

Ilinka Senčar – Čupović

Zavod za povijest prirodnih, matematičkih
i medicinskih znanosti HAZU, ZagrebJEDAN KEMIJSKI RUKOPIS IZ KNJIŽNICE SAMOSTANA MALE
BRAĆE U DUBROVNIKU IZ PRVE POLOVICE 19. STOLJEĆA

U knjižnici samostana Male braće u Dubrovniku sačuvan je veći broj rukopisa iz prirodnih znanosti, a većina tih tekstova služili su kao školska skripta. Neki od tih rukopisa nastali su u Dubrovniku, dok su drugi doneseni nakon završenih studija na stranim sveučilištima. Među rukopise koji su nastali izvan Dubrovnika i koji su odraz evropske znanosti vremena u kojem su napisani može se ubrojiti i rukopis »Chimica« napisan 1833. g. Sačuvan je samo manji dio tog rukopisa, tj. sveščić II i sveščić XII. [1] Oba sveščića nose podatak da su napisani 1833. g. ali nije navedeno ime tko ih je napisao.

U rukopis je umetnuta cedulja s napomenom O. Badurine, koji je sređivao rukopise u knjižnici samostana Male braće: »Ovi fascikli ne nose ime autora. Međuto ja držim kao stalno: Ovo su scripta pat. Evangelistae Kuzmića koji je 1833. počeo učiti u Padovi na državnom sveučilištu da se osposobi za farmacistu. Dub. 1/6 1960.« U II sveščiću rukopisa »Chimica« zastupljeno je mišljenje o postojanju jednostavnih inponderabilnih tvari, kao što je kalorik, te da postoje i fluidi topline, svjetla, elektriciteta i magnetizma. [1] Sveščić XII istog rukopisa posebno je zanimljiv s aspekta istraživanja povijesti organske kemije, a u njemu opisane kemijske spoznaje i metode odgovaraju modernom kemijskom znanje tridesetih godina 19. st.

Prihvatljiv je podatak da je rukopis »Chimica« napisao Kuzmić za vrijeme svojih studija u Padovi. Ivan Kuzmić bio je dobro poznat u dubrovačkim zdravstvenim i znanstvenim krugovima, a bio je i cijenjen i izvan svog rodnog grada [12]; o njegovu djelovanju sačuvano je i objavljeno mnogo podataka.

Kuzmić je bio »prvi diplomirani apotekar« u ljekarni samostana Male braće, a poznati su i razlozi zbog kojih je bio upućen na studij farmacije u Padovi 1833. g. Dubrovnik je u to vrijeme potpadao pod vlast Austrije i morao se prilagoditi njezinim zakonima. Prema instrukcijama objavljenim u Zadru 1816. g. o usklađivanju ljekarničke službe u novopripojenim krajevima, upravitelj ili provizor ljekarne morao je završiti studij farmacije na nekom od carskih sveučilišta (čl. 2), a nije mogao kao do tada sticati potrebna znanja samo u ljekarni. Da bi udovoljila propisima i održala kontinuitet djelovanja svoje ljekarne uprava samostana Male braće poslala je na studij farmacije I. Kuzmića koji je ispunjavao uvjete za upis na svučilište. [13]

Ivan Evangelista Kuzmić (1807 – 1880) rođen u Dubrovniku, završio je gimnaziju u svom rodnom gradu u starom »Collegium Ragusinum« i filozofsko-teološki studij u samostanu Male braće [13]. Proveo je četiri godine kao vježbenik u ljekarni samostana, pokazivao je poseban interes za farmaciju i prirodne znanosti što je

dalje razvijao tokom svog studija u Padovi, »a u tome mu je pomagao prof. Catullo« [9]. Njegova sveučilišna diploma nije sačuvana, ali je poznato da je studij završio »di buon successo« [13].

