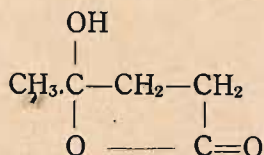
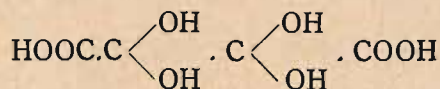


topnieje w temp. 37,2°. wrze w temp. 154° (14 mm.). Wskutek dwój-
sności w zachowaniu się chemicznem przyjmują dla kwasu lewulino-
wego dwa wzory: jeden — podany wyżej, drugi nast.:



Ze zjawiskiem podobnem spotykamy się w rozdziale o węglowoda-
nach.

Pierwszym w szeregu ketonokwasów dwukarbonylowych po-
winien być związek, odpowiadający kwasowi bursztynowemu o wzo-
rze: HOOC.CO.CO.COOH . W rzeczywistości połączenie to wystę-
puje w postaci uwodnionej, której przypisujemy wzór:



i nadajemy nazwę kwasu dwuhydroksywinnowego.

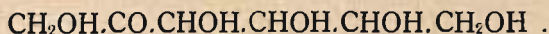
WĘGLOWODANY.

W soku winogronowym, obok innych ciał organicznych, spo-
tykamy dwa związki o wzorze sumarycznym $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ oraz związek
 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Jeden z tych związków $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, łatwiej od drugiego
w wodzie rozpuszczalny i łatwiej z niej krystalizujący, posiada od-
czyn obojętny, a więc nie zawiera grup kwasowych; pod działaniem
bezwodnika octowego przyłącza pięć reszt kwasu octowego, two-
rząc ester pięciooctowy — skąd wniosek, że w jego cząsteczce znaj-
duje się pięć grup hydroksylowych, czyli, że jest on pięciowodoro-
tlenowym alkoholem. Oprócz tego produkt ten daje wprowadzić nie
wszystkie, jak dopiero niedawno sprawdzono, lecz najwybitniejsze
reakcje charakterystyczne dla grupy aldehydowej. Poddany re-
dukcji, przechodzi w sześciorowodotlenowy alkohol—sorbit, z którego
znowu zapomocą redukcji jodowodem wytwarza się jodek n-he-
ksylu — a więc posiada łańcuch prosty. Dane te były w swoim cza-
sie uważane za dostateczne, aby na ich podstawie wyprowadzić dla
tego związku wzór budowy nast.:

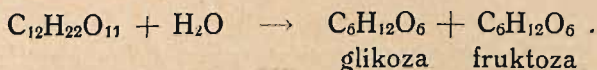


Jest to glikoza, czyli cukier gronowy.

Opierając się na zachowaniu chemicznem drugiego związku $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, zwanego fruktozą lub cukrem owocowym, nadano mu wzór nast.:



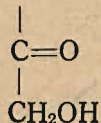
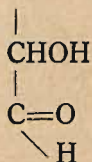
Cechą istotną związku $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ — sacharozy, cukru trzcinowego albo buraczanego, jest fakt, że, ogrzewany z wodą z dodatkiem kwasów, np. solnego lub siarkowego, łatwo ulega hydrolizie, której rezultatem jest glikoza i fruktoza:



Takie związki, jakich przykładem mogą być: glikoza, fruktoza, sacharoza, nazywamy węglowodanami albo cukrami. Nazwa „węglowodany” powstała z tej racji, że w związkach do tej gromady ciał należących, a otrzymywanych z przyrody, stosunek wodoru do tlenu jest 2 : 1, a więc taki sam, jak stosunek tych pierwiastków w wodzie. Rzecz ta jednak, charakteryzując w pewnej mierze cukry wytwarzane przez przyrodę, nie jest warunkiem koniecznym dla wszystkich związków tego działu. Sztucznie można otrzymać produkty bezsprzecznie należące do cukrów, w których jednak stosunek wodoru do tlenu jest inny; za przykład służyć może metyloopen-toza czyli ramnoza o wzorze:



Węglowodany dzielimy na proste czyli monozy (monosacharydy — jednocukrowce) i złożone czyli poliozy (polisacharydy — wielocukrowce). Do węglowodanów prostych zaliczamy takie aldehydy lub ketonoalkohole, w których grupa aldehydowa albo ketonowa bezpośrednio sąsiaduje z grupą alkoholową:

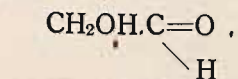


Związki te nie są zdolne do hydrolizy. Węglowodanami złożonemi nazywamy związki, które, ulegając hydrolizie, dają jako produkty ostateczne monozy.

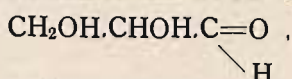
Monozy.

(Monosacharydy czyli jednocukrowce).

