie utleniającym. Oksygenaza i peroksydaza stanowią razem układ zaczynowy utleniający, czyli oksydazę. Jedne oksydazy utleniają ksantynę na kwas moczowy (oksydaza ksantynowa), inne znowu kwas moczowy na alantoinę; jedne kwas mlekowy, inne kwas bursztynowy; jedne tyrozynę, inne dwuoksyfenilalaninę; swoistość ta mogłaby polegać chyba tylko na swoistości peroksydaz, przenoszących tlen z nadtlenków na ciała właściwe.

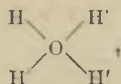
Tak przedstawia się w głównym zarysie teoria utleniania organicznego, teoria działania oksydaz, czyli zaczynów utleniających. Czy utlenianie komórkowe ma z tym schematem wiele wspólnego? Czy nadtlenki organiczne takie, jak nadtlenki terpenowe, pośredniczą istotnie w spalaniach ustrojowych? Czy utleniania, stanowiące główne procesy pędne życia komórkowego, przebiegają istotnie podobnie, jak te reakcje, które odbywają się w niektórych sokach i wydzielinach roślinnych, biorą udział w sprawach ochronnych powierzchni tkanki, a dają się doskonale objaśnić przez teorię Bacha? Studja eksperymentalne i obserwacje nad mechanizmem działania „oksydaz“, które uważano za właściwe czynniki utleniające życia komórkowego, wykazywano w rzeczywistości na reakcjach, które dając przetwory barwne, ujawniają utlenienie bardzo drobnych ilości, ale pod względem intensywności zużycia tlenu są o wiele niższe od potężnych spalań ustrojowych.

Nie udało się dotąd oddzielić wielu reakcyj od części nierozpuszczalnych struktury komórkowej, chociaż słusznie uważa się je za pierwszorzędne procesy pędne komórki: więc spalanie cukru, utlenianie aminokwasów, kwasów tłuszczowych; w takich razach trudno mówić o działaniu zaczynów; reakcje, które można skutecznie zapomocą wyciągów z tkanek, są po części, jak reakcje barwne, procesami takimi, którym w zespole chemicznym ustrojów przypada rola wątpliwej doniosłości, albo też rola zupełnie uboczna. Wreszcie można poruszyć poważne wątpliwości w sprawie, czy koncepcja, oparta na domniemanem podobieństwie spalań ustrojowych ze sprawami samoutleniania się i działaniem utleniającem nadtlenków jest trafną; czy istotnie pierwszym krokiem jest aktywowanie tlenu atmosferycznego, utworzeniem mocnego środka utleniającego, pod którego działaniem dopiero następują zmiany chemiczne ciał palnych w ustroju.

Teoria utlenień, wyluszczone powyżej, stworzyła szczególną hipotezę dla wytłumaczenia faktu, że utleniania są częstokroć sprzężone z redukcjami, uwodorowaniami, przyjmując w wodzie związki wody z jonami wodorotlenowymi:



oraz wodorowymi:

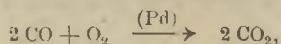


z których pierwszy jest wodzianem wody utlenionej, drugi wodą uwodowaną. Wodzian wody utlenionej działa ze współdziałaniem peroksydazy utleniająco, natomiast woda uwodowana ma przy współdziałaniu zuczynu „perhydridazy” działać uwodorowująco. Znaczyło to pokrótce, że wodór i wodorotlen wody miał się rozdzielać między dwa ciała, z których jedno uległo wskutek tego utlenieniu, drugie uwodorowaniu. Fakt, że w mleku świeżem, wątrobie i w. i. istnieje czynnik katalityczny, który powoduje międzycząsteczkową wymianę wodoru między aldehydami a błękitem metylenowym, i uwodorowanie błękitu na biel, wraz z odwodorowaniem aldehydu na kwas, tłumaczono w sposób tak złożony*).

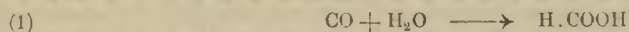
F. Nowe poglądy na procesy utleniania.

Badania H. Wielanda, ogłoszone w latach 1912 do 1914, zmieniły do głębi poglądy na utleniania ustrojowe i stworzyły podstawę, na której można zrozumieć jednolicie i bez sprzeczności utleniania i redukcje ustrojowe, oraz wymianę wodoru i wodorotlenu śródcząsteczkową i międzycząsteczkową.

Punktem wyjścia badań Wielanda było spostrzeżenie, że tlenek węglowy, który w obecności czerni paladowej i tlenu utlenia się na dwutlenek:



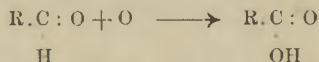
zamienia się także w nieobecności tlenu w kwas węglowy, jeśli nań działać wodą i większą ilością paladu. Nietrudno przyszło wytłumaczyć ten proces: składają się nań dwie znane reakcje, mianowicie utworzenie kwasu mrówczanego z tlenku węglowego i wody:



i rozkład kwasu mrówczanego na wodór i CO_2 :



Ponieważ wodór wiąże się z paladem, przeto można przez użycie większej ilości paladu przesunąć równowagę reakcyj powyższych tak dalece, ażeby zamienne uchwytne ilości CO w CO_2 . Wkrótce potem udało się Wielandowi wykazać, że również i inne utleniania są w istocie odwodorowaniem, połączonym niekiedy z przyłączeniem wody. Utlenienie alkoholów na aldehydy przez palad, albo przez inne katalizatory metaliczne, jest istotnie odwodorowaniem**); ale takie utlenienie aldehydu na kwas, formułowane powszechnie jako utlenienie właściwe:



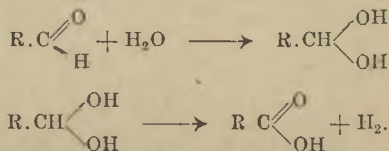
*) „Redukcja błękitu metylenowego jest pouczającą dlatego, że ten barwnik nie zawiera tlenu, a zatem atom tlenu, potrzebny na zamienienie aldehydu w kwas musi w jakiś sposób pochodzić z wody.” Tak stawia kwestję Bayliss w swojej znakomitej książce p. t. Principles of the general Physiology, 2. wyd. 1918, str. 587. Bayliss stoi w tej książce na gruncie teorii Bacha.

***) Jak zaznacza dawna nazwa „al-dehid“: i. e. *alkohol dehydrogenatus*.

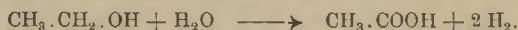
okazało się odwodorowaniem wodzianów aldehydowych. Wodzian chloralowy oddaje paladowi w roztworach bezwodnych i w nieobecności tlenu wodór, zamieniając się w kwas trójchlorooctowy:



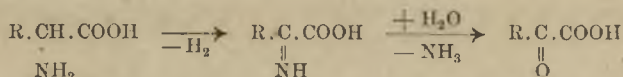
a analogicznie wypadnie wyobrażać sobie utlenienie aldehydów innych:



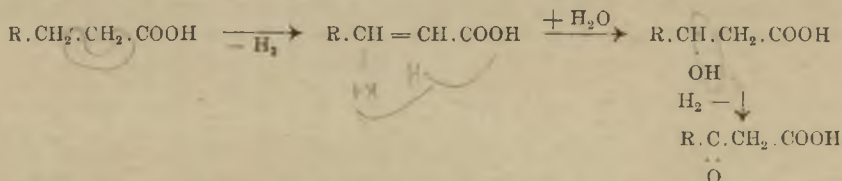
Wreszcie udało się Wielandowi wykazać, że w taki sposób działa nie tylko palad i platyna, lecz również i czynniki utleniające ustrojowe: zabite i utrwalone bakterje octowe zamieniają alkohol w kwas octowy nawet wtedy, jeżeli wykluczyć dostęp tlenu, jeśli tylko obecna jest woda:



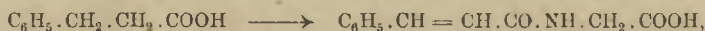
Łatwo wyobrazić sobie w sposób analogiczny wiele innych utlenień ustrojowych zwierzęcych. Utlenienie aminokwasów na ketonokwasy jest oczywiście złożone z odwodorowania i hidrolizy:



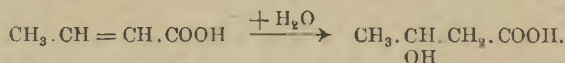
Utlenienie kwasów tłuszczowych w pozycji β wyobrażamy sobie nieinaczej: odwodorowanie zamieni kwas nasycony w nienasycony ($\alpha - \beta$), poczem przyłączy się woda, dając β -oksykwas; z tegoż powstanie przez odwodorowanie kwas β -ketonowy:



Wstąpienie tlenu w grupę metylenową β -kwasów tłuszczowych pojmujemy zatem jako przyłączenie wody do kwasu nienasyconego, powstającego pierwotnie; ten pogląd wyraziliśmy już poprzednio, nie uzasadniając go jednak szczegółowo, gdyż do niedawna opierał się jedynie na fakcie, że kwas fenilopropionowy przechodzi w ustroju psa w cynamoniloglikokol:

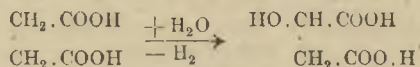


a kwas krotonowy daje w wątrobie izolowanej kwas β -oksymasłowy:



Badania nad działaniem utleniającem miazgi mięsnej na kwas bursztynowy doprowadziły niedawno do rozłożenia czynnika, zamieniającego kwas bursztynowy w jabłkowy, na dwa czynniki, z których jeden odwodorowuje, drugi przyłącza wodę do kwasu nienasyconego, fumarowego.

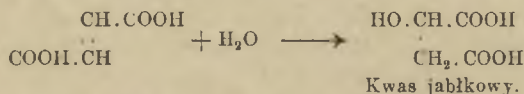
A mianowicie miazga mięsna, zadana bursztynianem i wstrząsana z tlenem, zamienia bursztynian w jablczan:



Jeśli jednak działać na bursztynian miazgą, którą starannie wymyło wodą, pozbawiając ją części rozpuszczalnych, i dodać ciała wiążącego wodór (błękitu metylenowego), wtedy kwas bursztynowy zamieni się w fumarowy:

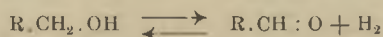


wyciąg, zawierający rozpuszczalne części mięśnia (lub innych tkanek), zawiera czynnik rozpuszczalny, dający się zniweczyć przez ogrzewanie do 54°, a zamieniający kwas fumarowy w jabłkowy:



Dodamy jeszcze, że układ odwodorowujący jest, jak wszelkie układy „utleniające“, niezmiernie czuły na jon cjanowy CN⁻, który niweczy (odwracalnie w niższych stężeniach, nieodwracalnie w wyższych) wszelkie utlenienia ustrojowe; natomiast zaczyna fumaraza, wprowadzający dopiero właściwie tlen w przetwory przemiany kwasu bursztynowego, jest zupełnie niewrażliwy na jady układów utleniających: na cjaniki i arseniny.

