

M. SENKOWSKI

O METODZIE BADANIA
CZYNNOŚCI WYDZIELNICZEJ
WĄTROBY



W KRAKOWIE.
NAKŁADEM AKADEMII UMIĘJĘTNOŚCI.
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1902.



www.dlibra.wum.edu.pl

NOWSZE WYDAWNICTWA
AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI
WYDZIAŁU MATEMATYCZNO-PRZYRODNICZEGO.

- Pamiętnik Akademii Umiejętności. Wydział matematyczno-przyrodniczy. Tom XVIII. 4°. str. 243, z 27. tablicami i licznymi rycinami w tekście. Cena 5 złr.
- Rozprawy Akademii Umiejętności. Wydział matematyczno-przyrodniczy. Serya II. tom X, ogólnego zbioru tom XXX, 1896, w 8° dużej, str. 403, z 12 tablicami i 22 rycinami w tekście. Cena 6 złr.
- E. Bandrowski: O utlenieniu parafenilenodwuaminy, lex. 8° str. 13. Cena 20 ct.
— O świeceniu podczas krystalizacji, lex. 8-o, str. 8. Cena 10 ct.
- A. Beck: O zmianach ciśnienia krwi w żyłach. lex. 8°, str. 40, z 20 rycinami w tekście. Cena 70 ct.
— Pomiaru pobudliwości różnych miejsc nerwu za pomocą rozbrojeń kondensatora. lex. 8-o, str. 13. Cena 20 ct.
- A. Beck i N. Cybulski: Dalsze badania zjawisk elektrycznych w korze mózgowej, lex. 8-o, str. 84, z tablicą i 17 rycinami w tekście. Cena 1 złr.
- L. Birkenmajer: Marcin Bylica z Olkusza oraz narzędzia astronomiczne, które zapisał Uniwersytetowi Jagiellońskiemu w roku 1493, z 12 rycinami w tekście lex. 8° str. 163. Cena 1 fl. 50 ct.
— Wyznaczenie długości wahadła sekundowego w Krakowie, oraz dwóch innych miejscowościach W. Księstwa Krakowskiego, lex. 8-o, str. 68. Cena 80 ct.
— O wpływie temperatury na ruch zegarów, a zwłaszcza chronometrów, lex. 8-o, str. 36. Cena 50 ct.
- Cybulski i Zanietowski: Dalsze doświadczenia z kondensatorami: Zależność pobudzenia nerwów od energii rozbrojenia. lex. 8° str. 5. Cena 10 ct.
- B. Dębski: O budowie i mechanizmie ruchów liści u marantowatych. lex. 8-o, str. 109, z dwiema tablicami. Cena 1 złr. 25 ct.
- J. Dickstein: O rozwiązaniu kongruencji $x^n - ay^n \equiv 0 \pmod{M}$ lex. 8° str. 5. Cena 10 ct.
— Hoene Wroński, jego życie i dzieła, lex. 8-o, str. 368. Z portretem Wrońskiego i podobizną jego pisma. Cena 4 złr.
— Wiadomość o korespondencji Kochańskiego z Leibnicem, lex 8-o, str. 9. Cena 10 ct.
- B. Eichler i M. Raciborski: Nowe gatunki zielenic. 8° str. 11 z tablicą. Cena 20 ct
- B. Eichler i R. Gutwiński: De nonnullis speciebus algarum novarum. lex. 8° str. 17, z 2 tablicami. Cena 40 ct.
- T. Estreicher: Zachowanie się chlorowcowodorów w niskich temperaturach, lex. 8-o, str. 6. Cena 10 ct.
— O ciśnieniach nasycenia tlenu, lex. 8-o, str. 18. Cena 25 ct.
- E. Godlewski: O nityfikacji amoniaku i źródłach węgla podczas żywienia się fermentów nityfikacyjnych, lex. 8-o, str. 53, z dwiema rycinami w tekście. Cena 60 ct.
- W. Gosiewski: O przekształceniu najprawdopodobniejszym ciała materyalnego. lex. 8°. str. 13. Cena 20 ct.
- J. Grzybowski: Otwornice czerwonych itów z Wadowic, lex. 8-o. str. 48, z czterema tablicami. Cena 80 ct.
- J. Talko-Hrynczewicz: Zarysy lecznictwa ludowego na Rusi południowej, lex 8° str. 461. Cena 3 złr.
- E. Janczewski: Cladosporium herbarum i jego najpospolitsze na zbożu towarzysze, lex. 8°, str. 45 z 4 tablicami. Cena 1 złr.
— Zawilcė. Część III. lex. 8°, str 20, z tablicą. Cena 40 ct. — Część IV, z dwiema tablicami, str. 26. Cena 50 ct.

M. SEŃKOWSKI

O METODZIE BADANIA
CZYNNOŚCI WYDZIELNICZEJ
WĄTROBY



**Biblioteka Główna
WUM**

W KRAKOWIE.
NAKŁADEM AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI.
SKŁAD GŁÓWNY W KSIĘGARNI SPÓŁKI WYDAWNICZEJ POLSKIEJ
1902.

**Biblioteka Główna
WUM
Br.6032**



000031394

Osobne odbicie z T. XLII., Ser. B. Rozpraw Wydz. matematyczno-przyrodniczego
Akademii Umiejętności w Krakowie.

DRUKARNIA UNIwersYTEtu Jagiełłońskiego
pod zarządem Józefa Filipowskiego.

O METODZIE BADANIA CZYNNOŚCI WYDZIELNICZEJ WĄTROBY.

PRZEZ

M. SEŃKOWSKIEGO.

Wniesiono na posiedzeniu Wydziału matem.-przr. z d. 14 kwietnia 1902 r.;
ref. czł. Cybulski.