Zgodnie z podaniem wyżej określeniem do monoz należą:



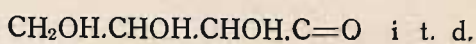
aldehyd glikolowy



aldehyd glicerynowy



dwuhydroksyacetone



aldehyd erytrytowy \backslash H

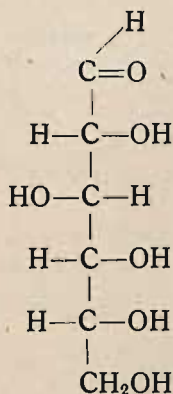
Słownikwo. Chcąc nazwać węglowodan prosty, przed końcówką — oza stawiamy początek nazwy greckiej liczebnika, odpowiadającego liczbie atomów węgla, związanych w danem połączeniu z grupami wodorotlenowemi wraz z atomem węgla, wchodzącym w skład grupy karbonylowej, np. tetroza, pentoza, heksoza. W celu odróżnienia aldehydoalkoholu od ketonoalkoholu wytworzono nazwy — aldoza, ketoza. Łącząc w jednym wyrażeniu obiedwie podstawy słownictwa, dochodzimy do takich nazw, jak aldopentoza lub ketoheksoza. Każdy poszczególny węglowodan posiada swe imię własne.

Alkoholaldehydy i alkoholoketony o małej liczbie atomów węgla w cząsteczce, z wyjątkiem dwuhydroksyacetonu, nie odgrywają roli ważniejszej, dopiero pentozy, a zwłaszcza heksozy posiadają znaczenie pierwszorzędne. Omawiając monozy, będziemy mieli na względzie głównie spotykane w przyrodzie pentozy i heksozy.

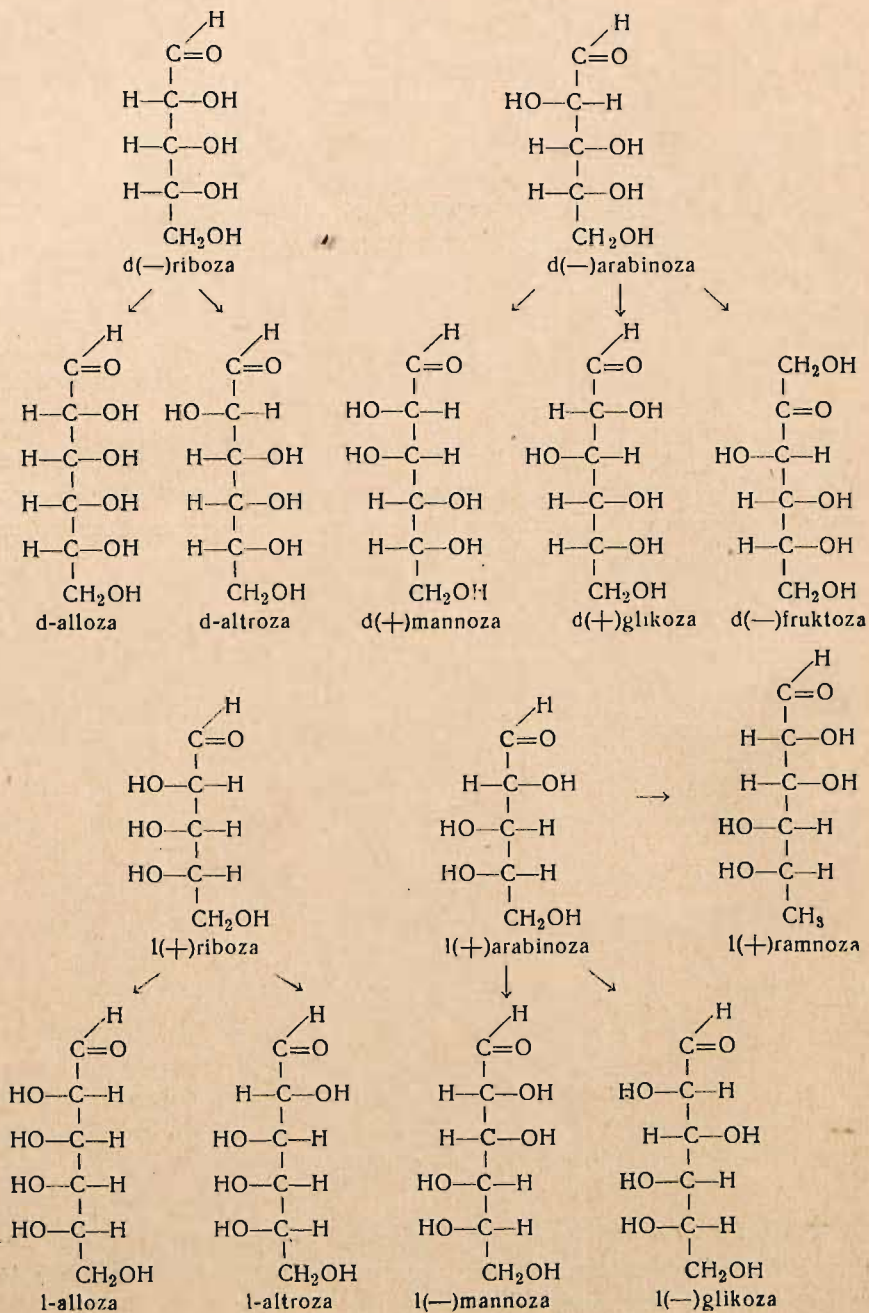
O t r z y m y w a n i e. Najważniejsze monozy występują w przyrodzie w stanie wolnym, a także w połączeniu z innymi ciałami, tworząc związki o charakterze eterów, nazwane monozydami. W praktyce otrzymują węglowodany proste przeważnie z odpowiadających im polioz przez ich hydrolizę. Pentozy uzyskujemy przez rozkład hydrolityczny węglowodanów złożonych, nazywanych pentozanami, znajdujących się w słomie, gumie arabskiej i t. p., heksozy wytwarzamy podobnie z krochmalu, błonnika, inuliny.