Oderwanie wodoru od węgla w związkach organicznych jest reakcją odwracalną, przebiegającą pod działaniem słabego powinowactwa; prowadzą zatem do równowagi chemicznej, w której współmierne stężenia ciał reagujących trwają w stosunku, określonym przez prawo działania mas. Katalizatory metaliczne, które w atmosferze bezwodorowej powodują odwodorowanie alkoholu na aldehyd lub keton, zamieniają w atmosferze wodorowej aldehydy i ketony w alkohole, wiązania nienasycone w nasycone. To też odszczepienie wodoru z alkoholu, aldehydu lub kwasu nasyconego odbędzie się w rozmiarach nikłych i reakcja, jak:



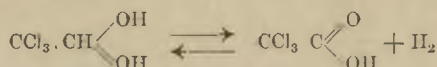
zatrzyma się w obecności najdoskonalszego katalizatora na stanie równowagi, w którym bierze udział znikomo mała ilość aldehydu i wodoru. Inaczej ma się rzecz, jeżeli odszczepiony wodór usuwać z równowagi chemicznej: np. przez spalanie go na wodę, albo zużycie na uwodornianie innej substancji organicznej, która odznacza się większym powinowactwem do wodoru, albo też jest obecna we większym stężeniu. Jeśli odszczepienie wodoru odbywa się w obecności tlenu i katalizatorów, przyspieszających utlenienie wodoru, wtedy odszczepienie wodoru sprężnie się ze spalaniem wodoru na wodę, a zatem z reakcją potężnie egzotermiczną:



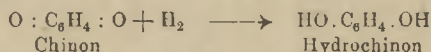
a jako że utlenienie wodoru przebiega w temperaturach zwykłych zupełnie, przeto pociąga za sobą również zupełne odwodornianie; reakcja odwracalna jest sprzężona z drugą, zupełną.

Na miejsce tlenu atmosferycznego może wstąpić jako akceptor wodoru każda substancja, która jako ciało nienasycone ma skłonność do przyłączenia wodoru: mówiąc innymi słowy, każde ciało utleniające. Wieland wykazał, że

odwodorowanie alkoholu, aldehydu, wodzianu chloralowego przebiega równie zupełnie w obecności tlenu powietrznego, jak i ciał utleniających, chinonu lub błękitu metylenowego. Reakcja:

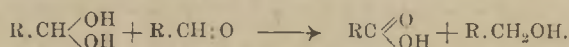


może być np. sprzężona z reakcją:



i przebiega wtedy zupełnie.

W taki sposób odwodorowanie (utlenienie) jednej substancji jest połączone z uwodrołowaniem drugiej, mamy wtedy wymianę wodoru między cząsteczkową. Specjalnym przypadkiem jest wymiana międzycząsteczkowa wodoru między dwiema cząsteczkami aldehydu, czyli t. zw. reakcja Canizzarowska; wodór odszczepiony z jednej cząsteczki aldehydu przyłącza się do cząsteczki drugiej tak, że powstaje cząsteczka alkoholu i cząsteczka kwasu.



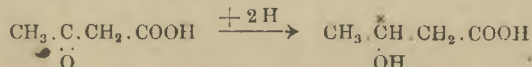
Właściwość czynników — zaczynów — utleniających polega widocznie na tem, że działają przyspieszająco na odszczepienie wodoru z ciał organicznych, a zarazem także na połączenie się wodoru z tlenem powietrznym albo z innymi ciałami, t. zw. utleniającymi. Mają zatem właściwości — w tym względzie — podobne, jak katalizatory metaliczne, platyna i palad, nikiel i miedź; ponadto jednak odznacza się swoistością, której brak tamtym katalizatorom.

Wystarczy nadmienić, że miazga mięsna posiada zdolność odwodorowywania kwasu bursztynowego na fumarowy:

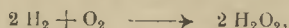


że jedynie komórki nabłonkowe skóry zawierają zaczyn, który utlenia dwuoksyfenilalaninę (*dope*), dając ciemny barwnik (pigment zwierzęcy); wskazać na swoistość czynników utleniających względem odmian ciał optycznie czynnych, aminokwasów i cukrów, o której była już mowa w innych rozdziałach, traktujących o tych grupach ciał*).

Swoistość zaczynów utleniających przypada prawdopodobnie na akt odszczepienia wodoru, a nie na połączenie wodoru z tlenem; może także i na łączenie wodoru z ciałami organicznymi; wynika to między innem stąd, że redukcje (uwodrołowania) dają ciała optycznie czynne; przytoczymy utworzenie kwasu β-oksymasłowego lewoskrętnego ze symetrycznego kwasu acetoctowego w wątrobie:



Spalanie wodoru odszczepionego na wodę odbywa się prawdopodobnie pod działaniem mechanizmu ogólnie rozpowszechnionego, właściwego wszelkim tlenowcom. Wyobrażamy sobie, że spalanie to odbywa się podobnie, jak spalanie wodoru w płomieniu, i że polega na poprzednim utworzeniu wody utlenionej:



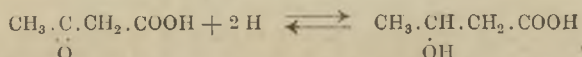
*) Por. w szczególności np. sprawę *bacterium xylinum* na str. 288—289.

która ulega działaniu wszędyobecnej w ustrojach katalazy, rozkładając się natychmiast na wodę i tlen:



W takim natychmiastowym rozkładzie wody utlenionej, gdziekolwiek powstanie, dopatrujemy się znaczenia katalazy: katalaza chroni składniki ustrojowe przed nieprawidłowymi utlenieniami, na które naraziłby je czynnik tak potężnie utleniający a nieswoisty, jakim jest woda utleniona: urządzenie przeprowadza spalanie tylko przez właściwe, swoiste zczyny odwodorowujące, oraz nieswoiste spalanie wodoru na wodę.

Czytelnik zauważył już niewątpliwie, że w świetle teorii Wielanda, utlenienie i odtlenienie, odwodorowanie i uwodorowanie, wymiana wodoru i wodorotlenku międzycząsteczkowa i śródcząsteczkowa przedstawia się jako proces, wywołany przez te same czynniki. Weźmy pod uwagę działanie tego czynnika na grupę karbonylową C:O: czynnik ustrojowy, działający podobnie, jak katalizator paladowy, odwodoruje wodzian aldehydowy na kwas, jeśli działa w obecności tlenu (mamy wtedy działanie t. zw. oksydazy aldehydowej), albo substancji utleniająco-odwodorowującej (np. błękitu metylenowego), jak w t. zw. odczynie Schardingera*). Uwodoruje grupę karbonylową, zamieniając ją w alkohol, jeśli współdziała z ciałem, energiczniej oddającym wodór; zależnie od warunków albo kwas β -oksymasłowy utleni się na acetoctowy (w wątrobie przepłukiwanej krwią utlenioną), albo acetoctowy zredukuje się na β -oksymasłowy (w miazdze wątrobowej):



Spowoduje wreszcie przemianę Canizzarowską, wymianę wodoru międzycząsteczkową, w której dwie grupy karbonylowe wzajemnie się uwodorowują i odwodorowują: i tę reakcję wywołuje miazga wątrobowa, jeśli działa na aldehyd w atmosferze beztlenowej i bezwodorowej. O doniosłym znaczeniu tej reakcji w procesie fermentacji alkoholowej była mowa wyżej.

*

Różnica pomiędzy utlenianiem właściwym a wymianą wodorową i wodorotlenową, „oddychaniem drobinowym”**) fermentacji, zacierza się w świetle poglądów, opartych na teorii Wielanda. Zarazem można tę różnicę ściślej określić. Jakie skutki ma sprzężenie procesów odwodorowania ze spalaniem wodoru w tlenie? Jaki wpływ ma takie sprzężenie na przebieg chemiczny i energetyczny procesów rozkładowych, stanowiących reakcje pędne ustrojów?

Sprzężenie odwodorowania ze spalaniem wodoru umożliwia przedewszystkiem zupełne utlenienie takich związków węglowodorotlenowych, które się w ustrojach przetwarzają; umożliwia spalanie ostateczne na dwutlenek węgla i wodę; zarazem wyzwolenie największej ilości energii, jaką przez przetworzenie tych ciał można otrzymać. Jako ostateczne przetwory powstają przytem obojętna woda, lotny i bardzo słabo kwasorodny dwutlenek węglowy, wreszcie amoniak, który szczególne urządzenia ustrojowe zamieniają w mocznik, ciało obojętne, rozpuszczalne i łatwo dyfundujące, zdadne do wydalenia, a nieszkodliwe dla komórek.

*) Jeśli do mleka świeżego dodać aldehydu mrówczanego i błękitu metylenowego, to nastąpi odbarwienie błękitu i utlenienie aldehydu na kwas mrówczany. Sam aldehyd nie odbarwia błękitu, mleko ani nie utlenia aldehydu samego, ani nie odbarwia samo błękitu.

**) Określenie to pochodzi od Emila Godlewskiego starszego, którego prace nad procesami beztlenowymi w życiu rośliny wyższej stworzyły podstawy pojęć o sprawach beztlenowych, które biorą udział w zespole chemicznych ustrojów tlenowych.

Inaczej ma się rzecz w reakcjach pędnych beztlenowych, w których wodór odszczepiony z ciała przetworzonego albo uchodzi w stanie wolnym (np. w fermentacji masłowej) albo też przenosi się na inne ciało organiczne tak, że reakcja w sumie ma charakter egzotermiczny, w każdym razie jednak zmniejszy się energia wolna układu*). Przemiana chemiczna nie sięga wtedy tak głęboko, jak przy spaleniach, stosunkowo małe liczby atomów wodorowych ulegają odszczepieniu, względnie wymianie na części składowe wody, ilość energii wyzwolonej jest znikomo mała w porównaniu z temi ilościami, które uwalnia odwodorowanie zupełne, połączone ze spalaniem wodoru. Powstają przytem przetwory o charakterze kwaśnym lub zasadowym, w nielicznych wypadkach obojętne chemicznie, ale i wtedy bynajmniej nie obojętne dla tych ustrojów, które je wyrabiają**).

Porównajmy rozkład cukru gronowego przez drobnoustroje beztlenowe, które sprawiają fermentację mlekową i masłową, ze spalaniem cukru w ustroju zwierzęcym. W fermentacjach wymienionych powstają kwasy, które wstrzymują dalszy przebieg fermentacji, skoro w pewnem stężeniu nagromadzą się w środowisku; w ustroju zwierzęcym cukier spali się na wodę i dwutlenek węgla, które bez szkody ujdą na zewnątrz; to samo odnosi się do przemiany cukrowej pleśniotlenowców. Fermentacje są zatem zależne od czynnika dodatkowego, od zubożenia przetworów reakcji przez zasadę, a przemiany tlenowe są niezależne od tego czynnika. Porównajmy efekt energetyczny: fermentacja mleczna cząsteczki gramowej (180 g)-cukru gronowego daje 15 Kal., fermentacja masłowa 14 Kal.; spalanie zupełne 677 Kal.; przemiany beztlenowe wyzwalają zatem zaledwie po kilka odsetek tej ilości energii, którą uwalnia utlenienie. Bilans fermentacji alkoholowej, która dając przetwór obojętny, przedstawia doskonałą formę przemiany materji, jest pod względem energetycznym podobnie marny.