Mimo niewątpliwie bardzo ważnej roli, jaką odgrywa wątroba w organizmie zwierzęcym, czynność tego największego gruczołu jest przecież nie tak dobrze znana, jakby tego należało żądać wobec dzisiejszego stanu nauki o chemizmie zwierzęcego życia. Składa się na to wiele przyczyn, przedewszystkiem czynności wątroby i jej znaczenie dla ustroju nie jest jednostronne, w czym zresztą mamy podobieństwo do innych gruczołów, że wspomnę tylko o trzustce, jednak już sama funkcya wydzielnicza wątroby nie jest jednorodną, w jej wydzielinie znajdujemy obok barwików, będących produktami rozkładu hemoglobiny, także kwasy żółciowe i cholesterynę, których pochodzenie jest całkiem niejasne. Niewątpliwie zadanie wydzielnicze wątroby polega nietylko na usunięciu drogą przewodu pokarmowego pewnych ciał ustrojowi niepotrzebnych, lecz także na produkeyi ciał wspomagających przeróbkę i asymilacyą pokarmów, zwłaszcza tłuszczów. Doświadczenia Munka, Röhmanna, Voita i innych, przeprowadzone na psach z przetoką żółciową, udowadniają, że w razie odcięcia przyływu żółci do jelit ilość nieprzyswojonego tłuszczu wynosi do 60% ilości podanej, gdy tymczasem u psów normalnych zaledwie 1% spożytego tłuszczu nie ulega wessaniu. Nawet szara barwa tak zw. acholicznego kału zdaje się zależeć od nadmiernej ilości tłuszczu, względnie kwasów tłuszczowych, a w ma-

lej tylko mierze od braku barwików, przynajmniej z doświadczeń Röhmana wynika, że psy z fistulą żółciową karmione chlebem i mięsem bez tłuszczu produkowały kał normalnego wejrzenia.

Mimo tak ważnej roli, jaką żółć odgrywa w ustroju zwierzęcym, dane analityczne dotyczące się czynności wydzielniczej wątroby są przecież bardzo skąpe. Co się tyczy żółci ludzkiej, odnosiły się one do nielicznych zresztą przypadków, gdzie w celu chirurgicznego leczenia założono sztuczną przetokę żółciową. Liczby otrzymywane przez różnych autorów, a nawet przez tego samego badacza, w różnych przypadkach wahały się w bardzo obszernych granicach. I tak, w przypadkach opisanych przez Hammarstena ilość wydzielonej żółci na dobę wynosiła 500—950 cm³ a w niej składników stałych 1·626—3·526%, soli kwasów żółciowych 0·2618—1·824%, cholesteroliny 0·048—0·16%, gdy tymczasem G. H. Eddington znajduje u pacjentki również z przetoką żółciową przeciętnie tylko 191 cm³ na dobę, a w niej w dzień 0·484 g., w noc 0·4957 g., t.j. zatem zaledwo jeden gram tauro i glykocholanu sodowego dziennie. Różnice tak znaczne są jednak zrozumiałe, jeżeli zważymy, że prócz przetoki miała żółć w opisanych przypadkach także ujście drogą naturalną do jelita, że więc analizy uwzględniały tylko pewną, ściśle nie dającą się oznaczyć część wydzieliny.

Dokładniejsze są badania ilościowe u psów z przetoką żółciową, chociaż i w tych przypadkach nie można sobie zdać należytej sprawy, czy i o ile po operacji warunki się zmieniły. Do tych badań należy zaliczyć bardzo staranne i klasyczne prace Stadelmanna, wykonane na psach w ten sposób operowanych, że cała ilość żółci wylewała się przez przetokę na zewnątrz. U psów tych opatrzonych nadto koszulką przeszkadzającą zlizywaniu żółci przez zwierzę, można było wkrótce po operacji zauważyć zmniejszenie się wydzielonej żółci mniej więcej o $\frac{3}{4}$ pierwotnej ilości. Po podaniu glykocholanu sodowego otrzymanego z żółci wołowej występowało stale zwiększenie się ilości żółci wogóle, jak i pojedynczych jej składników. Widocznie kwasy żółciowe w jelitach wywierają pewien wpływ drażniący, który drogą odruchu powoduje przybytek wydzielanej z żółcią wody. Podane kwasy żółciowe ulegają niewątpliwie wessaniu, aby potem z żółcią sztucznym otworem odpłynąć na zewnątrz, trzeba zatem przypuścić, że i w warunkach fizjologicznych pewna część kwasów żółciowych zostaje wessana przez ściany jelita i w ten sposób krąży między jelitami, żyłą wrotną

i wątrobą. Stadelmann przypuszczał, że mniej więcej $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ kwasów żółciowych wraca do wątroby. Równoczesne zwiększenie się ilości wydzielonych barwików żółci po podaniu glikocholanu sodowego odnosi Stadelmann do toksycznego działania kwasów żółciowych na krew i zwiększony przez to rozpad ciałek czerwonych.

W ten sposób zostało ustalone już dawniejsze przypuszczenie co do krążenia żółci, przypuszczenie to jednak nie rozwiązywało zagadki, co się dzieje ze znaczną ilością kwasów żółciowych ciągle przybywających. — kwasy te muszą się znaleźć w kale i tą drogą opuścić organizm. Wkraczamy tu w inną dziedzinę chemicznego badania czynności organizmu, dziedzinę stosunkowo mało obrobioną, w chemię kału. Cała uwaga badaczy zajmujących się chemią kału była zwróconą głównie na produkta trawienia i rozkładu pokarmów i nie można powiedzieć, by zadanie to nie było wdzięcznem; wykrycie np. skatolu przez Briegera posunęło znakomicie naprzód nasze zapatrywania na drobinę białka. Co do reszty, poza badaniem mikroskopowem i bakteryologicznem ograniczano się do ilościowego oznaczania części mineralnych, azotu, cholesteryny i tłuszczów, względnie kwasów tłuszczowych. Co się tyczy żółci, to prócz metod jakościowego wykrycia kwasu cholowego i urobiliny, względnie sterkobiliny, podawanych w podręcznikach chemii fizyologicznej, nie mogłem w dostępnej mi literaturze znaleźć nic więcej. W wyczerpujących zresztą pracach Munka, Wegscheidera, Uffelmanna kwestya kwasów żółciowych jest traktowana ubocznie i zbyt krótką uwagą, że kwas cholowy znajdował się stale.