Właściwości fizyczne. Rozpatrywane przez nas monoz są to ciała stałe, krystaliczne, bezbarwne; topią się bez rozkładu, natomiast rozkładają się w temperaturach wyższych tak, że nie są zdolne do destylacji; posiadają w mniejszym lub większym stopniu smak słodki. W wodzie rozpuszczają się bardzo dobrze, źle w alkoholu, w eterze są nierozpuszczalne. Występują w przyrodzie jako ciała optycznie czynne. W cząsteczce aldopentozy znajdują się trzy niesymetryczne atomy węgla, a więc teoria przewiduje: $2^3 = 8$ optycznie czynnych izomerów i 4 związki racemiczne; aldoheksozy, mając cztery węgle niesymetryczne, powinny dać: $2^4 = 16$ odmian czynnych i 8 racemicznych. Znaczna liczba tych odmian została istotnie wykryta i zbadana.

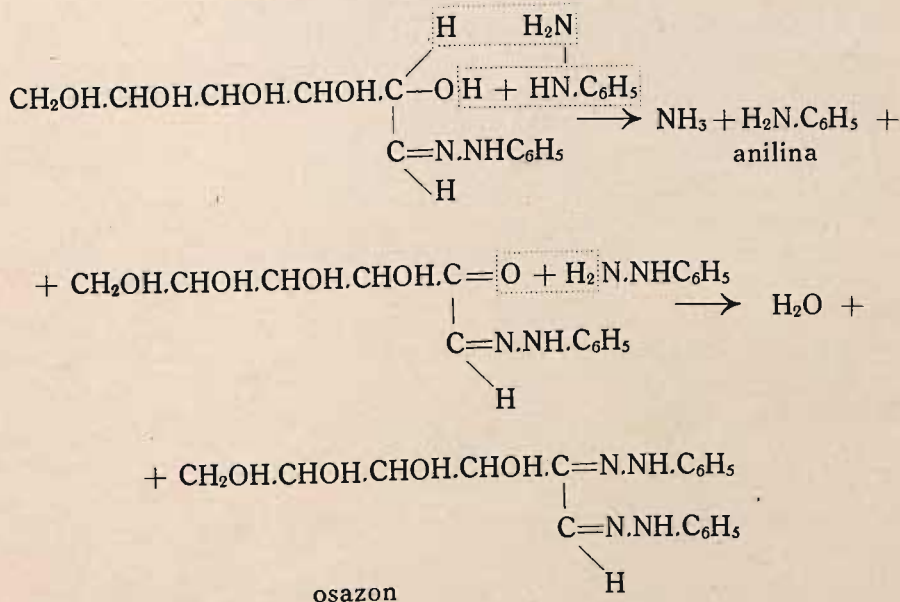
Prace nad poznaniem budowy przestrzennej monoz, nad ich stosunkami genetycznymi stanowią piękną zdobycz nowoczesnej chemii organicznej. Niżej będą podane najwięcej charakterystyczne i ciekawe reakcje cukrów prostych, dające podstawy do wyprowadzenia ich budowy; chcąc jednak krok za krokiem dochodzić do wyświetlenia wzoru każdej z monoz i jej pokrewieństwa z innemi, wypadłoby niepomniernie rozszerzyć ramy wykładu niniejszego. Wystarczy, gdy podkreślimy, że podstawą i początkiem dalszych badań było wszechstronnie uzasadnione wyprowadzenie wzoru przestrzennego d-glikozy w postaci nast.:



Opierając się na budowie d-glikozy, zdołano po szeregu mo-
 zolnych badań i dociekań nadać wzory innym monozom. Wzory te
 znajdują się w załączonej tablicy.