U austrijskim zemljama se 1830-tih godina farmacija studirala na medicinskim fakultetima u Beču, Pragu, Padovi i dr. [11]. Studij je trajao dvije godine; u prvoj godini studija slušala su se predavanja iz mineralogije, zoologije i botanike, a u drugoj godini predavala se kemija i farmacija. Na pr. prema nastavnom planu bečkog sveučilišta predavanja iz prirodnopisa bila su za studente farmacije prilagođena njihovim potrebama, a za kemiju se navodi da se učila cijelu godinu. Nakon općeg uvoda iz teoretske i praktične kemije proučavala su se specijalna poglavlja. Podatak o tome kakva se važnost, za studente farmacije, pridavala studiju kemije te poznavanju laboratorijske tehnike i kemijskih metoda, nalazimo u obavezi studenata koji su morali prije nego bi prijavili rigoroz (strogi ispit) izraditi dva ljekovita preparata i usmeno obrazložiti kojim kemijskim postupcima su ih pripremili [11].

Sadržaj teksta u rukopisu »Chimica« odgovara sveučilišnom programu nastave kemije koja se slušala u okviru studija farmacije. Kemijski spojevi opisani u XII sveščiću tog rukopisa ubrajaju se u različite grupe organskih spojeva: u alkohole, etere i alkaloide. Za njihovu pripremu opisane su različite kemijske metode: na pr. destilacijom u posebno opisanoj aparaturi priređuje se eter, ekstrakcijom se izolira kinin i cinchonin iz kore kininovca, koji se dalje pročišćavaju kristalizacijom, dok se alkohol dobiva fermentacijom iz prirodnih materijala, a zatim se vrši destilacija. U rukopisu se često navode imena kemičara i farmaceuta koji su opisani postupak razvili ili usavršili, a ističu se prednosti i nedostaci pojedinih kemijskih metoda.

XII sveščić rukopisa »Chimica« sadrži 13 stranica teksta napisanog uglavnom čitljivim rukopisom i obrađuje metode pripreme čistog kinin sulfata, supstance koji se koristi kao lijek protiv malarije, kao i metode dobivanja etera i alkohola. Na prve četiri stranice rukopisa opisani su različiti kemijski postupci izoliranja kinina i cinchonina iz kore kina-drva te metode odvajanja tih srodnih alkaloida. Savjetuje se eksperimentatoru da treba uvijek odabrati onu kvalitetu kininovca koja sadrži manje cinchonina a istovremeno veću količinu kinina, te se preporučuje ekstrakcija »žute kine«. Špominje se korištenje različitih kemijskih metoda »koje se bitno razlikuju po vrijednosti upotrebljenog otapala« bilo da se pomoću njih obrađuje kina-drvo ili se koriste za odvajanje kinina od cinchonina, a postupak se može vršiti vodom, alkoholom, potašom, vapnenom vodom, sulfatnom ili kloridnom kiselinom i drugim sredstvima. Ističe se na pr. da se iz vodenog ekstrakta ne dobiva cjelokupna količina kinina, koju sadrži ekstrahirano kina-drvo; da se ekstrakcijom pomoću alkohola, koju su koristili P. J. Pelletier (1788–1842) i J. B. Caventou (1795–1877) ekstrahiraju sve soli kinina i cinchonina iz kore, ali da je taj postupak skup; te da je ekonomična metoda ekstrakcije pomoću razr. otopine potaše (koju je predložio Badalier) itd. Ekstrakcija s razr. sulfatnom kiselinom koju je koristio E. O. Henry (1798–1873) daje bolje rezultate negoli ekstrakcija s bilo kojim drugim otapalom.

Za pripremu kinin sulfata preporuča se metoda pomoću razr. sulfatne kiseline (po Melandriu) i opširnije je opisan taj postupak: 10 dj. u prah razmrvljene »žute kine« kuha se sa 40 dj. vode zakiseljene sulfatnom kiselinom, taj postupak se ponavlja novim otapalom dva do tri puta, odvoji se ostatak, ekstrakti se ujedine i koncentriraju. Nizom opisanih kemijskih postupaka dobiju se kristali kinin sulfata, koji se pročišćavaju ponovljenom kristalizacijom s aktivnim ugljenom. Ističe se

ćoj vodi, a slabo topiv u hladnoj vodi, topiv je u alkoholu, a vrlo malo topiv u eteru, sadrži kristalnu vodu koju ne gubi potpuno pri taljenju itd.