Znaczny postęp w chemicznem badaniu kału stanowią prace Müllera, który pierwszy zastanawia się nad jakością tłuszczów i kwasów tłuszczowych w kale się znajdujących, oznacza ich punkt topliwości i punkt krzepnięcia. Według Müllera im dokładniejszą jest resorbeya tłuszczów w jelicie, tem punkt topliwości jest wyższy, w każdym razie punkt topliwości kwasów tłuszczowych w kale poniżej 50° ma wskazywać zaburzenia w resorbeyi tłuszczów. Oznaczenie punktu topliwości i krzepnięcia kwasów tłuszczowych nie wydaje mi się jednak wystarczające do wysnuwania wniosków dyagnostycznych co do resorbeyi tłuszczów. Nie mam wprawdzie co do tego własnych danych z doświadczeń, jednakże możliwem jest przypuszczenie, że jakość tłuszczów w pokarmach będzie w wysokim stopniu wpływać na te resztki niewessanych tłuszczów, jakie się znajdują w kale. Z drugiej strony kwasy tłuszczowe z kału

otrzymane muszą być z natury rzeczy w tak wysokim stopniu innymi ciałami zanieczyszczone, że punkt topliwości zmieniać się chyba będzie w bardzo obszernych granicach. Wiemy przecież, jak znacznie nieraz drobna ilość zanieczyszczeń obniża punkt topliwości związków chemicznych.

Te teoretyczne rozważania skłoniły mię do zajęcia się zbadaniem kwasów tłuszczowych znajdujących się w kale, nie poprzestałem jednak na oznaczeniu własności fizycznych, lecz korzystając z wysoko rozwiniętej w dzisiejszych czasach chemii analitycznej tłuszczów, postanowiłem pójść dalej. Ponieważ na razie nie zależało mi na ilościowym oznaczeniu tłuszczów i kwasów tłuszczowych z osobna, lecz o badanie kwasów wolnych w postaci mydeł i w postaci tłuszczów istniejących razem wziętych, przeto nie stosowałem oddzielnego wytrawiania eterem, a potem alkoholem, lecz zasuszony kał wytrawiałem od razu gorącym alkoholem przez kilka godzin w ekstraktorze Förstera, w którym alkohol działa na substancję w temperaturze wrzenia. Do pierwszego badania użyto kału fizjologicznego zebranego u dorosłego człowieka w ciągu ośmiu dni. Po wysuszeniu na łaźni wodnej otrzymano 200 gr. pozostałości, którą następnie porcjami wytrawiano gorącym alkoholem. Do wyciągu alkoholowego, bez względu na osad krystaliczny, jaki powstał po ochłodzeniu, dodano 20 g. wodorotlenku potasowego i gotowano przez kilka godzin w celu zmydlenia tłuszczów istniejących obok wolnych kwasów tłuszczowych. Po ostygnięciu roztworu dodano nieco mniej niż dwukrotną objętość wody, a tak otrzymany roztwór mydła w 30—40% alkoholu wytrawiano trzykrotnie benzyną. Z wyciągów benzynowych otrzymano po oddestylowaniu żółtą krystaliczną pozostałość nieczystej cholesteryny, względnie koprosteryny. Z roztworu w rozcieńczonym alkoholu po oddestylowaniu alkoholu strącono kwasy tłuszczowe kwasem solnym, wydzieloną warstwę wygotowano kilkakrotnie wodą, jak długo ta oddziaływała jeszcze kwaśno, a po zastygnięciu osuszono i przesączono na gorąco przez bibułę. Z 200 g. suchego kału, t. j. z ośmiodniowej ilości otrzymano w ten sposób 13 g. kwasów tłuszczowych, co odpowiada w przybliżeniu 2 g. dziennej produkcji. Otrzymane w ten sposób kwasy tłuszczowe są ciemno brunatną, prawie czarną masą w dotknięciu tłustą, nieco lepka, składającą się z drobnych igiełkowatych kryształków kwasów tłuszczowych wśród substancji bezpostaciowej mazistej. Punkt topliwości produktu nie był stały, wy-

nosił 38—45°, przyczem niższa granica jest bardzo niepewna, temperatura krzepnięcia rozpoczynała się w 43°, utrzymywała się najdłużej w 42—41°, całkowite jednak skrzepnięcie następowało bardzo wolno poniżej 35°.

Wzięto 0·6182 g. substancji i rozpuszczono na gorąco w alkoholu absolutnym, poczemmiareczkowano $\frac{1}{10}$ N. roztworem wodorotlenku potasowego z zastosowaniem błękitu anilinowego (Anilinblau) jako indykatora. Do zobojętnienia zużyto 17 cm³ $\frac{1}{10}$ N. KHO, co odpowiada liczbie kwasowej 154·2, to znaczy, że jeden gram kwasów tłuszczowych zużywa do zobojętnienia 154·2 mg. KHO. Średnia wielkość cząsteczkowa badanych kwasów obliczona według wzoru

$$m = \frac{56100}{k}$$

(m = wielk. drob.; k = cyfr. kwas.)

wynosiła 364.

Po zobojętnieniu dodano jeszcze 20 cm³ $\frac{1}{10}$ N. KHO, gotowano z chłodnicą zwrotną przez $\frac{1}{2}$ godziny i odmiareczkowano nadmiar wodorotlenku $\frac{1}{10}$ N. kwasem solnym. Kwasu zużyto 19·8 cm³ t. j. na liczbę eterową pozostaje 0·2 cm³ $\frac{1}{10}$ N. KHO. co wobec dokładnego poprzedniego zmydlenia mogłoby tylko wskazywać na obecność śladów oksykwasów tłuszczowych a raczej ich wewnętrznych bezwodników. Jeżeli uwzględnimy wielkość cząsteczkową najczęstszych kwasów tłuszczowych. mianowicie palmitynowego 256, stearynowego 284 i olejowego 282, musimy przyjść do przekonania, że w kale prócz powyżej wspomnianych kwasów muszą się znajdować jakieś inne, o znacznie wyższym ciężarze cząsteczkowym. Nie chcąc polegać na jednej, chociaż wygodnej i dosyć dokładnej metodzie oznaczania wielkości cząsteczkowej, miałem zamiar porównać wyżej podane liczby z liczbami otrzymanymi z obniżenia punktu krzepnięcia, względnie podwyższenia punktu wrzenia roztworu benzolowego. Pierwszy sposób nie dał się zastosować z powodu, że kwas stearynowy jest w benzolu w pobliżu 4° prawie nierozpuszczalny, natomiast drugi dał następujące rezultaty:

Oznaczmy przez:

Π ilość benzolu,

π_1 π_2 π_3 ilości substancji dodawanej trzykrotnie,

t^0 , t^1 , t^2 , t^3 odczytane temperatury wrzenia,

M_1 M_2 M_3 wielkości cząsteczkowe obliczone.