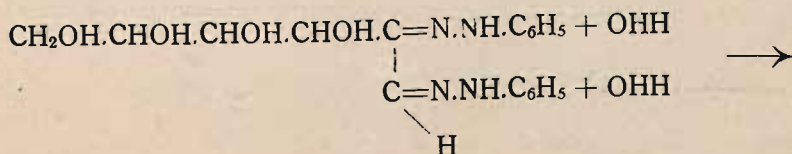


zyny. Wskutek tego powstaje z niej amonjak i związek $C_6H_5NH_2$ — fenyloamina, inaczej anilina. Wytworzona w ten sposób grupa karbonylowa reaguje z jedną jeszcze cząsteczką fenylohydrazyny, tworząc połączenie nazywane osazonem:

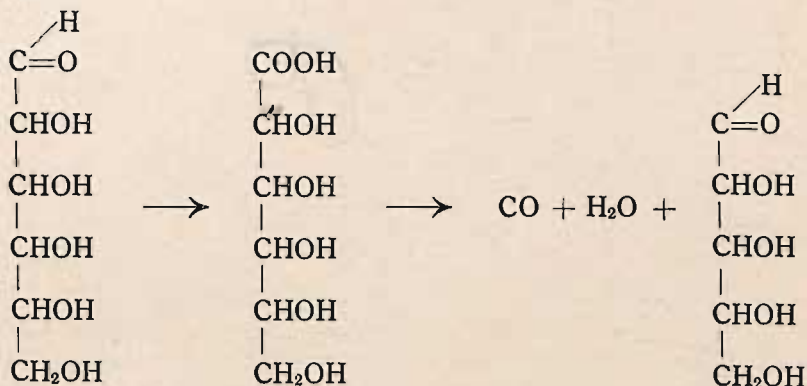


Ponieważ osazony są to ciała stałe, krystaliczne, w wodzie nierozpuszczalne, można przeto, wytwarzając je, wykryć nawet bardzo nieznaczne ilości węglowodanów, znajdujących się w mieszaninie z innymi ciałami.

Mają one i inne jeszcze znaczenie, można bowiem z ich pomocą zrealizować przejście od aldozy do ketozy. Osazon, poddany działaniu stężonego kwasu solnego, hydrolizuje, dając oson — związek o funkcji alkoholu, ketonu i aldehydu; jego umiejętna redukcja doprowadza do ketozy:



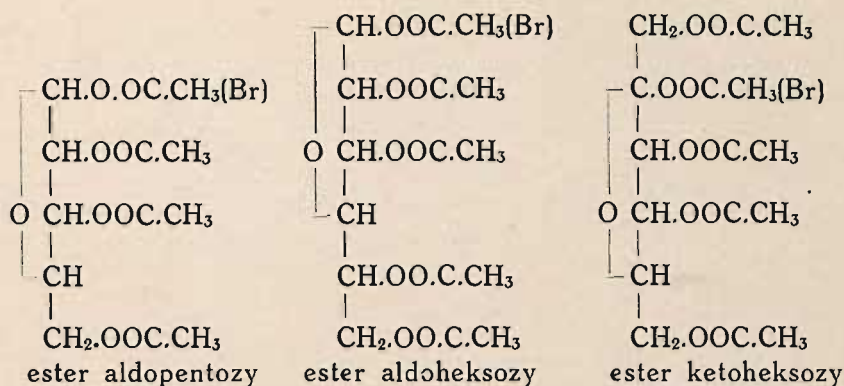
Ten sam skutek można osiągnąć, działając na aldozę nadtlenkiem wodoru i solami żelazowymi:



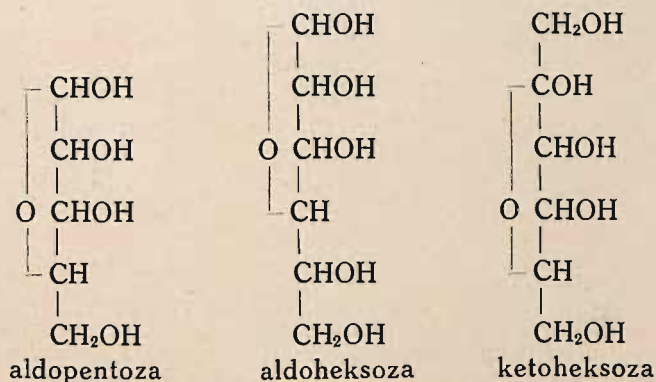
Cukry proste wykazują też cały szereg reakcyj charakterystycznych dla alkoholów:

1. Pod działaniem etylanu sodowego wymieniają jeden atom wodoru na sód.
2. Z tlenkami wielu metali, jak tlenek wapnia, strontu, baru, miedzi, ołowiu i innych, tworzą cukrzany, związki o charakterze nietrwałych soli, rozkładające się pod wpływem kwasu węglowego.
3. Zdolne są do wytwarzania estrów. W przyrodzie spotykamy estry kwasu siarkowego i fosforowego; w praktyce laboratoryjnej preparują estry octowe lub benzoesowe (kwas benzoesowy — $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$).