Stąd ustroje, których życie jest oparte na przemianie pędnej beztlenowej, są zależne od obfitości materji organicznej odżywczej, którą źle wyzyskują; od środowiska wodnego lub zawierającego obfitość węglanów ziem alkalicznych dla rozcieńczenia albo zubożenia przetworów kwaśnych; są to naogół ustroje saprofityczne albo pasorzytnicze, formy niskie albo — jak glisty pasorzytnicze — cofnięte w rozwoju. Niezależne od obecności tlenu, w niektórych swoich odmianach nieznośne nawet tlenu, opanowują we względnie bardzo małej liczbie postaci i to postaci najniższych te środowiska, gdzie obfitość materji organicznej umożliwia ich życie a brak dostępu tlenu wstrzymuje życie tlenowców; żyją niekiedy pod ochroną tlenowców, wyczerpujących tlen w mule wód, w butwiejących masach roślinnych i zwierzęcych, w przewodach trawiennych zwierząt, niekiedy także i w tkankach zwierząt wyższych. Natomiast świat organiczny, który bogactwem swych form wypełnił wody i pokrył powierzchnię ziemi, świat bujnej vegetacji roślin wyższych, wielkich, szybkich i silnych zwierząt, ciepłokrwistych w najwyższych swych formach, świat ustrojów zależnych jaknajściślej od tlenu, ale uniezależnionych w wysokim stopniu od wielu własności środowiska; ten świat opiera się na reakcjach pędnych, których cechą podstawową jest sprzężenie odwodorowania ze spalaniem wodoru w tlenie powietrznym.

G. Zaczyny utleniające.

Następująca tablica daje przegląd i pobieżną charakterystykę zaczynów utleniających: podajemy jednak tylko takie czynniki zaczynowe, które dały się izolować podobnie, jak inne zaczyny rozpuszczalne.

*) Por. str. 70.

**) Nieliczne wyjątki stanowi np. fermentacja metanowa kwasu octowego lub wodorowa kwasu mrówczanego, gdzie powstają przetwory lotne i obojętne.

I. Fenolazy czyli oksydazy fenolowe.

Charakterystyka działania.

Utleniają fenole, zwłaszcza wielowartościowe, dając ciała przeważnie zabarwione i często nierozpuszczalne. Składają się z części, tworzącej nadtlenek, i z peroksydazy fenolowej, swoistej. Działaniu ich ulegają: fenol, kresole, naftol; hydrochinon i pyrogalol; tymol, eugenol, wanilin; powstają przytem dwufenole, które przez dalsze utlenienie dają ewentualnie ciała barwne. α -Naftol z dwuaminą parafenilową daje pod działaniem fenolaz indofenol, mocny, niebieski barwnik. Wykazujemy fenolazy przez działanie ich na hydrochinon albo pyrogalol, przez niebieszczenie nastroju gwajakowego, wreszcie przez tworzenie indofenolu z α -naftolu i dwuaminy para-fenilowej.

Ustrój i tkanki, w których zaczyn się znajduje.

a) W świecie roślinnym:

Fenolazy zupełne:

Sok sumaku (por. str. 540). Kapusta; ziemniaki; sok winny; owoce; buraki cukrowe; liście tytoniowe; różne soki mleczowe. Bardzo liczne grzyby.

Peroksydazy fenolowe:

Chrzan; lepton różnych roślin.

b) W świecie zwierzęcym:

W leukocytach, lecz nie w limfocytach.

Szpiku; śledzionie; wątrobie; nerce; mięśniu; jądrach; nabłonkach; w jądrach komórkowych tylko peroksydaza, nie oksydaza fenolowa zupełna.

Ślina i płyn mózgowo-rdzeniowy; w innych wydzielinach brak.

II. Tyrozynazy czyli oksydazy tyrozynowe.

Charakterystyka działania.

Zaczyn utleniający, zamieniający tyrozynę i jej peptydy, oraz ciała pokrewne tyrozynie na ciemne, czerwone, brunatne, czarne substancje; działaniu tego zaczynu ulegają: p-oksyaminy fenilowe; kwasy: para-oksybędźwinowy, feniloctowy, propionowy; p-krezol; fenol; tyrozyna; glicylo-tyrozyna; adrenalina.

Są to zaczyny utleniające, pokrewne z oksydazami fenolowymi, lecz różne od nich; nie działają np. na pyrogalol, ani na gwajak.

Ustroje i tkanki, w których zaczyn się znajduje.

Tyrozynazy roślinne: Główne: w grzybach: szczególnie w serojeszkach (*russula*) i bedłkach (*agaricus*). W otrębach (gdzie brak fenolaz).

Tyrozynazy zwierzęce: W hemolimfie owadów błonkoskrzydłych, czerniejącej na powietrzu; także u tegopokrywych. U głownogów (sejpi).

W nabłonku skóry ludzkiej.

III. Oksydaza dwuoksyfeniloalaninowa czyli dopa-oksydaza.

Utlenia dwuoksyfeniloalaninę*), dając ciemny barwnik skóry i włosów ludzkich: oksydaza ściśle swoista.

IV. Oksydazy purynowe.

Charakterystyka działania.

a) Oksydaza ksantynowa utlenia ksantynę na kwas moczowy, a hipoksantynę na ksantynę.

b) Urykaza:
Utlenia kwas moczowy na alantoinę.

Ustroje i tkanki, w których zaczyn się znajduje.

Śledziona; wątroba; mięśnie.

Naogół w wątrobie, śledzionie, nerkach u ssaków; brak zupełnie w tkankach człowieka.

*) Por. str. 205.

V. Katalazy.

Rozkładają wodę utlenioną na wodę:



i tlen. Działa najmocniej przy oddziaływaniu obojętnem (H^+) = 10^{-7} .

Tkanki tłuszczowe i tłuszcze wydzielane; np. śmietana; wątroba, trzustka, śledziona, mięśnie, mózg; płuca; jądra: najczęściej zawiera wątrobą; krwinki czerwone, w tych głównie osnówka.

W roślinach: grzyby, pleśnie, niektóre bakterje; w wyższych roślinach bardzo rozpowszechnione.

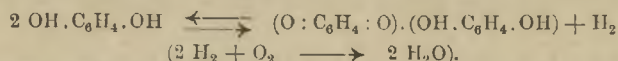
Istota czynników utleniających.

„Es ist gerade sehr wahrscheinlich, daß die unorganischen Elemente im komplexen Eiweißmolekül, namentlich das Eisen eine wesentliche Rolle bei den fermentativen Vorgängen (bei den Enzymwirkungen) hat.“

Marceli Nencki.

Istota chemiczna czynników utleniających jest równie niejasna, jak istota czynników wogóle; a jednak zaznacza się u nich pewien rys chemiczny, który okaże się może istotą czynników utleniających.

Sok tonkińskiego sumaku (*Rhus vernicifera*) wypływa z drzewa jako płyn jasno żółty, który w zetknięciu z tlenem powietrza zamienia się w znany lak japoński, piękny, trwały, czarny. Substancją, która przytem ulega utlenieniu, jest pochodna pyrokatechinowa, nierozpuszczalna, emulzjonowana w soku mlecznym, nazwano ją hydro-uruszolem; przez rozpuszczenie w alkoholu można ten fenol izolować, strącając zarazem masę gumową, zawierającą czynnik czynny utleniający. Jeśli część fenolową soku, rozpuszczalną w alkoholu, zmieszać z wodą, to powstaje trwała, biała emulsja; jeśli dodać nieco strąconej masy, zawierającej czynnik utleniający, to w obecności tlenu emulsja rychło czernieje. Jeśli masę strąconą zagotować uprzednio, to nie wywiera wpływu na białą emulsję. Mamy zatem do czynienia z fermentem; ferment ten nazwano lakazą; jest to czynnik, działający ogólniej na związki fenolowe, zaliczany przeto do oksydaz fenolowych czyli fenolaz. Lakaza Bertranda utlenia zapomocą tlenu powietrznego głównie takie fenole wielowartościowe, w których wodorotleny pozostają względem siebie w pozejach orto lub para. Inne preparaty, zawierające oksydazy fenolowe i działające podobnie jak „lakaza“, otrzymano z licznych roślin: z kapusty i ziemniaków, z soku winnego i jabłczanego, z lucerny (*medicago sativa*) i wielu innych. Takie oksydazy fenolowe powodują brunatnienie skrawków owocowych i soków, działając na związki fenolowe, może depsydy i garbniki, może też na związki tyrozynowe. Jeśli dodać lakazy do roztworu wodnego hydrochinonu i wstrząsać z powietrzem, wtedy płyn zużywa tlen i powstaje chinon, który wydziela się w postaci swego ciemnozielonego związku z hydrochinonem, jako nierozpuszczalny chinhydron:



W podobnych warunkach daje pirogalol czerwoną, nierozpuszczalną purpurogalinę; z intensywności zużycia tlenu lub powstawania przetworu utlenionego można wnioskować o obecności i działaniu danej oksydazy fenolowej.

Bertrand zauważył, że czynnik utleniający sok lakowy zawiera wiele manganu. Ponieważ sole manganowe działają same przez się jako energiczne katalazy.

lizatory utleniające*), przeto Bertrand przypisał im znaczenie czynnika współdziałającego w oksydazie fenolowej. Inne preparaty oksydaz fenolowych (np. z lucerny**) nie zawierają manganu, albo zawierają go bardzo niewiele. Na takich preparatach łatwo wykazać współdziałanie związków organicznych z manganem. Jeśli do tego samego roztworu hydrochinonu dodano raz preparatu „lakazy“ lucernowej samej, drugi raz soli manganowej, wreszcie soli manganowej z „lakazą“, to w jednakowym czasie nastąpiło zużycie:

Pod działaniem:	lakazy	manganu	lakazy + manganu
cm ³ tlenu:	0·2	0·3	6·3

Mysł Bertranda, że w czynnikach utleniających ustrojowych działają metale ciężkie o zmiennej wartościowości, zawarte w tych czynnikach jako szczególne związki organiczne, rozwinięto w licznych pracach. Okazało się wprawdzie, że mangan nie jest bynajmniej niezbędnym składnikiem czynników utleniających, natomiast stwierdzono, że podobną, ale niewątpliwie ogólniejszą i donioślejszą funkcję posiada żelazo. Do sprawy żelaza powrócimy jeszcze; na razie nadmienimy, że najstarszemu oczyszczonemu preparatu peroksydazy, otrzymanemu przez Willstaettera z chrzanzu (*armoracia*), zawierały (obok wapnia) żelazo.