Wielkości w ciągu oznaczenia otrzymane są:

$$\Pi = 13.1574$$

$$\pi_1 = 0.1198; \pi_1 + \pi_2 = 0.3938; \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 = 0.7922$$

$$t^1 - t^0 = 0.08^0; t^2 - t^0 = 0.19^0; t^3 - t^0 = 0.29^0$$

$$\Sigma \text{ dla benzolu} = 26.7$$

z tego po uwzględnieniu wzoru:

$$M = \frac{\Sigma \cdot 100 \cdot \Pi}{(t - t^0) \Pi}$$

wypada $M_1 = 304$; $M_2 = 421$; $M_3 = 554$.

Widzimy z powyższych liczb, że wielkość cząsteczkowa rośnie w miarę stężenia rozczyznów od 1—8% prawie w dwójnasób, a zjawisko to dało się wytłómaczyć zachowaniem się czystego kwasu stearynowego i palmitynowego w rozczywie benzolowym, a mianowicie:

A) Kwas stearynowy; ciężar cząsteczk. teoret. 284.

$$\Pi = 13.121; \pi_1 = 0.2924; \pi_1 + \pi_2 = 0.5984; \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 = 0.8774$$

$$t^1 - t^0 = 0.15^0; t^2 - t^0 = 0.262^0; t^3 - t^0 = 0.388^0$$

$$M_1 = 397; M_2 = 465; M_3 = 460$$

B) Kwas palmitynowy; ciężar cząsteczk. teoret. 256

$$\Pi = 13.2082; \pi_1 = 0.1676; \pi_1 + \pi_2 = 0.5180; \pi_1 + \pi_2 + \pi_3 = 0.8876$$

$$t^1 - t^0 = 0.125^0; t^2 - t^0 = 0.31^0; t^3 - t^0 = 0.46^0$$

$$M_1 = 271; M_2 = 338; M_3 = 408.$$

Liczba najbliższa teoretycznej, t. j. 271 wypada dla kwasu palmitynowego w rozczywie 1.28 procentowym, powyżej tego stężenia rośnie wielkość cząsteczkowa obydwu kwasów, zbliżając się do ilości podwójnej. W zjawisku tem jest analogia z niższymi kwasami tłuszczowymi w stanie pary, np. gęstość pary kwasu octowego—w temperaturze nieco powyżej jego punktu wrzenia, odpowiada wzorowi $(C_2 H_4 O_2)_2$, dopiero oznaczenia w temperaturze stosunkowo wysokiej dają wyniki odpowiadające pojedynczej cząsteczce. Wobec tych faktów niema mowy o oznaczaniu średniej wielkości cząsteczkowej z punktu wrzenia rozczyznów substancji, która zawiera wolne kwasy stearynowy i palmitynowy, oznaczenia liczby kwasowej muszą z konieczności wystarczyć.

Wysoki średni ciężar cząsteczkowy kwasów otrzymanych z kału wskazuje, że oprócz zwykłych kwasów tłuszczowych znajdują się w produkcie także jakieś kwasy o znacznie większej

drobinie, najprawdopodobniej kwas cholowy, którego wielkość cząsteczkowa wynosi 408. Przyjąwszy jako średni ciężar cząsteczkowy ze względu na możliwe zanieczyszczenie ciałami obojętnymi liczbę wyższą mianowicie 284, t. j. ciężar kwasu stearynowego, możemy obliczyć ilość przypuszczalnego kwasu cholowego według następującego rachunku:

Przypuściwszy, że m_1 oznacza wielkość cząsteczkową kwasu stearynowego, m_2 kwasu cholowego, m średni ciężar cząsteczkowy mieszaniny, x ilość procentową kwasów tłuszczowych, y kwasu cholowego, możemy złożyć dwa równania:

$$\begin{aligned}x + y &= 100 \\ \frac{x}{m_1} + \frac{y}{m_2} &= \frac{100}{m}\end{aligned}$$

Z tych równań wypada:

$$\begin{aligned}x &= \frac{100 m_1 (m_2 - m)}{m(m_2 - m_1)} \\ y &= \frac{100 m_2 (m - m_1)}{m_1(m_2 - m_1)}\end{aligned}$$

Po wstawieniu $m_1 = 284$; $m_2 = 408$; $m = 364$ otrzymujemy: $x = 27.7\%$; $y = 72.3\%$.

Czyli że mieszanina kwasów otrzymanych z kału musiałyby zawierać prawie $\frac{3}{4}$ kwasu cholowego. W mieszaninie takiej jak powyższa musiałyby kwas cholowy dać się wykazać bezpośrednio reakcją Pettenkofera, doświadczenie jednak okazało wynik całkowicie ujemny.

Palmitynian i stearynian potasowy dadzą się z roztworu wodnego wysolic, jeżeli do roztworu dodamy wodorotlenku potasowego w ilości powyżej 10%, zaś cholan potasowy pozostaje w tych warunkach w roztworze. Własność tę starałem się użytkować w celu oddzielenia kwasów tłuszczowych od kwasu cholowego. Wydzielone wodorotlenkiem potasowym mydła dały po rozłożeniu kwasem solnym i wygotowaniu wodą masę krystaliczną żółtą, znacznie czystsza od poprzedniego surowego produktu, która jednak, jak analiza wykazała, była przecież jeszcze mieszaniną kwasów tłuszczowych z kwasami o znacznie wyższej wielkości cząsteczkowej.

Do zobojętnienia 1.456 g. substancji spotrzebowałem 9.1 cm³ $\frac{1}{10}$ N. KHO z tego obliczona liczba kwasowa wynosiła 178.1, a średnia wielkość cząsteczkowa 315.