Od 5. do 8. stranice rukopisa raspravlja se o alkoholu, koji se dobiva, kako je svima poznato, destilacijom slabijih vina, a također i fermentacijom ostatka grožđa dobiva se »l'acqua vite«. Ona se također može dobiti iz svih slatkih tvari ili onih koje sadrže škrob, ako se podvrgnu alkoholnom vrenju. Žito, kukuruz, krompir, šećerna trska, jabuke, kruške, šljive i dr. stvaraju tekućine iz kojih se destilacijom dobiva alkohol, koji kao primjese sadrži acetatnu kiselinu, dosta vode, patočno ulje i dr. Destilacijom sa živim vapnom, nakon što se odbace prve frakcije destilata, dobiva se alkohol, koji se koristi za mnoge tehničke operacije, a koji se može počišćen upotrebljavati u ljekarnama pod imenom »Spiritus vini rectificatissimus«.

Za pročišćavanje alkohola predlaže se i destilacija s aktivnim ugljenom koji sadrži malo vapna; prvi dio destilata se ukloni, te ako se uzme 3/4 količine destilata dobiva se »Spiritus vini rectificatus« — farmaceutski. Za dobivanje apsolutnog alkohola predložene su različite supstance koje oduzimaju alkoholu vodu, na pr. potaša, soda i dr. ali one mijenjaju alkohol stvarajući taloge, a ne oduzimaju alkoholu cjelokupnu vodu. Najboljom metodom smatra se destilacija alkohola preko prženog kalcij-klorida, kojom se dobiva potpuno neutralni alkohol.

Slijedi opis svojstava apsolutnog alkohola koji je vrlo hlapiv, oštrog okusa koji peče, bijele je boje, jako higroskopan itd. Navodi se da mnoge jednostavne i složene tvari reagiraju s alkoholom, ali on na najosobitiji način reagira s kiselinama. Kisik pomiješan s parama alkohola djelovanjem električne varnice izaziva detonaciju.

Klor, brom i jod reagiraju s alkoholom (stvarajući »etere«), sumpor je u njemu dobro topiv; iz vruće otopine hlađenjem taloži se kristalizirani sumpor. I veliki broj soli dobro je topiv u alkoholu, alkohol reagira s nizom kiselina, sulfatnom, fosfatnom, nitratnom, mravljom, vinskom i drugim kiselinama dajući odgovarajuće taloge »različitih etera«.

Vrlo je zanimljiv podatak, koji ističe, da prema najnovijim analizama, koje se smatraju najtočnijima, da je alkohol građen od *jednog atoma kisika, dva ugljika i šest vodika*, tj. naveden je točan broj pojedinih elemenata u molekuli etilnog alkohola, koji 30-tih godina prošlog stoljeća nije još općenito bio prihvaćen, te su pojedine kemijske škole za taj spoj pisale različite kemijske formule.

Sinteza i svojstva etera opisani su od 9. do 13. stranice rukopisa pod naslovom »Del Etere solforico«, čiji je latinski naziv prema starijoj kemijskoj terminologiji bio »Aether sulfuricus«. Tekst započinje tvrdnjom da se najboljom metodom za pripremu etera smatra postupak koji je uveo P. F. G. Boullay (1777–1858); zatim slijedi opis te metode, ali on nije dovoljno jasan. Kako je Boullayeva metoda dobro poznata u starijoj kemijskoj literaturi nejasnoće u rukopisu mogle su se objasniti i nadopuniti. Sinteza etera vrši se u retorti destilacijom smjese sulfatne kiseline i etilnog alkohola, tokom reakcije dodaju se nove količine alkohola iz druge posude kroz cijev (ili kroz lijevak za dokapavanje) tako, da se alkohol dovodi ispod nivoa tekućine u retorti. Predesetilirana tekućina sakuplja se u dobro hladenu predlošku, da se ne bi izgubio eter koji je jako hlapiv. U tekstu se spominje da se retorta smješta u pješčanu kupelj te da su spojevi aparature za destilaciju međusobno zalijepljeni, a da eter koji je predestilirao sadrži vodu i alkohol; alkohol se oduzima ispiranjem, a voda prečišćavanjem preko kalcij-klorida. Eter dobiven ovim postupkom, navodi se u rukopisu, ima nedostatak da sadrži više alkohola ne-