Próbowano z powodzeniem otrzymać preparaty sztuczne, o własnościach podobnych, jak „zaczyny utleniające“ rodzime, a sporządzone z organicznych soli żelazowych lub manganowych i roztworów koloidowych, chroniących wodorotlenki lub sole zasadowe tych metalów. Tak np. sporządził Dony-Herault „sztuczna lakazę“ z mrowczanu manganowego i gumy arabskiej; z soli manganowych i białka otrzymano preparat czynny, który posiadał ponadto — podobnie jak lakaza rodzima — własność nieodporności na temperaturę, w której ścina się użyte białko. Stwierdzono, że kolo dowa zawiesina żelazocjanu żelazowego katalizuje utlenianie fenolów przez wodę utlenioną podobnie, jak lakaza rodzima, i że ten katalizator jest nawet o tyle swoistym, że nie wpływa na utlenienie jodowodoru przez wodę utlenioną, katalizowaną energicznie przez inne sole żelaza.

Zdaje się, że szczególnie czynną — jako katalizator utleniający — formą metalów ciężkich, o zmiennej wartościowości, są złożone sole zasadowe. Stwierdzono, że sole manganowe utleniają hydrochinon tlenem powietrznym tem intensywniej, im bardziej ulegają (w roztworze wodnym) hidrolizie, im więcej zawierają soli zasadowej. Obecność koloidu, czyli substancji dającej roztwór koloidowy trwałe, utrwała takie sole zasadowe w postaci zawiesiny koloidowej ochronionej; taki stan skupienia jest, zdaje się, szczególnie zdalny dla spraw katalizy utleniającej. Stąd pogląd, że w działaniu układów utleniających przypada udział podstawowy jonom zasadowym koloidowym żelaza, manganu lub innego metalu ciężkiego zmiennowartościowego, utrwalonym przez koloid organiczny.

Znaczenie żelaza w działaniu czynników, utleniających w sokach, wydzielinach roślinnych oraz w innych płynach pozapłazmatycznych, w których przemiana odbywa się na drobną miarę, może mieć znaczenie uboczne — jako czynnik fizjologiczny. — jak takie utleniania wogóle. Że jednak żelazo odgrywa przednią rolę w przemianie komórkowej, szczególnie w sprawach utleniania, na to podano w ostatnich latach poważne argumenta.

*) Tak np. stosuje się sole manganowe zdawna jako katalizator, który przyspiesza utlenianie się — schnięcie — oleju lnianego; przytoczono już (str. 456) katalityczne utlenienie aldehydu octowego przez octan manganowy i tlen powietrzny.

**) Według H. Eulera i Bolina preparatu oksydazy fenolowej z lucerny jest mieszaniną soli wapniowych kwasów organicznych (cytrynowego, jabłczanego, mezoksalowego) i o tyle zasadniczo różną od oksydazy z soku sumakowego, że nie jest, jak zaczyny właściwe, układem cieplonietrwałym.

O. Warburg stwierdził w badaniach nad spalaniem w jajach jeźowców, że w materiale jaj niezapłodnionych i zcytolizowanych odbywają się utleniania, które pod względem intensywności odpowiadają utlenianiu się ciał lipinowych, zawartych w tej materji, a odbywającemu się pod wpływem żelaza tamże zawartego. Dodanie żelaza (jako soli żelazowych) zwiększa szybkość zużycia tlenu. Szybkość utleniania w jajach niezapłodnionych nie różni się znacznie od szybkości zużywania tlenu w materiale jaj zabitych; w jajach zapłodnionych natomiast jest kilkakrotnie większa.

Można jednak poważnie wątpić, czy przemiana w jaju żywym zapłodnionem jest jakościowo podobną do przemiany w materiale jaja zniszczonego, aczkolwiek jest ilościowo do niej zbliżoną: w jaju nietkniętym odbywają się spalania, połączone z odszczepieniem dwutlenku węglowego, w materiale jaj zcytolizowanych — podobno jak w preparatach lecytyny, — tylko utlenianie się kwasów nienasyconych, jak linolowego, zamieniających się w oksykwasy. Nie przywiązując do tego argumentu wielkiego znaczenia, kładziemy wielki nacisk na drugi:*) Warburg stwierdził bowiem ponadto, że ilość cjanu potasowego, potrzebna, ażeby wstrzymać utlenianie w jajkach jeźowców, odpowiada ilości, potrzebnej na to, ażeby związać się z zawartem w jajach żelazem i zamienić je w złożone jony żelazo-cjanowe, względnie żelazocjanowe. I ten fakt przemawia za szczególnym udziałem żelaza, jako katalizatora, w sprawach utleniania komórkowego.

Ale nie tylko na tym czynniku polega sprawność urządzeń, które przeprowadzają spalania ustrojowe: sam katalizator metaliczny ani nie działa dość energicznie w takich temperaturach, w jakich żyją ustroje, ani nie jest swoistym. Na przebieg spalań ustrojowych wpływa ponadto struktura komórkowa, działając zarazem i jako powierzchnia**, i jako struktura, w której poszczególne miejsca różne posiadają funkcje, gdzie mocą tych niewyjaśnionych sił, które określamy jako wydzielnicze, odbywa się przesuwanie, rozdzielanie, łączenie i rozmieszczanie ciał przerabianych i przerabiających. Katalizatory metaliczne są w tym zespole nader ważnemi narzędziami, ale tylko narzędziami: stosunek ich funkcji do sprawy zespołu chemiczno-strukturalnego komórki przyrównamy do funkcji np. dłuta lub noża w złożonej obrabiarce, kierowanej wprawną ręką i wolą.

Wpływ struktury komórkowej i jej części na utleniania wynika z wielu doświadczeń, zasadniczo podobnych do tych, które objaśniły stosunek fermentacji zymazowej do fermentacji przez komórki drożdżowe żywe i martwe***).

Doświadczenia, które zawdzięczamy głównie O. Warburgowi, badały zależność natężenia spalań, o szczególności zużycia tlenu, od wpływu czynników chemicznych, działających odwracalnie†) na objawy życia i natężenie przemiany materji, i od czynników, wpływających w różnym stopniu na strukturę komórkową. Jako materiał służyły głównie luźne komórki, bądźto żyjące samodzielnie, bądźże tkanki przeżywające: jaja jeźowców zapłodnione; krwinki ptasie, które są komórkami właściwemi i jądrzastemi, i posiadają własną przemianę materji i oddychania; wreszcie drobnoustroje.

*) Por. str. 504—505.

***) Na podstawie założenia, że struktura żywa w obrębie komórki składa się z komóreczek kostkowatych o krawędzi 1 μ , oblicza się powierzchnie struktury wewnętrznej, 1 cm^3 tkanki na 6 m^2 ; przyjmując — z większą słusznością — submikronowe wymiary tych komóreczek, musimy liczyć się z powierzchnią wewnętrzną, wynoszącą kilkadziesiąt do kilkuset m^2 na 1 cm^3 masy komórkowej. Jeśli przyjąć wartość 100 m^2 , to na komórkę wątrobową wypada powierzchnia wewnętrzna około 8 cm^2 .

***) Por. str. 500—505.

†) Por. str. 28.

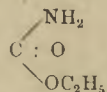
Jeśli zamrozić gęstą zawiesinę krwinek ptasich i potem szybko odtajać, to następuje zupełna hemoliza, rozerwanie osłonek krwinek przez przerastające igły lodowe. Zniszczone w ten sposób komórki zużywają tlen podobnie intensywnie, jak komórki nietknięte. Jeśli poddać zhemolizowaną masę komórkową działaniu wirówki, wtedy oddzielią się od masy płynnej części stałe, właściwy szkielet struktury komórkowej; jeśli porównać zużywanie tlenu przez masę stałą i płynną, to okazuje się, że cała zdolność do wymiany gazowej — a zatem przemiany oddechowej — jest związana ze stałymi częściami komórki. Można jednak zniszczyć tę zdolność doszczętnie, poddając komórki bardzo dokładnemu, mechanicznemu rozdrobnieniu: zużycie tlenu spada wtedy do zera. Z tych doświadczeń wynika, że przemiana, której istotą jest utlenianie — (względnie, jak sprawę przedstawiliśmy, odwodorowanie i spalanie wodoru) — jest związana ze strukturą komórkową, którą można zniszczyć mechanicznie a z nią jej przemianę materji.

Jeśli w podobny sposób zniszczyć strukturę jaja jeżowcowego, to przemiana — ściślej mówiąc, zużywanie tlenu — opadnie do takiej wartości, która odpowiada utlenianiu się lipin (lecytyny) pod działaniem katalizatorów żelazowych.

Z tkanki wątrobowej można przez rozmiżdżenie (roztluczenie tłuczkiem drewnianym) i stopniowe precedzenie oraz wirowanie miazgi otrzymać zawiesinę złożoną z bardzo drobnych ziarenek, niewątpliwie gotowych w komórkach wątrobowych; taka zawiesina zużywa w jednostce czasu $\frac{1}{5}$ tej ilości tlenu, którą zużyłaby podobna ilość wątroby nierozdrobnionej, z której otrzymano rzeczoną zawiesinę. Ziarenka można odsączyć na sączku Berkefelda*), płyn przesączony zużywa tylko $\frac{1}{25}$ tej ilości tlenu, którą oddycha tkanka nienaruszona. I tutaj okazuje się, że przemiana jest związana z częściami strukturalnymi komórki, a że zaczyni utleniające rozpuszczalne odgrywają — pod względem ilościowym — rolę podrzędną.

Udział czynników czysto chemicznych — katalizatorów metalicznych — i czynników strukturalnych w utlenianiu komórkowym można rozróżnić także przez analizę wpływu różnych ciał na natężenie tego procesu. Weźmy przedewszystkiem pod uwagę działanie takich ciał, które określa się pospolicie jako narkotyki komórkowe. Ciała takie (należące do różnych klas związków organicznych — alkoholów, eterów, uretanów i w. i.) działają na wszelkie komórki, do których przenikają ze środowiska wewnętrznego, wstrzymując objawy życia; wstrzymują zatem czynność ośrodków nerwowych, przewodnictwo nerwów; pobudliwość mięśni; utlenianie w wątrobie; wzrost jaj zapłodnionych; za utrzymaniem tych objawów postępuje obniżenie przemiany materji, w szczególności zużywania tlenu. Działanie takich ciał jest odwracalne: jeżeli działać — np. na rozwijające się zarodki żabie — roztworem wodnym uretanu etylowego w takim właśnie stężeniu, ażeby rozwój wstrzymać, to po przeniesieniu zarodków zatrutych do wody czystej rozwój będzie znowu postępował normalnie. Otóż w stosunkach ilościowych stężeń narkotyków, wywołujących jednakowy skutek — np. najniższych stężeń, wywołujących wstrzymanie widocznej funkcji komórki, albo obniżenie zużycia tlenu do połowy — zachodzą nader ważne i ciekawe prawidłowości.