Z liczb znalezionych widzimy, że wielkość cząsteczkowa obniżyła się wprawdzie dosyć znacznie, nie osiągnęła jednak wielkości cząsteczki kwasu stearynowego, t. j. 284, że więc obok kwasów tłuszczowych znajduje się jeszcze mimo wysolenia znaczniejsza ilość kwasów wysoko złożonych.

Z roztworu alkalicznego od wysolonych mydeł wydzielono pozostałe kwasy kwasem solnym, osad po wymyciu wodą rozpuszczono w rozcieńczonym roztworze wodorotlenku potasowego, a tak otrzymany roztwór zaprawiono chlorkiem barowym. Wydzielony dosyć obfity osad zebrano na sączku, a z przesączu strącono przypuszczalny kwas cholowy kwasem solnym. Otrzymany skąpy, brunatny osad dawał rzeczywiście lubo dosyć słabą reakcją Pettenkofera, jednakże, jeżeli zważymy że z 10 gramów kwasów tłuszczowych otrzymano zaledwie ślad i to nieczystego kwasu cholowego, musimy przyjść do przekonania, że obecność tego kwasu nie może wpływać na tak znaczne podniesienie się przeciętnej wielkości cząsteczkowej kwasów z kału.

Powodowany upartą myślą, że to przecież składniki żółci są powodem zwiększenia średniej wielkości cząsteczkowej, powziąłem podejrzenie, czy to nie są przypadkiem produkta redukcji kwasu cholowego pod wpływem gnicia. Z produktów uboższych w tlen od kwasu cholowego znamy dwa: kwas desoksycholowy opisany dokładnie przez Myliusą w r. 1886 i kwas cholylowy względnie jego bezwodnik opisany przezemnie w r. 1898. Obydwa mają własność wysalania się przez dodanie nadmiaru wodorotlenku potasowego. Badając w swoim czasie własności kwasu cholylowego spostrzegłem, że on nie ulega esteryfikacji po wysyceniu chlorowodorem roztworu w alkoholu absolutnym. Chcąc wyzyskać tę własność do oddzielenia ewentualnego kwasu cholylowego, rozpuszczono 10 g. kwasów tłuszczowych z kału niewysalanych wodorotlenkiem potasowym w 100 g. alkoholu absolutnego a chłodząc lodem, w prowadzano strumień suchego chlorowodoru aż do wysycenia. Po sześciu godzinach rozcieńczono produkt podwójną ilością wody i wytrawiono benzyną. Roztwór benzynowy wymyto kilkakrotnie 30% alkoholem a w końcu wytrawiono słabym roztworem wodorotlenku potasowego również w 30% alkoholu. Rozczyn alkaliczny ciemno-brunatny, mętny, wraz z wydzieloną równocześnie brunatną żywicowatą masą częściowo wysolonych związków podparowano celem usunięcia alkoholu i strącono kwasem solnym. Wydzielony kłaczkowaty osad zebrano i wymyto

na sączku wodą, rozpuszczono w rozcieńczonym roztworze wodorotlenku potasowego i wysolono nadmiarem wodorotlenku potasowego. Ciemno-brunatny, mazisty osad zebrano na sączku z wełny szklanej, puszczonego w wodzie, strącono kwasem solnym, wymyto na sączku, a wreszcie wygotowano kilkakrotnie wodą, przyczem kłaczkowaty osad stopił się na masę żywicowatą, kruchą, barwy ciemno-brunatnej. Analiza elementarna produktu suszonego w 110° wykazała:

	I	II	bezwodnik cholylowy (C ₂₄ H ₃₉ O) ₂ O	kwas desoksylowy C ₂₄ H ₄₀ O ₄	kwas cholyowy C ₂₁ H ₄₀ O ₅
C	72·74 ⁰ / ₁₀	72·87 ⁰ / ₁₀	82·05 ⁰ / ₁₀	73·46 ⁰ / ₁₀	70·59 ⁰ / ₁₀
H	9·92 ⁰ / ₁₀	9·76 ⁰ / ₁₀	11·11 ⁰ / ₁₀	10·21 ⁰ / ₁₀	9·80 ⁰ / ₁₀

Liczby otrzymane z analizy elementarnej zbliżyłyby się najbardziej do kwasu desoxycholowego tembardziej, że masa analizowana niekrystaliczna, ciemno brunatna, a zatem wyraźnie zanieczyszczona. mogła dać wyniki tylko w przybliżeniu dokładne. Nie wielką ilość otrzymanej substancji nie udało mi się przeprowadzić w stan krystaliczny ani z alkoholu ani z kwasu octowego, z których to rozczynków czysty kwas desoxycholyowy łatwo się krystalizuje, natomiast muszę zauważyć że zdolność wysalania się nadmiarem wodzianu potasowego jest opisaną między własnościami kwasu desoxycholowego. Próba Pettenkofera z cukrem i kwasem siarkowym wypadła ujemnie.

Obecność kwasu desoksycholowego w kale jest zrozumiałą, jeżeli zważymy, że ten kwas pozostaje łatwo — jak to Mylius wykazał — przez redukcją kwasu cholowego pod wpływem gnicia, tembardziej gnicia tak intensywnego, jakie się odbywa w jelitach. Widocznie kwas desoxycholyowy nie ulega albo tylko częściowo esteryfikacji po wysyceniu chlorowodorem alkoholowego rozczywnu, tej własności nie mogłem jednak na razie sprawdzić z powodu braku czystego produktu, częściowa esteryfikacja jest jednak prawdopodobniejszą choćby ze względu, że z 10 gramów surowych kwasów tłuszczowych udało mi się opisaną drogą otrzymać niecały gram i to nieczystego produktu, gdy tymczasem liczba kwasowa wskazywałaby znacznie większą ilość kwasu desoksycholowego. Jeżeli uwzględnimy średnią wielkość cząsteczkową surowych kwasów tłuszczowych z kału 364. ciężar cząsteczkowy kwasu stearynowego 284. kwasu desoksycholowego 392, wypadaloby, że w 100

częściach produktu znajduje się w przybliżeniu 20·2 g. kwasów tłuszczowych, 79·8 g. kwasu desoksycholowego.