goli eter priređen drugim postupcima, ali je prednost ove metode u tome što dobiveni eter ne sadrži sulfatnu kiselinu i druge primjese. Ističe se da se ovim postupkom iz spomenutih kemikalija dobiva najveća količina etera. Raspravlja se o omjeru reaktanata i spominje se da se eter može prirediti mješanjem jednakih dijelova sulfatne kiseline i alkohola u aparaturi sličnoj onoj ranije opisanoj, ali da tada nastaju nusprodukti u drugim količinama.

Govoreći o svojstvima etera ističe se da pročišćeni eter ne mijenja boju lakmuš papira u crveno, da mu je točka vrelišta $28 - 29^{\circ} \text{R}$, ima svoj specifičan ugodan miris, okus koji pali, jedva je topiv u vodi, dosta je lagan, vrlo je hlapiv, ako ga se prelije preko ruke izaziva osjet hladnoće i ostavlja dugotrajan miris; otapa se u alkoholu, kisik iz zraka ga mijenja, miješanjem kisika s parama etera stvara se smjesa koja se zapali uz jaki prasak. Eter je najbolje otapalo za brom, otapa jod, a reagira s klorom. S različitim kiselinama (na pr. kloridnom, nitratnom i dr.) stvara odgovarajuće »etere«.

Posebno je istaknuto svojstvo etera da otapa veliki broj organskih tvari »zbog čega je njegova upotreba nenadomjestiva u mnogim analizama biljnih i životinjskih tvari«.

Za eter je također naveden točan broj atoma kisika, vodika i ugljika u spoju; građen je od *jednog atoma kisika, 4 ugljika i 10 vodika*. Zanimljiv je i pokušaj da se teoretski objasni priprava etera s aspekta tadašnjih teorija organske kemije.

*

Rukopis »Chimica« nastao je u ranijem razdoblju razvoja organske kemije i daje vrijedan podatak o tome da su se u nas već 30-tih godina 19. st. odrazile nove znanstvene spoznaje u toj oblasti kemije.

Krajem 18. st. prvi puta su se spojevi biljnog i životinjskog porijekla klasificirali u grupu organskih spojeva. Tvari, poput šećera i alkohola pročišćavale su se i koristile zbog njihovih posebnih svojstava već od davnina. Tokom srednjeg vijeka slučajno su dobiveni organski spojevi — eter i aceton, ali se tada nije smatralo da oni spadaju u neku posebnu kategoriju. Kasnije je primijećeno da su spojevi izolirani iz živih organizama manje stabilni i da lakše reagiraju od većine mineralnih spojeva. Takve tvari su klasificirane kao »organske«, a T. Bergman (1735–1784) je prvi 1780. g. naglašavao razliku između organskih i anorganskih spojeva, dok J. J. Berzelius (1779–1828) u svom udžbeniku 1828. g. prvi puta raspravlja o organskoj kemiji [6]. (Berzelius, J. J., »Lehrbuch der Chemie«, Band III/I, »Organische Chemie, 145–187). U priručniku organske kemije L. Gmelina (1788–1853), objavljenom 1848. g. [4] sakupljeno je do tada poznato znanje i metode iz te grane kemije. Upoređujući metode opisane u rukopisu s onima u Gmelinovu priručniku opažamo da su u rukopisu opisane tada najnovije metode organske kemije. Opisana je na pr. vrlo dobro poznata metoda P. J. Pelletiera i J. B. Caventoua za izolaciju kina (Ann. chim. 1820), metoda dobivanja kininovitih spojeva E. O. Henrya (Ann. Chim. 1827), kao i nekoliko postupaka P. F. G. Boullaya za sintezu etera (Ann. Chim. 1811.) — a spomenuli smo da je u rukopisu opširno opisana Boullayeva metoda dobivanja etera pomoću sulfatne kiseline.