Przedewszystkiem, jeśli porównać działanie tego samego narkotyku na intensywność utleniania w różnych komórkach, to okazuje się, że jednakowe stężenia tego samego narkotyku wywierają na różne rodzaje komórek wpływ jednakowy. Uretan etylowy



obniża zużycie tlenu w jednakowym stopniu, jeśli działa na

	Krwinki ptasie	Prątki Miecznikowa	Wątrobę mysią	Rdzeń żabi
w stężeniu:	0.33	0.4	0.45	0.45

*) Sporządzonym z prasowanej ziemi okrzemkowej.

cząsteczek gramowych w litrze. Stąd wynika wielkie podobieństwo, jeżeli nie identyczność sposobu działania oraz punktu zaczepienia jadu we wszystkich uważanych komórkach. Jeśli porównać działanie na te same komórki różnych narkotyków, należących do jednego szeregu homologicznego, to okazuje się, że moc działania wzrasta potężnie z każdym posunięciem się wzwyż szeregu: wyższe homologony zatrzymują sprawy życiowe już w stężeniach cząsteczkowych o wiele mniejszych, niż człony niższe. Podamy — według Warburga — stężenia (cząsteczki gramowe, rozpuszczone w litrze roztworu wodnego) ciał, należących do kilku szeregów homologicznych, a obniżające do połowy*) zużycie tlenu w danych komórkach, względnie tkankach:

Krwinki gęsie.

Alkohol	metylowy	etylowy	propilowy	butylowy	izobutyłowy
Stężenie: Mol w litrze	5	1·6	0·8	0·15	0·15
Uretan	metylowy	etylowy	propilowy	izobutyłowy	fenilowy
Stężenie: Mol w litrze	1·3	0·33	0·13	0·043	0·003

Wątroba mysia.

Uretan	—	etylowy	propilowy	—	fenilowy
Mol w litrze	—	0·45	0·15	—	0·006

Układ nerwowy żaby.

Uretan	metylowy	etylowy	propilowy	izobutyłowy	fenilowy
Mol w litrze	1·3	0·45	0·13	0·06	0·006
Uretan	dwu-metylowy	metylo-propilowy	metylo-fenilowy	—	—
Mol w litrze	0·41	0·14	0·017	—	—

Tłumaczono powyższą prawidłowość przez dwie różne hipotezy. Pierwsze tłumaczenie — jest to osnowa słynnej teorii Overtona i H. H. Meyera — zwraca uwagę na rozpuszczalność narkotyków w ciałach lipidowych komórki: ponieważ w szeregach homologonów wzrasta znacznie rozpuszczalność w tłuszczach i lipidach, a ztraca się rozpuszczalność w wodzie, przeto homologony wyższe gromadzą się

* Ścisłej: o 30--70%.

w znacznie wyższym stopniu w lipidach struktury komórkowej, zmieniając przytem wybitniej te jej własności — między innymi przepuszczalność — które są miarodajne dla prawidłowego funkcjonowania komórki. Później zwrócono uwagę raczej na adsorbowanie się narkotyków w powierzchniach: przytoczymy to, co powiedziano o adsorpcji (Gibbsowskiej) związków homologicznych*) w powierzchniach płynnych; o adsorpcji — względnie asocjacji — na mocy sił chemicznych, uwydatniającem się między łańcuchami alkilowymi oraz między alkilami a węglem; w ostatnim przypadku tem mocniej, im dłuższy łańcuch alkilowy — bogatszy w atomy węgla — działa w danym związku adsorbowanym**). W przekonaniu, że te same siły chemiczne składają się na zwiększenie rozpuszczalności związków homologicznych w ciałach lipidowych i na ich adsorpcje w powierzchniach ciał stałych, w szczególności związków organicznych — nie będziemy dyskutowali nad temi teorjami; każda z nich prowadzi do wniosku, że narkotyki — zaadsorbowane czy rozpuszczone — muszą się nagromadzić w strukturze komórkowej: ten wniosek sprawdzono w zupełności eksperymentalnie. Pokryją tedy jej powierzchnię, zajmą i unieruchomią ugrupowania czynne w tej powierzchni, wyprą z niej te ciała, które ulegają przetworzeniu: skutkiem tego wyniknie wstrzymanie przemiany i funkcji, na przemianie tej oparte. Stąd jednakowe działanie rozmaitych narkotyków, należących do różnych klas związków organicznych; działanie zależne tylko od tego, w jakim stopniu narkotyk pokryje czynną powierzchnię wewnętrzną struktury komórkowej; działanie zatem proporcjonalne do współczynnika adsorpcji***) i do objętości cząsteczkowej†) narkotyku.

Zupełnie innym prawidłem podlega działanie jądów komórkowych swoistych, których przedstawicielem jest cjanowódór. I cjanowódór adsorbuje się w powierzchniach, podobnie silnie, jak uretan etylowy: działa jednak na wiele spraw życiowych — w szczególności na utleniania — w stężeniach tak niskich, że o działaniu przez zajęcie powierzchni struktury komórkowej nie może być mowy, tem bardziej, że objętość cząsteczkowa tego ciała jest bardzo mała. Działanie cjanowodoru jest zresztą elektrywnem: wpływa w tej samej tkance na jedną część przemiany, wstrzymując ją zupełnie, nie działa natomiast zupełnie na procesy inne: w mięśniu izolowanym zabim można przez zaurzenie w roztworze $\frac{1}{6000}$ normalnym cjanowodorem wstrzymać zupełnie utlenianie kwasu mlecznego i związany z niem wycyznek, natomiast przetwarzanie cukru na kwas mleczny i skurcze, związane z tą przemianą, trwają pod działaniem nawet znacznie wyższych stężeń cjanowodoru dopóty, dopóki nagromadzenie w tkance kwasu mlecznego nie zahamuje tych procesów beztlenowych. Narkotyki właściwe natomiast wstrzymują zarazem i czynność mięśniową i utleniania wycyznkowe.

Obecność cjanowodoru i cjanów działa prawdopodobnie, jak już wyżej uzasadniono, na katalizatory metaliczne, narzędzia czynników odwodorowujących i utleniających, zamieniając jon metalu wolny lub złożony — głównie żelazo — w jon żelazocjanowy lub żelazocjanowy. Atakując nie całą powierzchnię struktury komórkowej, lecz na mocy swoistego powinowactwa właśnie najważniejsze punkty czynne tej struktury, niszcząc niejako nie całą maszynę, lecz tylko jej ostrza, działają już w stężeniach bardzo niskich.

Doskonałym modelem, na którym można uzmysłowić wyłożony powyżej pogląd, jest spalanie ciał organicznych na węglu zwierzęcym, zawierającym nieco żelaza —

*) Por. str. 132.

**) Por. str. 369—371 oraz w domówieniach tej książki: O kwasach choleinowych.

***) Por. str. 132, równanie (1).

†) Objętość cząsteczkowa: Objętość cząsteczki gramowej danego ciała w stanie płynnym.

np. węgłu z krwi. Roztwory wodne kwasu szczawiowego, albo aminokwasów, wstrząsane z takim węglem i tlenem, spalają się zupełnie. Katalizator węglowy, więc ciało porowate o potężnie rozwiniętej powierzchni, adsorbujące energicznie związki organiczne i działające rozszaniem w swej powierzchni cząstkami katalizatora metalicznego, jest czuły na te same wpływy, które wstrzymują utleniania komórkowe. Spalanie cystyny na węglu w roztworze wodnym można zatrzymać przez alkohole, uretany i inne narkotyki, wedle ich współczynników adsorpcji oraz ich objętości cząsteczkowej; można je wstrzymać również przez działanie cjanowodoru. Ale narkotyki działają dopiero w takich stężeniach, które wypierają cystynę zaadsorbowaną z powierzchni węglowej; natomiast cjanowodor, który wypiera aminokwas zaadsorbowany dopiero wtedy, kiedy towarzyszy mu w roztworze o stężeniu normalnym, wstrzymuje utlenianie cystyny zupełnie już w rozcieńczeniu $\frac{1}{1000}$ normalnym.

Zwróćmy jeszcze uwagę na przytoczony powyżej fakt, że ferment rozpuszczalny, który biorąc udział w utlenianiu kwasu bursztynowego na jabłczany, przylącza wodę do powstałego pośrednio kwasu fumarowego, nie ulega zatruciu przez cjanowodor; w tej części procesu nie bierze zatem udziału katalizator metaliczny; przypiszemy temu katalizatorowi raczej sprawę odwodorowywania i spalania wodoru.

H. Energetyka spalań i fermentacji.

Na zakończenie rozdziału, traktującego o reakcjach pędnych ustrojów, podamy niektóre dane, odnoszące się do energetyki tych reakcji*). Ciepło spalania, czyli ilość energii, wyzwolonej w spaleniu danego związku organicznego z tlenem powietrznym na dwutlenek węglowy i wodę (ewentualnie także i azot i kwas siarkowy), wyraża się pospolicie w kalorjach czyli gram-stopniach.

Zestawimy w następujących tablicach ciepło chemiczne niektórych ważniejszych utlenień ustrojowych.

W tablicach następnych zestawiono przykłady typowe; wynikają z nich prawidłowości, które można tak samo wyprowadzić z szeregu przykładów, dowolnie zaczerpniętych z tablic termochemicznych**). Widzimy z tablicy str. 547 (kolumny IV), że ilości ciepła (energii), wyzwolone przez zużycie jednakowej ilości tlenu na „utlenienie“ ciała organicznego, są bardzo do siebie zbliżone, aczkolwiek ulegają utlenieniu ciała rozmaite i w rozmaitym stopniu. Jest to prawidłowość niezmiernie ważna. Już J. Liebig, ojciec chemii organicznej i fizjologicznej, wypowiedział twierdzenie, że części składowe żywności — np. tłuszcze i węglowodany — można — jako materiały pędne ustroju — zastępować wzajemnie w ilościach, pozostających w odwrotnym stosunku do ilości tlenu, potrzebnych na spalenie zupełne tych ciał. Ponieważ ściśle proporcjonalną do tej ilości tlenu jest — w myśl powyżej stwierdzonej prawidłowości — ilość ciepła wyzwolonego, przeto twierdzenie Liebiga zawiera już implicitnie zasadę zastępowania izodynamicznego części składowych pokarmu; zasada ta opiewa, że tłuszcze, białka i węglowodany zastępują się w pokarmie w stosunkach ilościowych, odwrotnie proporcjonalnych do ilości ciepła, którą wyzwala spalenie jednakowych ilości tych ciał: wyrażona przez Rubnera, panowała przez lat 35 w naszej nauce niemal bez sprzeciwu, a dopiero w latach ostatnich częściowo się zachwiała.

Poglądy na sprawy spalania, wyłożone w tej książce, przyjmują, że części składowe pożywienia, więc węglowodany proste, kwasy tłuszczowe, gliceryna, amino-

*) Por. str. 69—74 oraz np. Walker, Wstęp do chemii fizycznej (Warszawa 1919), str. 188—201. Por. także m. i. Sackur, Thermochemie u. Thermodynamik (Berlin 1912), str. 85—102

***) Tablice takie zawierają głównie dzieła następujące:

1. Landolt-Börnstein-Roth: Physikalisch-chemische Tabellen (1912), str. 907—948.

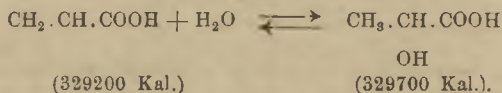
2. Chemiker-Kalender (1912), tom 2, str. 161—256.