Trudno przypuścić, aby kwas desoksycholowy był jedynym z kwasów pochodzących z żółci a znajdujących się w kale, być może, że ich będzie kilka, w każdym razie możemy w kale stwierdzić obecność kwasu cholowego niezredukowanego. Obliczenie z uwzględnieniem wielkości cząsteczkowej kwasu cholowego, t. j. 408 dało liczbę 72·3%, więc o 7·5% mniej, a zresztą wszelkie tego rodzaju obliczenia nie mogą mieć pretensji do wielkiej dokładności z powodu, że mała niedokładność w miareczkowaniu może spowodować błędy dochodzące do kilku procentów. Tak samo resztki cholesteryny, które nie przeszły do benzyny, tudzież inne zanieczyszczenia natury niekwasowej, jak barwki, mogą w mniejszym lub większym stopniu wpływać na dokładność oznaczenia. W każdym razie różnice między ciężarem cząsteczkowym kwasu stearynowego i kwasów otrzymanych z kału są zbyt wielkie, ażeby je można było odnieść do zanieczyszczeń, one muszą zależeć w pierwszej linii od mniejszego lub większego przypływu żółci do jelit, a raczej składników integralnych, t. j. kwasów żółciowych.

Należało teraz stwierdzić, czy rzeczywiście w razie gdy żółć do jelit nie wpływa, wielkość cząsteczkowa kwasów tłuszczowych z kału maleje, zbliżając się do ciężaru cząsteczkowego kwasu stearynowego. Do doświadczeń użyłem kału typowo acholicznego z przypadku rakowego schorzenia dróg żółciowych. Kał acholiczny, zebrany w ciągu dwu dni, dał po wysuszeniu 40 g. pozostałości, z której w sposób poprzednio opisany, a zatem przez ekstrakcją gorącym alkoholem, zmydlenie, wytrawienie benzyną, strącenie kwasem solnym i wygotowanie wodą otrzymano 13 g. kwasów tłuszczowych. Do zobojętnienia 1·0292 g. substancji zużyto 35·2 cm³ 1/10 N. KHO, z czego obliczona liczba kwasowa wynosi 192, a średnia wielkość cząsteczkowa 292. Kwasu cholowego nie można było wykazać, tak samo działaniem chlorowodoru na roztwór alkoholowy cała ilość kwasów uległa esteryfikacji, z wyjątkiem minimalnych śladów, które przeszły z benzyny do roztworu ługu, których ilość jednak była za małą, aby mogła wystarczyć do dokładniejszego oznaczenia.

Przypadek powyższy może wystarczyć jako dowód, że wysoki ciężar cząsteczkowy kwasów żółciowych normalnego kału zależy przede wszystkim od ilości dopływającej żółci, w szczególności

kwasy cholewowe. W kale acholicznym znajdują się tłuszcze względnie kwasy tłuszczowe w stanie prawie czystym. albowiem już bardzo nieznaczne zanieczyszczenie, zwlaszcza ciałami nieposiadającymi natury kwasowej mo spowodowa tak niewielki bd w oznaczeniu wielkości cząsteczkowej, jak w przypadku opisanym, gdzie ronica między ciężarem cząsteczkowym kwasu stearynowego a znalezioną wielkością wynosi zaledwie osiem jednostek. W każdym razie oznaczenie wielkości cząsteczkowej kwasów tłuszczowych w kale daje nam możnoc oznaczenia choć w przyblizeniu tej czeci kwasów zociowych, ktore nie uległszy wessaniu zostają z organizmu wydalone.

W przypadkach patologicznych może to oznaczenie odda usługi jako cenny dodatek do klinicznego badania sprawności wydzielniczej wątroby, ktore dotychczas ograniczało się tylko do bardzo nielicznych przypadków pooperacyjnych, gdzie zoc. omijając przewód pokarmowy, wylewała się na zewnątrz przez sztucznej przetok. Ze w takich przypadkach wszelkie oznaczenia nie miały i nie mogły mieć bezwzględnej wartości. wynika choćby z tego, że tylko pewna iloc złości wylewała się na zewnątrz, reszta zaś opuszczała ustroj drogą jelit; tak samo doświadczenia na zwierzętach z przetok zociow z powodu przerwanego krazenia kwasów zociowych nie mogły dawa tych ilości. jakiby odpowiadały stanowi fizyologicznemu.

W naszym przypadku, biorąc sredni ciężar kwasów tłuszczowych z powodu zanieczyszczeń 290, a sredni ciężar kwasów zociowych 400 (pośrednio między kwasem cholewym a desoksycholewym) wypadłoby, że w kale normalnym zebrany w ciągu ośmiu dni znajduje się:

Skladnikw stalych 200 g. pro die 25 g.,

kwasów tłuszczowych surowych 18 g. pro die 2.25 g.

Liczba kwasowa kwasów tłuszczowych 154.2.

Sredni ciężar cząsteczkowy kwasów tłuszczowych 364.

kwasów tłuszczowych czystych 26% pro die 0.485 g.,

kwasów zociowych 74% pro die 1.765 g.

Metod oznaczania ilościowego kwasów zociowych można z latwoci zastosowa w badaniach klinicznych przy ozku chorego. W tym celu ka zebrany w ciągu 1—2 dni, o ile możnoci podwojnie, odgraniczony sproszkowanym węglem, suszy się na adni wodnej a pozostaoc wyciąga gorącym alkoholem w ekstraktorze Furstera