U Gmelinovu priručniku iz 1848. g. navedene su stare formule za organske spojeve; na pr. za alkohol (Weingeist) formule $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$, za eter (Vinäther) formula $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}$ itd.

Rukopis »Chimica« pokazuje da su se putem nastave kemije širile moderne koncepcije pisanja kemijskih formula u vrijeme kada takve formule nisu bile orijentirano prihvaćene, niti su se koristile u udžbenicima i priručnicima kemije.

U 19. st. djelovao je u Evropi veći broj kemijskih škola koje su na različite načine pisale kemijske formule. Gmelinov sistem »ekvivalenata« prihvaćali su mnogi kemičari, dok je »molekularna teorija« A. Avogadra koja je objelodanila Daltonove i Gay-Lussacove koncepcije, objavljena 1811. g., ostala neprihvaćena i gotovo zaboravljena pedeset godina. Tek nakon I. međunarodnog kongresa kemičara 1860. g. na kojem je S. Cannizzaro (1826 – 1910) podsjetio učesnike kongresa na značenje Avogadrove hipoteze, došlo je do primjene jedinstvenog sistema atomskih težina i do jasnog razlikovanja atoma od molekule [7]. Četiri godine nakon kongresa objavljena je knjiga L. Meyera (1830 – 1895) »Die modernen Theorien der Chemie und ihrer Bedeutung für die chemische Statik« koja je mnogo doprinijela nastojanju da kemičari prihvate modernu tablicu atomskih težina i jedinstven način pisanja kemijskih formula. [6]

Međutim i poslije tog vremena nisu se u svim udžbenicima koristile moderne kemijske formule. Tako na pr. u prvom udžbeniku kemije na hrvatskom jeziku »Obća kemija za male realke« koju je objavio Pavao Žulić (1831 – 1922), profesor kemije na Velikoj realci u Zagrebu 1866. g. nalazimo stare kemijske formule [8]. Za vodu je Žulić pisao formulu HO; za etanol, koji naziva »etilova žesta ili vinovica« formulu $C_4H_6O_2$, a za eter, koji naziva »etilov kis« formulu C_4H_5O . Formule za eter i etanol u Žulićevoj kemiji odgovaraju formulama u Gmelinovu priručniku objavljenom 1848. g. Žulićev udžbenik pokazuje da su se u našoj znanstvenoj sredini sa zakašnjenjem širile moderne kemijske koncepcije.

Međutim rukopis »Chimica« upućuje da nisu objavljene knjige iz kemije bile *jedini izvor* kemijskog znanja u nas. Kemijske spoznaje prenosili su k nama i studenti koji su studirali u razvijanim evropskim znanstvenim centrima o čemu svjedoče skripta koja su sa sobom donosili.

U Dubrovniku, bogatom po svojoj znanstvenoj tradiciji [2], sačuvana su skripta iz kemije I. Kuzmića koja su zabilježila moderne kemijske koncepcije padovanskog sveučilišta u 19. st. Rukopis »Chimica« pokazuje da su na Sveučilištu u Padovi već 1833. g. bile prihvaćene Avogadrove formule za alkohol i eter. Avogadro je objavio točne formule za te spojeve 1821. g. Isti rukopis upućuje da je nastava kemije na Sveučilištu u Padovi anticipirala općenito prihvaćenje modernih kemijskih formula, a predavanja iz organske kemije obuhvaćala su tada najsuvremenije postupke i metode, koje su bile kritički ocjenjene.

Rukopis »Chimica« također je vrijedan pažnje ako ga se analizira s aspekta zdravstvenih prilika u Dubrovniku. Najbolje kemijske metode onog vremena za dobivanje kinina i kinin sulfata mogle su se korisno primijeniti u području ugroženom od malarije.