I Rodzaj utlenienia	II Równanie reakcji	III Na cząsteczkę gramową ciała utlenionego wy- zwoli się gramstopni:	IV Na atom gramowy zuzyciego tlenu wyzwoli się gramstopni:
Glukoza \rightarrow $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	677200	56400
Kwas stearynowy \rightarrow $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2 + 26\text{O}_2 \rightarrow 18\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$	2714500	52100
Kwas masłowy \rightarrow $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	524700	52470
Kwas propionowy \rightarrow kwas mleczny	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	47400	47400
Kwas masłowy \rightarrow kwas krotonowy	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4 + \text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	46500	46500
Kwas burszynyowy \rightarrow kwas fumarowy	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + \text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	45800	45800
Benzol \rightarrow fenol	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	46800	46800
Kwas masłowy \rightarrow aceton	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	97400	48200
Kwas fenilopropionowy \downarrow Kwas będzwinowy + kwas octowy	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + 2\text{O}_2$ \downarrow $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$	104500	52000
Alanina \rightarrow CO_2 , moczynik H_2O	$2\text{CH}_3\text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH} + 7\text{O}_2$ \downarrow $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 5\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$	583700	41700

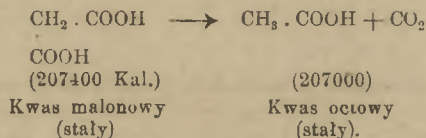
I Rodzaj reakcji	II Równanie reakcji	III Rozkład wedle II wywiąznie gramstopni	IV Rozkład gramcząstezki wywiąznie gramstopni
Glukoza → kwas masłowy	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_4H_6O_2 + 2CO_2 + 2H_2$	11000	11000
Glukoza → alkohol + CO_2	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$	28100	28100
Kwas bursztynowy → fumarowy + H_2	$C_4H_6O_4 \rightarrow C_4H_4O_4 + H_2$	— 32400	— 32400
Alkohol → aldehyd + H_2	$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CH:O + H_2$	— 22200	— 22200
Glukoza → kwas mleczny	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_3H_6O_3$	14300	14300
Kwas bedźwinowy + glikokol → kwas hipurowy	$C_6H_5 \cdot COOH + NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$	— 6700	— 6700
Estryfikacje kwasów organicznych	$R \cdot COOH + R_1OH \rightarrow R \cdot COOR_1 + H_2O$	— 2000	— 2000
Zmydlenie estrów	$R \cdot COOR_1 + H_2O \rightarrow R \cdot COOH + R_1OH$	+ 2000	+ 2000
Kwas octowy → metan + CO_2	$CH_3 \cdot COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	— 4100	— 4100
Octan wapniowy → metan + $CaCO_3$	$Ca(CH_3COO)_2 + H_2O \rightarrow 2CH_4 + CO_2 + CaCO_3$	+ 3000	+ 1500
Kwas winny + azotowy → CO_2 , H_2O , N_2 (denitryfikacja)	$C_4H_6O_6 + 2HNO_3 \rightarrow 4CO_2 + 4H_2O + N_2$	247000	247000
Kwas mlekowy + siarkowy → CO_2 , H_2O , H_2S (<i>Spirillum desulfuricans</i>)	$2C_3H_6O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + 3H_2S$	277000	138500
Zobojątnienie kwasów zdysocjowanych	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	13700	13700

I Przetworzenie 1 g	II Przeż utlenienie w tlenie atmosferycznym wedle równania:	III Wy- zwala gram- stopni	IV Przetworzenie wedle równania:	V Wy- zwala gram- stopni	VI Stosunek V III
1. a) Cukru gronowego b) " c) " d) " e) " f) "	$C_6H_{12}O_6 + CO_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$	3700	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_3H_6O_3$ $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$ $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_4H_8O_2 + 2 CO_2 + 2 H_2$ $C_6H_{12}O_6 \rightarrow$ alkohol butylowy $C_6H_{12}O_6 \rightarrow$ kwas octowy (rozkład beztlenowy)	80 156 61 210 190	2.16% 4.25% 1.65% 5.68% 5.26%
2. a) Alkoholu etylowego b) "	$C_2H_5OH + \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$ $C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$	7100 2500			
3. a) Kwasu octowego b) Octanu wapnio- wego	$CH_3COOH + 2 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$	3400	$Ca(CH_3COO)_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + 2 CH_4$	50	
4. a) Kwasu mlecznego b) Kwasu winnego	$C_3H_6O_3 + 3 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O$ $C_4H_6O_6 + 5 O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 3 H_2O$	3660 1870	$2 C_3H_6O_3 + 3 H_2SO_4 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O + 3 H_2S$ $C_4H_6O_6 + 2 HNO_2 \rightarrow 4 CO_2 + 4 H_2O + N_2$	1500 1650	41% 88%

kwasy, przechodzą przez cały szereg przemian chemicznych pomiędzy przemianą przygotowawczą (trawienną), a etapami ostatecznymi rozkładu. W poczet tych przemian wchodzi głównie (pomijamy syntezę przez ubezwodnienie i rozszczepienia hydrolityczne) **odwodorowanie**, sprzężone ze spalaniem wodoru w tlenie atmosferycznym, albo z egzotermicznym przyłączeniem go do innej substancji organicznej, wreszcie także (w rzadszych wypadkach) mineralnej. Z odwodorowaniem kombinuje się — obojętne pod względem termochemicznym — przyłączenie wody do ciała nasyconego i utworzenie przetworu nasyconego, utlenionego w stosunku do ciała pierwszego. Ciepło spalania np. kwasu mlecznego i akrylowego*) jest niemal jednakowe, reakcja



nie wywiązuje ani nie wiąże znaczniejszych ilości ciepła. Z ciał odwodorowanych lub utlenionych powstają przez odszczepienie dwutlenku węgla albo kwasu octowego właściwe przetwory rozkładu, ciała o szkielecie węglowym, skróconym w stosunku do ciał pierwszych. I ta reakcja jest pod względem termochemicznym względnie obojętną; tak np. w reakcji



wywiąże się tylko mała ilość ciepła, w innych analogicznych przemianach zwiąże się podobnie niewielka.

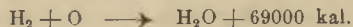
Odlączenie wodoru od węgla jest reakcją endotermiczną; wymienienie wodoru wśródcząsteczkowe lub międzycząsteczkowe może być tylko słabo egzotermiczne. To też reakcje, na które składa się wymienienie wodoru, przyłączenie wody, odszczepienie dwutlenku węglowego lub rozszczepienie łańcuchów węglowych: to wszystko procesy pędne o efekcie cieplnym bardzo słabym w porównaniu z temi, w których bierze udział przyłączenie tlenu atmosferycznego**). Tylko udział tlenu atmosferycznego, spalającego wodór, umożliwia głębokie wykorzystanie powinowactwa, tkwiącego w związkach organicznych. Ilość energii, wyzwolonej przez zużycie atomu gramowego tlenu na „utlenienie“ ciała organicznego (tabl. str. 547, kolumna IV), jest naogół znacznie większa, niż ilość energii, którą może wyzwolić sfermentowanie tak złożonej i dużej cząsteczki organicznej, jak glukoza. W tabelicy str. 549 zestawiono dla porównania ciepło chemiczne spalań i utlenień częściowych z jednej, a fermentacyj z drugiej strony; szczególnie pouczające jest zestawienie przemian glukozy.

Zwróciliśmy powyżej uwagę na to, że ciepło chemiczne utlenienia, sprowadzone do jednakowego zużycia tlenu, różni się dość nieznacznie, jakkolwiek różne uwzględnić utlenienia. Ciepło chemiczne, odpowiadające zużyciu atomu tlenu na „utlenienie“ ciała organicznego, jest — wedle pojęć tu wyłożonych — ciepłem spalania wodoru, pomniejszonym o ciepło oderwania wodoru, a pomniejszone, względnie powiększone

*) Obieram ten przykład, gdyż dla niego właśnie istnieją dane termochemiczne.

***) Jedynie fermentacje beztlenowe, w których akceptowanie wodoru odszczepionego są łatwo redukujące się, tlenki mineralne (kwas siarkowy, azotowy, tlenki żelazowe i t. p.) dają spalania zupełne i wartości energetyczne, dające się przyrównać do spalań przez tlen atmosferyczny. Por. tabl. str. 548, ur. 4 a) i b).

o drobne ilości ciepła, odpowiadające przyłączeniu wody, oderwaniu CO_2 i t. d. Główną pozycją dodatnią jest niewątpliwie spalanie wodoru na wodę; reakcja:



jest zatem główną reakcją pędną ustrojów. Wodór jest głównym paliwem komórkowym, a części składowe pożywienia, surowce pędne ustrojów, są w całej swej różnorodności ciałami wodororodnymi, swoistymi co do sposobu zużycia i zastosowania, lecz dające ten sam efekt ostateczny. To właśnie jest podstawą chemiczną i osnową zasady o izodynamji składników pożywienia.

Piśmiennictwo.

O fermentacjach: Oprócz przytoczonych na str. 496 dzieł Oppenheimera, Biedermanna i szczególnie Duclauxa, porównaj:

1. Kruse, Allgemeine Mikrobiologie, Lipsk 1910.

2. Fuhrmann, Vorlesungen über technische Mykologie, Jena 1913.

O fermentacji alkoholowej:

H. Euler i P. Lindner: Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung.

4. A. Harden, The alcoholic fermentation, 2. wyd. Londyn, 1914.

5. Prace C. Neuberga, ogłoszone w Ber. der Deutsch. Chem.-Ges., T. 46, str. 2225 (1913); Biochemische Zeitschrift, T. 89, str. 365 (1918); T. 92, str. 234 (1918). T. 96, str. 133, 158, 175 (1919).

O innych fermentacjach:

6. W. Pfeffer, Pflanzenphysiologie, 2 wyd. Lipsk 1897, tom I, str. 521—583.

7. F. Czapek, Biochemie der Pflanze, 2 wyd. (1914—1921), tomy 1—3.

Utleńnianie: Oprócz książek, podanych pod 6 i 7, oraz przytoczonego na str. 496 dzieła Oppenheimera porównać ze względu na dawniejsze teorie utleniania:

8. A. Bach, w Handbuch der Biochemie, wyd. przez Oppenheimera (Ergänzungsband), (1913), str. 133—182.

9. Prace Wielanda ogłoszone w Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft; tom 45, str. 484 (1912); tom 46, str. 3327 (1913); tom 47, str. 2085 (1914).

Porównaj także:

10. Th. Thunberg, Skandinavisches Archiv f. Physiologie, tom 40, str. 1—91 (1920).

11. Aleksander Nathansohn, w tygodniku p. t. „Die Naturwissenschaften“, tom VII (1919), str. 909.

12. O. Warburg, Ergebnisse der Physiologie, tom XIV (1914), str. 253—337.

13. O. Warburg, Der Mechanismus d. Zellatmung, w „Festschrift d. Kaiser Wilhelms-Gesellschaft zur Förderung d. Wissenschaften“ (1921), oraz Biochemische Zeitschrift, tom 119, str. 134 (1921).