albo jakimkolwiek innym, byleby ten pozwalał na użycie gorącego rozczynnika. Korzystnie jest dodać do alkoholu w ekstraktorze kawałek wodorotlenku potasowego albo co jeszcze lepiej rozpuścić małemi ilościami 2—3 g. sodu metalicznego, przez to zyskuje się na czasie, albowiem już w ciągu kilkogodzinnej ekstrakcyi następuje zmydlenie tłuszczów i związanych kwasów żółciowych. Produkt ekstrakcyi, po rozcieńczeniu podwójną ilością wody wytrawiamy trzykrotnie benzyną, a pozostałość po oddestylowaniu benzyny daje nam ilość surowej cholesteryny, względnie koprosteryny i to z dostateczną do celów klinicznych ścisłością. Rozczyn w rozcieńczonym alkoholu wygotowany, aby usunąć alkohol, strącamy kwasem solnym, wydzielone kwasy tłuszczowe po kilkakrotnem wygotowaniu wodą, wysuszeniu i odważeniu miareczkujemy $\frac{1}{10}$ N. wodorotlenkiem potasowym. Z powodu zanieczyszczeń, zawsze kwasom tłuszczowym w kale towarzyszącym, przyjmujemy jako średni ciężar cząsteczkowy liczbę 290, zaś jako ciężar cząsteczkowy kwasów żółciowych liczbę 400 pośrednią między ciężarem kwasu cholowego a desoksycholowego. W ten sposób przeprowadzone badanie daje nam, co prawda tylko w pewnych granicach dokładności, ilość cholesteryny i kwasów żółciowych, a zatem dwu obok bilirubiny najważniejszych składników żółci w chwili, gdy te opuszczają organizm. Mimo niedokładności oznaczeń, daje przecież opisana metoda pewien obraz sprawności wątroby, a w miarę zbadania większej ilości przypadków patologicznych może się stać cennym dodatkiem do badań chemicznych przy łóżku chorego. Badania pod tym względem są już rozpoczęte, ponieważ jednak są one zależne od materiału klinicznego i tylko w miarę napływających przypadków chorobowych mogą być przeprowadzane, przeto trzeba się na razie wstrzymać z wydaniem ostatecznego sądu aż do czasu, gdy ilość materiału będzie dostateczną.

L I T E R A T U R A.

- Benedikt-Ulzer. *Analyse der Fette*. 3. Aufl. 1897.
Colasanti. *Beiträge zur Chemie der Galle*. Jahresber. f. Thierchem. XXVI. 463.
Eddington G. H. *Die gallensauen Salze in ihrer Beziehung zu der Secretion des Harnstoffs*. Ibid. XXVI. 462.
Hammarsten Olof. *Zur Kenntnis der Lebergalle des Menschen*. Ibid. XXIII. 331.

- Hoppe Seyler und Thierfelder. Handbuch der physiol. u. pathol. chem. Analyse. VI Aufl.
- Munk Immanuel. Zur Kenntnis der Bedeutung des Fettes und seiner Componenten für den Stoffwechsel. Virch. Arch. LXXX. 10.
- Munk Imm. Ueber die Resorption von Fetten und festen Fettsäuren nach Abschluss der Galle vom Darmcanal. Ibid. CXXII 302—325.
- Mylius. Ueber die Cholsäure. Ber. d. d. chem. Ges. XIX 369.
- Röhmnn. Beobachtungen an Hunden mit Gallenistel. Pfügers Arch. XXIX 509—536.
- Stadelmann E. Ueber den Kreislauf der Galle im Organismus. Deut. med. Wochschr. XXII. 785.
- Stadelmann E. Ueber den Kreislauf der Galle im Organismus. Ztschr. f. Biolog. XXXIV 1—64.
- Uffelmann. Untersuchungen ueber das microscopische und chemische Verhalten der Fäces natürlich ernährter Säuglinge u. s. w. Deut. Arch. f. Klin. Med. XXVIII. 437—475.
- Voit C. Ueber die Bedeutung der Galle für die Aufnahme der Nahrungsstoffe im Darmkanal. Jahresber f. Thierchem. XII. 297.
- Wegscheider Hans. Ueber die normale Verdauung bei Säuglingen. Inaug. Diss. Strassburg 1875. ref. Jahresber. f. Thierchem. VI. 182.

Biblioteka Główna
WUM

- S. Jentys: Studya nad rozkładem i przyswajalnością związków azotowych w odchodach zwierzęcych, lex. 8^o, str. 113, z 9 rycinami. Cena 1 zlr. 25 ct.
 — O wpływie tlenu na rozkład związków azotowych w odchodach zwierzęcych, lex. 8-o, str. 30. Cena 40 ct.
- H. Kadzi: Przyczynki do anatomii porównawczej zwierząt domowych (z tablicą jedną i 2 rycinami) lex. 8^o str. 22. Cena 50 ct.
- S. Kępiński: O funkcjach Fuchsa dwu zmiennych zespolonych, lex. 8-o, str. 11. Cena 20 ct.
- K. Klecki: Badania doświadczalne nad sprawą wydzielania w jelicie cienkim, lex. 8^o. str. 55. Cena 60 ct.
- K. Kostanecki: Badania nad zapłodnionemi jajkami jeźowców, lex. 8-o, str. 44. Z tablicą. Cena 60 ct.
- M. Kowalewski: Studya helmintologiczne, lex. 8-o, Część I, z jedną tablicą, str. 19. Cena 30 ct. — Część II Przyczynki do histologicznej budowy skóry niektórych przywr, z jedną tablicą i jedną ryciną w tekście, str. 19. Cena 25 ct. — Część III. Bilharzia polonica sp. nov., z jedną tablicą, str. 30. Cena 40 ct. — Część IV. Bilharzia polonica sp. nov. Sprostowania i uzupełnienia. Z jedną tablicą, str. 12. Cena 20 ct.
- J. Kowalski: O prawie zgodności termodynamicznej w zastosowaniu do roztworów potrójnych, lex. 8^o, str. 5. Cena 10 ct.
- W. Kretkowski: O pewnej tożsamości, lex. 8^o str. 4. Cena 10 ct.
- F. Kreutz: O przyczynie błękitnego zabarwienia soli kuchennej, lex. 8^o str. 13. Cena 25 ct.
- L. Marchlewski: Synteza cukru trzcinowego, lex. 8-o, str. 6. Cena 10 ct.
- A. Mars: O złośliwym gruczolaku macicy (Adenoma destruens uteri) (z jedną tablicą) lex. 8^o str. 15. Cena 50 ct.
- A. Mars i J. Nowak: O budowie i rozwoju łożyska ludzkiego, lex. 8-o, str. 49. Z trzema tablicami. Cena 80 ct.
- F. Mertens: Przyczynki do rachunku całkowego, lex. 8^o, str. 14. Cena 20 ct.
 — O zadaniu Malfattego, lex. 8^o, str. 26. Cena 35 ct.
- W. Natanson: Studya nad teorią roztworów, lex. 8^o str. 38. Cena 50 ct.
 — O znaczeniu kinetycznem funkcji dysypacyjnej, lex. 8^o, str. 10. Cena 20 ct.
 — O prawach zjawisk nieodwracalnych, lex. 8-o, str. 28. Cena 50 ct.
- J. Niedźwiecki: Przyczynki do geologii pobraża karpackiego w Galicyi zachodniej, lex. 8^o, str. 13. Cena 20 ct.
- S. Niementowski: Syntezy związków chinazolinowych, lex. 8^o. str. 15. Cena 25 ct.
 — O utlenianiu związków chinazolinowych, lex. 8-o, str. 15. Cena 20 ct.
- J. Nowak: Badania doświadczalne nad etiologią skrobiawicy, lex. 8-o, str. 35. Cena 50 ct.
 — Dalsze badania nad budową i rozwojem łożyska ludzkiego, lex. 8-o, str. 32. Z dwiema tablicami. Cena 50 ct.
- J. Nusbaum: Przyczynki do kwestyi powstawania śródbłonek i ciałek krwi, lex. 8^o, str. 56, z 3 tablicami. Cena 1 zlr.
 — Lyssa i szczątki podjęzika zwierząt mięsożernych, lex. 8-o, str. 21, z jedną tablicą podwójną. Cena 35 ct

**Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności
 Serya III, Tom 1, Dział B.**

Treść zeszytu I.

- Vladislaus Kulczyński: Arachnoidea in colonia Erythraea a Dre K. M. Levander collecta (accedunt tabulae duae) (str. 1—64). — A. Wróblewski: O soku wyciśniętym z drożdży (z 4-ma rycinami) (str. 65—144).

Treść zeszytu II.

- A. Wróblewski: (c. d., str. 145—148) — E. Godlewski jun.: Początkowy okres rozwoju tkanki mięsnej prątkowanej zwierząt kręgowych (z tablicą III) (str. 149—162). — Fr. Krzysztalo wicz: Porównanie histologicznych cech wysypek kilowych ze zmianami klinicznie do nich podobnemi (z 3-ma tablicami barwnymi IV, V, VI) (str. 163—204). — Józef Grzybowski: Otwornicewarst w inoceramowych okolicy Gorlic (z tab. VII i VIII) (str. 205—224).



Treść zeszytu III.

- J. Grzybowski: Otwornice warstw inoceramowych okolicy Gorlic (z tabl. VII i VIII) (str. 225—288) (dokończenie). — E. Godlewski i F. Polzeniusz: O śródcząsteczkowemu oddychaniu nasion pogrążonych w wodzie i tworzeniu się w nich alkoholu (str. 289—368).

Treść zeszytu IV.

- J. Beck A.: Zjawiska elektryczne w rdzeniu paciierzowym (z jedną tablicą) (str. 369—430). — T. Browicz: O pochodzeniu sub-stancji skrobiowatej (z 3-ma tablicami) (str. 431—448).

Treść zeszytu V.

- T. Browicz: O pochodzeniu substancji skrobiowatej (z 3-ma tablicami) (dokończenie, str. 449). — E. Godlewski (jun.): Różwój tkanki mięsnej w mięśniach szkieletowych i w sercu zwierząt ssących (z 2-ma tablicami) (str. 450—496). — A. M. Przesmycki: O paru rodzajach pierwotniaków pasorzytujących we wrotkach (*Rotatoria*) (z 3-ma tablicami) (str. 497—528).

Treść zeszytu VI.

- A. M. Przesmycki: (dokończenie, str. 529—544). — A. Rosner: O powstawaniu ciąży bliźniaczej monochorialnej (1 tabl.) (str. 544—600). — W. Friedberg: Otwornice warstw inoceramowych okolicy Rzeszowa i Dębicy (4 tabl.) (str. 601 do 668). — M. Kirkor: O zmianach szybkości ruchu krwi w mięśniach prądkowatych podczas ich czynności dółowej i odruchowej (1 tabl.) (str. 669—693).

Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności
Serya III, Tom 2, Dział B.

Treść zeszytu I.

- M. Rybiński: Coleopterorum species novae minusve cognitae in Galicia inventae Accedunt tab. duae (str. 1—8). — W. Kulczyński: Species Oribatarum (Oudms) (Damaeinarum) Michael in Galicia collectae. Accedunt tab. duae (str. 9—56). — K. Rogoziński: O fizyologicznej rezorbey bakteryj z jelita (1 tabl.) (str. 57—64).

Treść zeszytu II.

- K. Rogoziński: O fizyologicznej rezorbey bakteryj z jelita (1 tabl.) (str. 65—158q). — J. Trzebiński: Wpływ podrażnień na wzrost pleśni *Phycomyces nitens* (1 tabl.) (str. 159—196). — S. Krzemieniewski: Wpływ soli mineralnyku na przebieg oddychania kielkujących roślin (2 tabl.) (str. 197—208).

Treść zeszytu III.

- S. Krzemieniewski: Wpływ soli mineralnych na przebieg oddychania kielkujących roślin (2 tabl.) (dok. str. 209—245). — Wł. Szajnocha: O pochodzeniu oleju skalnego z Wójczy w Królestwie Polskiem (str. 236—240).

Rozprawy Wydziału mat.-przyrod. wychodzą od r. 1901 w dwóch działach
A. (nauki matematyczno-fizyczne), B. (nauki biologiczne).

Każdy dział będzie wychodził w zeszytach, obejmujących o ile możności cały materiał posiedzenia miesięcznego Wydziału (których jest 10 do roku), w całych arkuszach druku z ciągłą paginacją. Z końcem roku dołączona zostanie do ostatniego zeszytu każdego działu karta tytułowa i spis prac, w tomie zawartych. Bez względu na możliwą ilość materiału, zawartego w tomie, ilość rycin lub tablic, cena tomu z działu A. wynosić będzie tylko 8 kor., a z działu B. 10 kor. rocznie — w Królestwie Polskiem dział A. 3 rs., a dział B. 4 rs. rocznie.

Skład główny: na Galicyę — księgarnia Spółki wydawniczej w Krakowie;
na Królestwo Polskie: księgarnia Gebethnera i Wolffa w Warszawie.