U okolicu Dubrovnika posebno su stanovnici Rijeke Dubrovačke i Stona stradavali od malarije. Povjesničari zdravstva ističu da je Ston bio jedan od najugroženijih središta malarije na cijelom našem primorju i da je malarija tamo harala kroz čitavo 19. stoljeće [5]. Osim toga zanimljivo je istaknuti da je eter, čija sinteza je detaljno opisana u rukopisu, našao vrlo ranu primjenu kao sredstvo za narkozu u Dubrovniku. Godinu dana nakon što je prvi puta u svijetu izvršena operacija u eter-narkozi, opisan je slučaj primjene etera kao sredstva za narkozu u operaciji izvršenoj u Dubrovniku 1847. g. [3].

LITERATURA

1. Dadić, Ž., »Prinos samostana Male braće prirodoslovnim znanostima« Samostan Male braće u Dubrovniku, Zagreb 1985, 367–374.
2. Dadić, Ž., Povijest egzaktnih znanosti u Hrvata, I i II dio, SN Liber, Zagreb 1982.
3. Dreščik, A., »Prve eter-narkoze u dalmatinskim bolnicama«, Iz hrvatske medicinske prošlosti, Zagreb 1954, 257–261.
4. Gmelin, L., Handbuch der Organischen Chemie, I Band, Hedelberg 1848; »Alkaloide« 150–162; »Vinäther« 527–544; »Weingeist, Alkohol, Weinalkohol« 545–610.
5. Jeremić, R., Tadić, J., »Prilozi za istoriju zdravstvene kulture starog Dubrovnika«, Beograd 1938, I dio, »Malaria« 119–121.
6. Leicester, H. M., The Historical Background of Chemistry, New York 1956, 172–188.
7. Palmer, W. G., »A History of the Concept of Valency to 1930«, Cambridge University Press, Cambridge 1965, 3–44.
8. Senčar-Čupović, I., »Prva organska kemija na hrvatskom jeziku i dosad nepoznati podaci o njezinu autoru Pavlu Žuliću«, Zbornik radova Trećeg simpozija iz povijesti znanosti, Zagreb 1981, 197–203.
9. Tartalja, H., »Znameniti dubrovački ljekarnici«, Spomenica 650-godišnjice ljekarne »Male braće« u Dubrovniku, Zagreb 1968, 77–88.
10. Tartalja, H., »Izobrazba farmaceuta«, Acta historica medicinae stomatologiae pharmaciae veterinae XVII/1, Novi Sad 1977, 5–18.
11. Tartalja, H., »Farmaceutska kemija u Hrvatskoj 19. stoljeća«, Zbornik radova Dugog simpozija iz povijesti znanosti, Zagreb 1980, 65–71.
12. Velnić, V., »Ljekarna Male braće u Dubrovniku«, Spomenica 650-godišnjice ljekarne »Male braće« u Dubrovniku, Zagreb 1968, 13–26.
13. Velnić, V., »Prvi diplomirani apotekar naše najstarije apoteke«, Farmaceutski glasnik XIV, Zagreb 1958, 256–265.

Ilinka Senčar-Čupović

A CHEMISTRY MANUSCRIPT FROM THE FRANCISCAN LIBRARY IN
DUBROVNIK FROM THE FIRST HALF OF THE 19th CENTURY

Summary

Chimica, dating from 1833, is one of the preserved manuscripts on natural sciences and part of Dubrovnik's scientific heritage. It is considered to have been written by Viktor Kuzmić, a pharmacist and a well-known figure in Dubrovnik's scientific milieu, during his studies at the University of Padua.

The preserved part of the manuscript gives detailed descriptions of the contemporary chemical methods such as the isolation of quinine from bark of the cinchona (Pelletier, Caventou /1820/ and others), the preparation of quinine sulphate (E. C. Henry /1827/ and others), and the preparation of ether (Boullay /1811/ and others). The advantages and disadvantages of a particular method are also pointed out.

The manuscript reflects European scientific ideas of the 1830 s. It is of particular interest to us as it dates from earlier steps of the development of inorganic chemistry.