DOMÓWIENIA.

Do str. 206.

W sprawie tryptofanu.

Tryptofan jest ściśle określonym aminokwasem, mianowicie kwasem β -indolo- α -aminopropionowym, izolowanym z przetworów hidrolizy białek, otrzymanym syntetycznie, dającym odczyn siólkowy z wodą bromową; dodanie tej substancji w stanie czystym do pokarmu białkowego albo aminokwasowego, nie dającego odczynów tryptofanowych, a prowadzącego do śmierci karmionego nim wyłącznie zwierzęcia, zamienia ten pokarm na wystarczający dla normalnego życia, wzrostu i rozwoju*).

Powtarzam to z naciskiem dlatego, żeby sprostować niejasności, wprowadzone w nasze piśmiennictwo w tej właśnie ważnej sprawie. St. Bądziński pisze mianowicie w r. 1916**):

„Brak rodnika tryptofanu w drobinach tych ciał białkowych (żelatyna, elastyna, zeina), które nie są w stanie zastąpić białka właściwego w pożywieniu, wskazuje, iż związek ten jest tą podstawową cegiełką, której przy budowie białka zabraknąć nie może.“

„Przez tryptofan rozumie się ogólnie związek, który daje barwny odczyn z bromem, tak zwany odczyn proteinochromu, i za taki uważa się ogólnie kwas indoloaminopropionowy. W barwiku wszakże, który strąca się bromem z produktów trawienia sokiem trzustkowym włóknika, znajdował Nencki stale siarkę, z czego wnosić można, że w mieszaninie kwasów aminowych, które dają odczyn tryptofanu, znajduje się jakiś dosyć złożony związek, zawierający siarkę i że nie tyle kwas indoloaminopropionowy, ile ten właśnie niepoznany jeszcze dotychczas związek, zawierający siarkę, z którego przy przemianie białka powstaje według St. Dąbrowskiego urochrom, a którego brak wśród produktów hydrolizy ciał białkowych kwasami mineralnymi, jest tą niezbędną cegiełką do budowy białka tkanek.“

Można podnieść poważne wątpliwości wobec toku rozumowania, zawartego w ostatnim zdaniu. Jeśli osad zabarwiony, strącony bromem z mieszaniny dwudziestu aminokwasów i kilkudziesięciu lub kilkuset peptydów, zawiera siarkę, to nie wynika stąd bynajmniej, że jedno i to samo ciało daje zabarwienie i zawiera siarkę; jeśli natomiast mieszanina ta zawiera kwas indoloaminopropionowy, który można z niej wyodrębnić w stanie czystym, a kwas ten daje z bromem odczyn taki sam, jaki występuje w tej mieszaninie, a którego brak, jeśli kwasu rzeczonyego w mieszaninie niema: wtedy słusznie przypisać należy odczyn tryptofanowy kwasowi indoloaminopropionowemu, a nie jakimś hipotetycznym ciałom. Jeśli przytoczony

*) Hopkins i Willcock (1906); Abderhalden i Frank (1916); Osborne i Mendel (1912).

**) Fizjologia człowieka, wydana przez redakcję Becka i Cybulskiego, t. 2, str. 471 (Warszawa 1916).

przez Bądzynskiego uczony przypuszcza, że urochrom, ciało bardzo niedokładnie zbadane, wcale niedostatecznie zdefiniowane, co do którego charakteru rodzimego i składu panują biegunowo przeciwne poglądy, powstaje właśnie z tego domniemanego związku siarkowego, któremu Bądzynski przypisuje odczyn tryptofanowy: to mamy tu do czynienia z hipotezą, za którą ani przeciw której na razie nic nie przemawia. Na czym jednak opiera się hipoteza, przyjmująca, że nieodzowną a egzogeniczną cegiełką „białka tkankowego“ jest właśnie to ciało hipotetyczne, którego hipotetyczna doniosłość fizjologiczna ma wynikać z przypuszczalnej przemiany w tak zwany urochrom, a że nie jest nią doskonale znany kwas β -indolo- α -aminopropionowy, którego rolę w tym właśnie względzie sprawdzono w nie-nagannych eksperymentach?

Do str. 257 - 260 i 215—216.

Zawartość poszczególnych aminokwasów w białkach.

Zastosowanie metody Dakina (por. str. 216) do analizy żelatyny (kleju)* wykazało, jak doniosły postęp stanowi ta metoda. Metoda Fischera dawała ze 100 g kleju 42 g aminokwasów, natomiast Dakin otrzymał przy zastosowaniu swojej metody ze 100 g kupnej żelatyny 91·31 g aminokwasów. Skład żelatyny (kleju) przedstawia się następująco:

	Według Dakina	Według danych dawniejszych		Według Dakina	Według danych dawniejszych
Glikokol	25·5	19·25	Feniloalanina	1·4	1·0
Alanina	8·7	3·0	Tyrozyna	0·01	0
Kwas aminomasłowy .	0	6·2—9·3	Prolina	9·5	7·7
Walina	0		Oksyprolina	14·1	6·4
Izoleucyna	0		Kwas asparaginowy .	3·4	0·6—1·2
Leucyna	7·1		Kwas glutaminowy . .	5·8	14—16·8
Seryna	0·4		0·4	Kwas oksyglutaminowy	0
Amoniak	0·4	0·43	Histydyna	0·9	0·4
Argiutina	8·2	9·3	Lizyna	5·9	5·6—6

*) Journ. of. biol. chem. T. 44, str. 499—529 (1920).

Nie ulega wątpliwości, że przerobienie innych białek zapomocą nowej metody wykaże skład, różniący się nawet znacznie od tych danych, które dotąd posiadamy. W każdym razie nowa metoda zbliża nas znacznie do analizy zupełnej białka i rozjaśnia wątpliwości, które dotyczyły aminokwasów, otrzymywanych z białka przez hydrolizę. (Por. str. 216.)

Do str. 267.

W sprawie przemiany tkankowej białka.

Przemiana białka endogenicznego, które wchodziło w skład komórek, tkanek i płynów ustroju przerabiającego, przebiega niewątpliwie dwoma głównymi szlakami; przemiana jednego z tych szlaków jest podobna do przemiany białka egzogenicznego, druga jest zupełnie odmienna; tę drugą uważamy za właściwą przemianę tkankową.

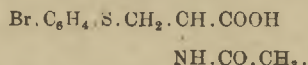
Człowiek dorosły zużywa dziennie około 30 g białka tkankowego, własnego, spalając, względnie przetwarzając około 20 g, których azot przechodzi do moczu; reszta ściera się ze skóry i błon śluzowych, przechodzi do wydzielin skórnych, wreszcie włosów i paznokci i t. p. Tę kwotę białkową, której azot przechodzi do moczu, uważa się za właściwą ratę zużycia chemicznego białka tkankowego: jest to rata stała, rozkładająca się zarówno w stanie głodu zwykłego, kiedy ustroj żyje z zapasów tłuszczowych, jak i w stanie głodu białkowego, jeżeli dostarczać ustrojowi obficie tylko cukru i tłuszczu.

Jeśli w warunkach chorobowych albo w pewnych zatruciach wzrosnie kwota zużycia białka endogenicznego, wtedy rozkład nadmierny ma charakter podobny, jak rozkład białka egzogenicznego; strawienie na aminokwasy przez zaczyny proteolityczne komórkowe (autoliza i heteroliza)*), wchłonięcie, rozkład i spalenie aminokwasów.

Rozkład białka, przedstawiający kwotę zużycia tkankowego, odbywa się natomiast w sposób odmienny; powstają z niego po części inne przetwory, aniżeli z białka egzogenicznego. Zdaje się, że niektóre cegiełki — aminokwasy — ulegają przekształceniu jeszcze w obrębie cząsteczek białkowych, i z nimi w obrębie struktury komórkowej; służą przez to w jakiś sposób celom zespołu chemicznego komórki, po części zaś zamieniają się w substancje użyteczne dla zespołu ustrojowego; po rozbiciu cząsteczki białkowej i wyłuszczeniu substancji użytecznej reszta aminokwasów może ulec przemianie o charakterze podobnym do egzogenicznej — np. przerobieniu na cukier i mocznik.

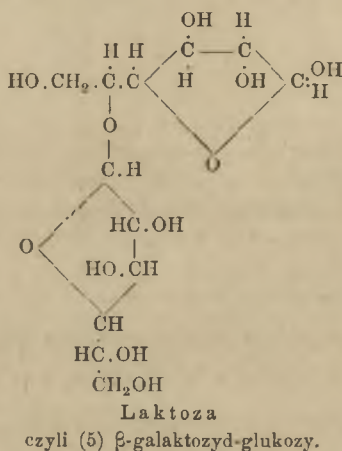
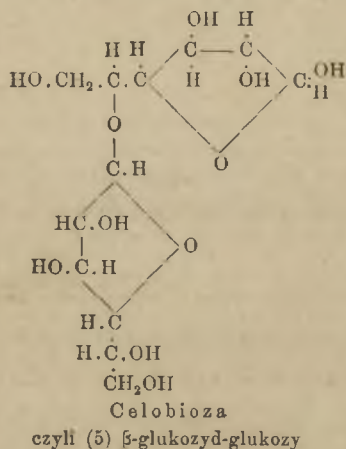
Odkąd wiadomo, że w niektórych ustrojach, m. i. ludzkim, zasady purynowe ulegają przemianie — np. adenina w hipoksantynę, a gwanina w ksantynę — jeżeli są związane z rybozą w nukleozydach, zaś nie ulegają podobnej przemianie, jeśli się znajdują w stanie wolnym: odtąd łatwo wyobrazić sobie, że w przemianie tkankowej mogą działać czynniki zaczynowe, zamieniające np. w kreatynę tylko takie cząsteczki argininy, które są związane w ściśle określony sposób w peptydach-białkach, zaś nieczynne wobec argininy wolnej, podlegającej znowu działaniu arginazy, która rozkłada ją na mocznik i ornitynę.

Przemiany cystyny w ustroju psa stanowią piękny przykład na odmienne zachowanie się aminokwasów w przemianie endogenicznej tkankowej, a przemianie egzogenicznej. Wiadomo, że jeśli podać psu bromobenzol, wtedy wydalają się w moczu t. zw. kwasy merkapturowe, pochodne acetylowanej cysteiny:



*) Por. str. 494—495

i celobiałem, ciałami, które mają się do nich tak, jak glukoza do glukozy*) wykazały, że zarówno laktoza, jak celobioza zawierają wiązanie γ -tlenkowe w swojej części redukującej, a zatem, że ta część cząsteczki dwucukrowej może być związana z częścią nieredukującą tylko za pośrednictwem wodorotlenku grupy (5). Stąd wynikają dla laktozy i dla celobiozy wzory:

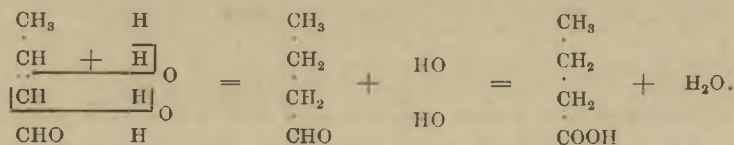


Wzór laktozy, podany na str. 309, należy zatem zastąpić przez wzór powyższy; natomiast wzór maltozy, podany na str. 308, jest ścisły, jak to udowodnili niedawno Haworth i Leitch (Journ. of the Chemical Society, Londyn, tom 115, str. 809, 1919).

Do str. 377.

W sprawie mechanizmu powstawania tłuszczów z cukru.

Marceli Nencki (Opera omnia, tom I, str. 386—387) był pierwszym, który tłumaczył fermentację masłową przez pośrednie utworzenie aldehydu octowego i aldolu, i następne przekształcenie aldolu w aldehyd krotonowy, butylowy i kwas masłowy. Te ostatnie przemiany Nencki formułował następująco:



M. Nencki nie tłumaczył natomiast przez podobny proces „zmiany cukru gronowego na wielkdrobinowe kwasy tłuszczowe“, jak mu to przypisuje St. Bądzynski (Fizjologja człowieka, wydana pod redakcją Adolfa Becka i Napoleona Cybulskiego, tom 2, str. 536). Przeciwnie, M. Nencki niejednokrotnie sprzeciwiał się utożsamianiu istoty spraw gnilnych i przemiany drobnoustrojowej z przemianą zwierzęcą, występując w tej sprawie raczej ostro przeciwko Hoppe-Seylerowi, wybitnemu fizjologowi-chemikowi sobie współczesnemu, którego myśli poruszały się na podobnych torach jak te, które dziś opieramy na eksperymentach Wielanda. (Por. Opera omnia, tom I, str. 662.)

*) Por. str. 356, uwaga *).

Do str. 417.

W sprawie kuoryny.

Według P. Levene'a i S. Komatsu (Journal of biolog. chemistry, tom 39, str. 91, 1919) kuoryna jest w rzeczywistości nieczystą kefalina.

W sprawie kefaliny.

Według P. Levene'a i J. P. Rolf'a kwas gliceryno-fosforowy, otrzymany z kefaliny, jest identyczny — także pod względem optycznym — z takimże kwasem, zawartym w lecytynie. Przez to sprostowano twierdzenie innego autora (S. Fränkela), który utrzymywał, że kwas gliceryno-fosforowy, zawarty w kefalinie, jest prawoskrętny, gdy natomiast kwas lecytinowy jest lewoskrętny.

Do str. 425 i nast.:

O t. zw. kwasie choleinowym.

W piśmiennictwie kwasów żółciowych figuruje obok kwasu cholowego ($C_{24}H_{40}O_5$) i desoksycholowego $C_{24}H_{40}O_4$, t. zw. kwas choleinowy, odkryty w r. 1885 przez Łaczymowa: skład tego kwasu odpowiada wzorowi $C_{24}H_{40}O_4$. Kwestja tożsamości kwasu desoksycholowego i choleinowego była przez następne dziesięciolecia przedmiotem dyskusji; sprawę wyjaśniły dopiero w r. 1916 badania Wieland'a i Sorgego, które tłumacząc istotę kwasu choleinowego, dały zarazem podstawę do zrozumienia funkcji kwasu desoksycholowego w procesach wchłaniania i wydzielania.

Wieland i Sorge destylowali kwas choleinowy w próżni, ażeby go zamienić w kwas cholanodwuenowy; otrzymali przytem mieszaninę kwasu palmitynowego i stearynowego w ilości, wynoszącej 6—8% użytego kwasu choleinowego, reszta zmieniła się w pochodną dwuenową; przekonali się ponadto, że gotowanie kwasu choleinowego z ksylolem albo działanie alkoholanu sodowego rozkłada kwas choleinowy na kwas desoksycholowy i mieszaninę palmitynowego ze stearynowym. Kwas choleinowy okazał się zatem nie kwasem żółciowym właściwym, lecz związkiem kwasu żółciowego z tłuszczowymi; w związku tym przypada na 1 cząsteczkę kwasu tłuszczowego 8 cząsteczek desoksycholowego; wzoru empirycznego $C_{210}H_{356}O_{42}$, czyli $C_{23,3}H_{39,5}O_{4,7}$; nie można było odróżnić od wzoru $C_{24}H_{40}O_5$, który przypisano kwasowi choleinowemu i desoksycholowemu.

Wieland i Sorge rozpoznali, że kwas choleinowy, otrzymany przez nich z żółci, jest typem związków, których cały szereg można otrzymać z kwasu desoksycholowego i kwasów tłuszczowych*), a także z innymi ciałami, np. z naftalinem, ksylolem, z cholesterynem, kamforą, strychniną, azobenzolem; niemal każdy związek organiczny przyłącza się do kwasu desoksycholowego, dając z nim kwasy choleinowe, które można określać jako np. kwas stearyno-choleinowy, cholesteryno-choleinowy, naftalino-choleinowy i t. d. Z kwasami tłuszczowymi otrzymano następujące kwasy choleinowe:

*) Jeśli rozpuścić 2 g kwasu desoksycholowego (związku eterowego lub octowego) w 8 cm³ gorącego alkoholu etylowego i dodać 0.2 g kwasu stearynowego, to wykrystalizuje się kwas choleino-stearynowy.

Z kwasem	Kwas choleinowy	Zawierający na cząsteczkę kwasu tłuszczowego cząsteczek desoksycholowego:
stearynowym	stearyno-choleinowy	8
palmitynowym	palmityno-choleinowy	8
oleinowym	oleino-choleinowy	8
kaprylowym	kaprylo-choleinowy	5
masłowym	masłowo-choleinowy	4
propionowym	propiono-choleinowy	3
octowym	octowo-choleinowy	1

Z kwasem mrówkowym kwas desoksycholowy nie łączy się. Niewątpliwie połączenie się ciał organicznych z kwasem desoksycholowym następuje na mocy powinowactwa grup alkilowych, na mocy tego samego powinowactwa związków węglowodorowych nienasyconych, które uwzględniliśmy szczegółowo w teorii działania mydła *) i adsorpcji na węglu **). Twierdzenie, że grupy alkilowe nasycone kwasów są związane z kwasem desoksycholowym, opiera się na fakcie, że kwas mrówczany nie daje kwasu choleinowego i na tem, że liczba cząsteczek kwasu choleinowego, związanych wzrasta (aczkolwiek nie proporcjonalnie) z liczbą atomów węgla, zawartych w kwasie tłuszczowym.

Kwasy choleinowe dają sole, w których utworzonemu kompleksowi (np. $8 C_{24}H_{43}O_4 + C_{18}H_{36}O_2$) narzucono rozpuszczalność desoksycholanów: t. np. choleinian stearynowo-barowy jest rozpuszczalny w alkoholu. Desoksycholany potasowcowe rozpuszczają nawet więcej cząsteczek mydeł nierozpuszczalnych, aniżeli kwasów; być może dlatego, że z resztą desoksycholową łączą się nie cząsteczki mydła proste, lecz wielomydła ***).

Jeśli kwas choleinowy ciała nierozpuszczalnego w wodzie (np. naftalinu) zobojętnić amoniakiem, wtedy część ciała związanego (naftalinu) oddziela się: wytwarza się równowaga chemiczna w myśl równania:



wydzielony naftalin można roztworzyć zapomocą roztworu desoksycholanu sodowego. Przy zobojętnieniu kwasów choleinowych sodą żrącą lub wodorotlenkiem potasowym nie odszczepia się na ogół ciała związane.

O doniosłem dla spraw wchłaniania i wydzielania znaczenia kwasu desoksycholowego i jego soli, wiążących kwasy tłuszczowe i mydła nierozpuszczalne, tłuszcze i cholesteryn, związki aromatyczne i alkaloidy, i zamieniających te ciała w rozpuszczalne w wodzie a dające się rozłożyć kwasy choleinowe, będzie jeszcze mowa w rozdziałach, traktujących o trawieniu, wchłanianiu i o żółci.

Do strony 476.

W sprawie zymogenów (profermentów).

W latach ostatnich zwrócono uwagę na to, że pewne nieczynne związki powstające w roztworach zaczynów z minimalnemi ilościami metalów ciężkich (niklu, kobaltu, cynku, srebra) przedstawiają jakoby modele profermentów. Jeżeli działać na roztwór katalazy nierozpuszczalnymi związkami niklowymi, albo czystym metalem, to roztwór traci działanie na H_2O_2 , a można stwierdzić, że zawiera minimalne ilości niklu. Jeśli działać na taki porażony zaczyn odczynnikami, które dają

*) Por. str. 368—370.

**) Por. str. 140—143.

***) Por. str. 368.

z metalami jony złożone (np. cjankiem potasowym, aminokwasami), to zaczyn odzyskuje własności pierwotne, jakoby po oderwaniu paraliżującego atomu; niekiedy powraca sam — to zn., bez zabiegu świadomego ze strony eksperymentatora — do stanu pierwotnego. Być może, że profermenty są związkami zaczynów ze swoistymi paralizatorami, z których czynnik aktywujący odrywa paralizator na mocy mniej lub więcej swoistego powinowactwa, uruchamiając przez to, wyzwalając zaczyn.

Do strony 492.

Czynniki, które swoiście wspierają działanie zaczynów.

Surowica krwi zawiera czynniki, które swoiście wzmagają działanie ureazy zawartej w nasionach soi (glicyne hispida, rodzaj fasoli wschodnio-azjatyckiej); jest to czynnik swoisty, nie działający na ureazę z nasion akacji, a nie polegający na obecności soli, na stężeniu jonów wodorowych lub podobnych czynnikach.

Do strony 492—493.

W sprawie pochodzenia zaczynów.

M. Jacoby badał wpływ części składowych organicznych pożywki na zawartość ureazy — zaczynu, rozkładającego w sposób swoisty mocznik na węglan amonowy — w komórkach odmienca (*proteus*). Wpływ składu pożywki był zupełnie wyraźny. Zawartość ureazy była większa, jeżeli lasecznik rósł na pożywce, zawierającej także cukry proste, w których dwa wodorotleny sąsiadujące z grupą aldehydową stoją po przeciwnych stronach (+ — albo — +) (np. w glukozie), aniżeli w obecności takich, w których wodorotleny i wodory stoją po tej samej stronie (+ + albo — —). Szczególnie ważnym wydaje się fakt, stwierdzony przez Jacobyego, a mianowicie, że brak zupełnie ureazy w odmienkach, które wyrosły na pożywce, nie zawierającej leucyny albo izoleucyny rodzimej. Natomiast katalazy powstają w odmienkach, żyjących na pożywce bezleucynowej, zawierającej z ciał organicznych tylko mleczan i asparaginian sodowy.

Koniec części pierwszej.







Polska Akademia Nauk
Biblioteka Instytutu im. M. Nenckiego

Sygnatura **2015940**