Związki te są w zgodzie formalnej z wyżej wyprowadzonymi wzorami monoz, bliższe jednak zapoznanie się z temi estrami (badania prowadzono z estrami octowymi) wykazuje zupełny brak zdolności do reakcyj grupy karbonylowej, a także niejednakową trwałość reszt kwasowych: reszta, stojąca na miejscu tlenu grupy karbonylowej, pod działaniem bromowodoru zamienia się na brom, pozostałe natomiast są silniej związane z węglowodanem. Zostało udowodnione, że estry te mają wzory nast.:

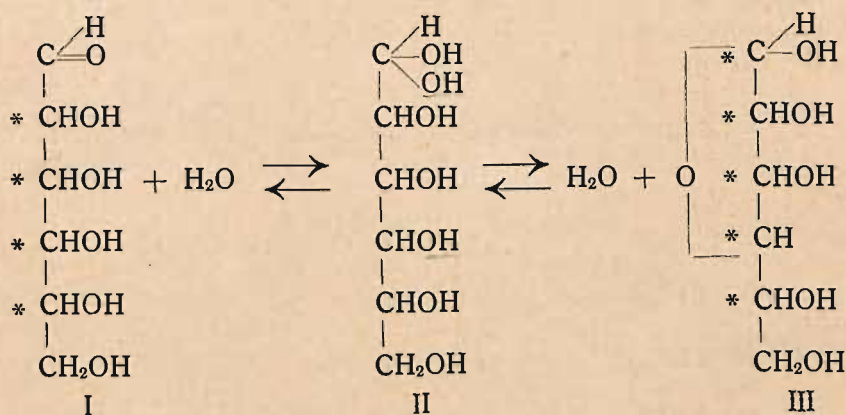


A więc powinny pochodzić od związków o budowie:



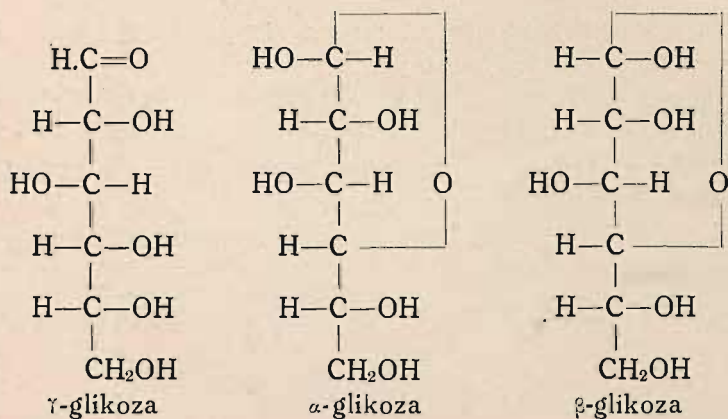
Doszliliśmy tedy do dwóch wzorów dla danej monozy; w jednym z nich, wyprowadzonym na podstawie reakcyj z odczynnikami na aldehydy i ketony, stwierdzamy istnienie grupy karbonylowej, w drugim, odpowiadającym budowie estrów, grupy tej niema, a występuje natomiast układ pierścieniowy. Rozbieżność tę godzimy przypuszczeniem, że wchodzą tu w grę zjawiska tautomerji. Mamy po temu szereg faktów, z których przytoczymy ważniejsze: reakcja barwna z kwasem fuksynosiarkawym (patrz str. 100), przebiegająca szybko z typowymi aldehydami, z aldozami idzie bardzo wolno;

aldozy, w przeciwieństwie do aldehydów, nie utleniają się samorzutnie, nadto początkowa wartość skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego, oraz, jak zauważono, i pewne inne własności fizyczne świeżych roztworów cukrów prostych, stopniowo się zmienia, aż do osiągnięcia pewnej granicy stałej, — zjawisko to nosi nazwę mutarotacji. Zachowanie powyższe świadczy na korzyść przyjętych przypuszczeń co do tautomerji. Zapomocą wzorów sprawę tę można ująć w sposób nast.:

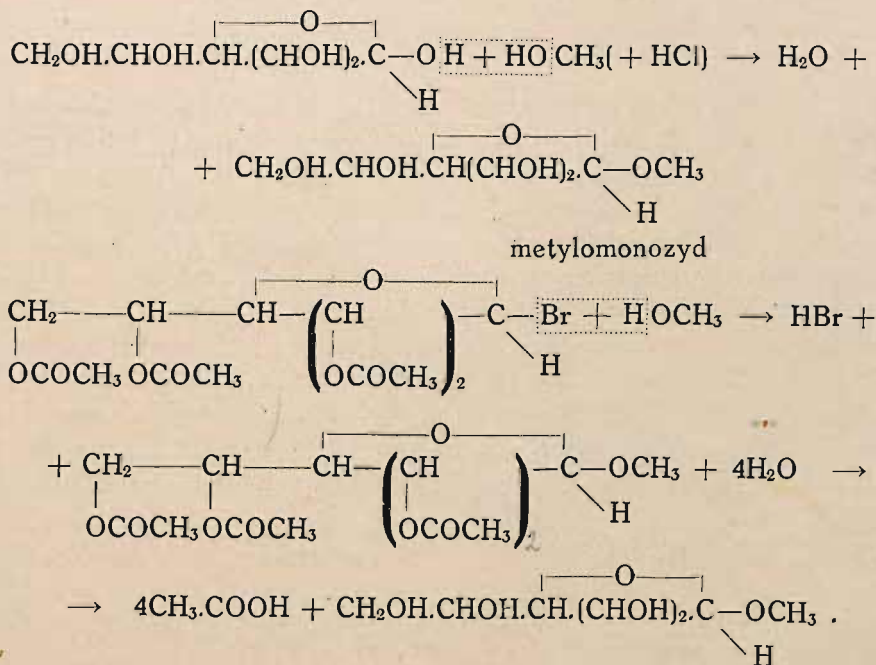


Wzór I nazywamy karbonylowoalkoholowym, wzór III, pomijając hipotetyczny II, — bezwodnikowym lub hemiacetalowym (półacetalowym).

Z porównania wzoru karbonylowoalkoholowego z hemiacetalowym wypływa, że posiada on o jeden niesymetryczny atom węgla więcej od pierwszego. Zgodnie z tem estry znane są w dwóch odmianach optycznie czynnych, a także dla pewnych cukrów, z glikozą na czele, udało się, dzięki odpowiednio dobranym warunkom krystalizacji, wykryć dwa izomery: α i β , różniące się od siebie czynnością optyczną, rozpuszczalnością i zawartością wody krystalizacyjnej. Zgodnie z tem wyobrażamy sobie glikozę w trzech odmianach o wzorach nast.:

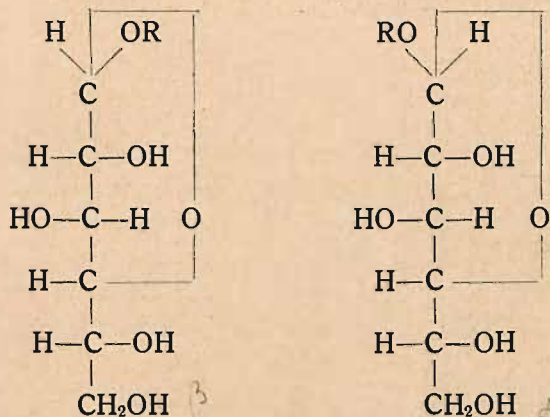


4. Etery monoz. Przez działanie chlorowodoru na roztwory cukrów prostych w alkoholach, albo z pochodnych bromoacetylowych i alkoholów oraz hydrolizę wytworzonego acetyloeteru, powstają produkty, które nazwać można ogólnie monozydami; z nich glikozydy są najlepiej opracowane. W związkach tych alkyl stoi na miejscu wodoru grupy hemiacetalowej monoz:



Wychodząc z monozydów, można stopniowo zamienić na alkyle i pozostałe wodory grup hydroksylowych.

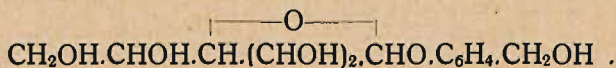
Monozydy mają charakter eterów; występują w dwóch odmianach stereoisomerycznych α i β , wykazujących pewną różnicę w trwałości pod wpływem kwasów, działających na nie hydrolitycznie, oraz w stosunku do pewnych enzymów, przyspieszających tę reakcję bądź tylko z jedną, bądź z drugą odmianą. Glikozydy mają wzory przestrzenne nast.:



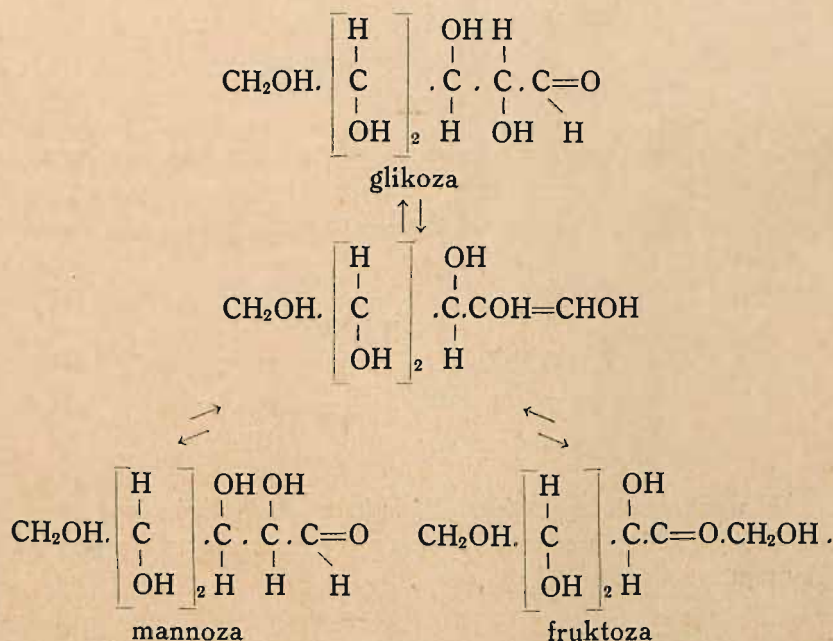
Dotychczas nie jest wyjaśnione, który z tych dwóch układów należy uważać za α , który zaś za β . Pewne glikozydy łatwo rozpadają się pod wpływem fermentów hydrolitycznych, znajdujących się w drożdżach, te oznaczamy jako α , inne, na które działa enzym gorzkich migdałów — emulsyna — nazywane są β glikozydami.

Monozydy naturalne są szeroko w przyrodzie rozpowszechnione, a z nich najczęściej spotykamy glikozydy. Monozydy dają jako rezultat swego rozpadu hydrolitycznego aldozę i związek przeważnie o funkcji mieszanej, zawierający grupę wodorotlenową; znane są też produkty, w których zamiast hydroksylu występuje grupa NH. Do glikozydów należą materiały, wyodrębniane z roślin, jak np. amygdalina, populina i inne; najdawniej poznana salicyna hydrolizuje na

glikozę i saligeninę: C_6H_4 $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, a więc posiada wzór następujący:



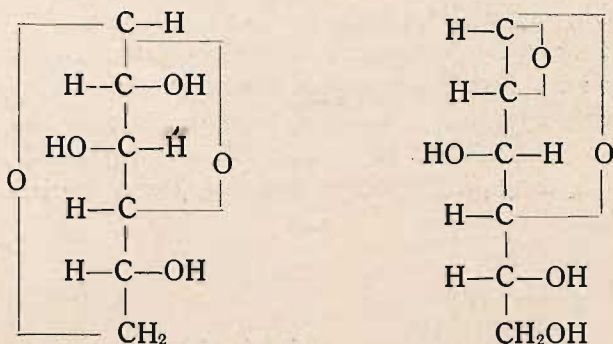
Działanie alkaliów. Poddając działaniu rozcieńczonych alkaliów pewną monozę, otrzymujemy mieszaninę monoz izomerycznych; wnioskujemy, że odbywające się tu reakcje są odwracalne, sam zaś proces chemiczny polega prawdopodobnie na enolizacji wyjściowej monozy i na następnem wytworzeniu grupy karbonylowej tak, że wodór grupy enolowej może nie tylko wrócić na swe miejsce pierwotne, lecz zająć i miejsca inne, wskutek czego powstają cukry izomeryczne. Tą drogą z glikozy otrzymujemy obok niej jeszcze mannozę i fruktozę:



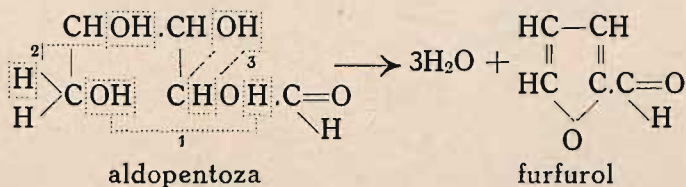
Alkalja więcej stężone wywołują rozpad cukrów prostych. Jest to zawiły szereg przemian, w którym zazwyczaj bierze także udział i tlen powietrza — w rezultacie wytwarzają się hydroksykwasz z kwasem mlekowym na czele. Aldozy w warunkach podobnych ulegają częściowo procesom polimeryzacyjnym, dając ciała lepkie, żywcowate.

Dehydratacja. Skupienie w cząsteczce monoz grup wodorotlenowych jest przyczyną łatwości, z jaką przebiega ich odwodnienie. Ostrożne ogrzewanie α i β glikozy powoduje wydzielenie się

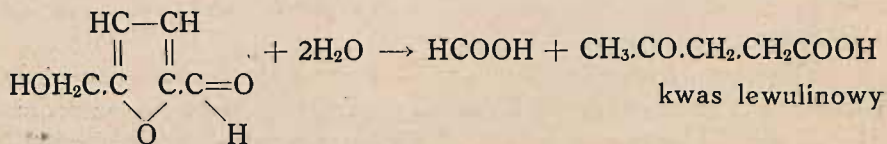
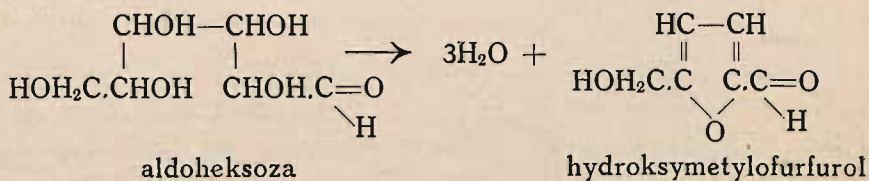
z nich jednej cząsteczki wody i powstanie t. zw. glikozanów, związków mało zbadanych, o przypuszczalnych wzorach nast.:



Ogrzewanie pentoz z kwasem siarkowym lub solnym wywołuje wydzielenie się z ich cząsteczki trzech cząsteczek wody i wytworzenie się aldehydu heterocyklicznego — furfurolu:



W warunkach analogicznych heksozy dają hydroksymetylofurfurol, który, pobierając wodę, rozpada się na kwasy mrówkowy i lewulinowy:

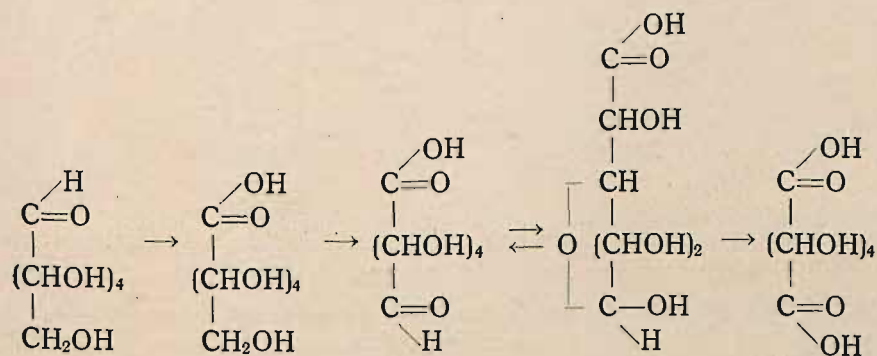


Jednocześnie powstają substancje o charakterze kwaśnym, do-
tychczas niezbadane, nazywane humusowemi. Tak furfurol, jak
i hydroksymetylofurfurol, dają z fenolami reakcje barwne; dzięki te-
mu zyskujemy czułą próbę na aldoheksozy, które, ogrzewane z kwa-
sem solnym i floroglucyną (jeden z fenolów trójwodorotlenowych —
 $C_6H_3(OH)_3$), dają czerwone zabarwienie (S e l i w a n o w).

Redukcja monoz. Ortęć sodowa redukuje cukry proste
na odpowiednie wielowodorotlenowe alkohole; z pentoz tworzą się
pentyty, z heksoz — hekstyty. Zapomocą jodowodoru redukcja
dojść może do jodku n-amylu lub hek sylu.

Ut len i a n i e. Podczas gdy ketozy podlegają utlenieniu tru-
dno i, w razie jego dokonania, cząsteczka ich rozpada się, to aldozy
utleniają się bardzo łatwo i na podobieństwo typowych aldehydów,
są środkami redukującemi: z amonjakałnym roztworem tlenu sre-
bra dają lustro, wydzielają za ogrzaniem tlenek miedziawy z od-
czynnika Fehlinga.

Opierając się na znajomości przebiegu utleniania aldehydów
i alkoholów, możemy wnioskować, że ten sam proces dla aldomonoz
powinien dać kolejno rezultaty nast.:

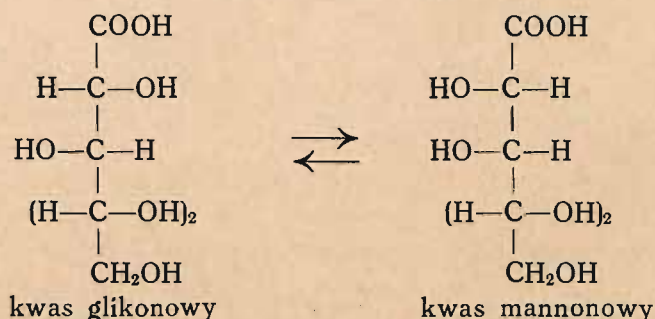


Badania doświadczalne są w zgodzie z powyższemi wywodami
teoretycznemi.

Pierwszym etapem utleniania aldoz zapomocą słabych środków
utleniających, jak woda chlorowa lub bromowa, woda i tlenek sre-
bra, rozcieńczony kwas azotowy, jest przejście grupy aldehydowej
w kwasową, czyli powstanie alkoholokwasu jednozasadowego. Z al-

dopentoz tworzą się kwasy pentonowe, np. z arabinozy — kwas arabonowy, z aldoheksosz — heksonowe, np. kwas glikonowy. Utlenienie to nie dotyka układu przestrzennego, który w otrzymanych hydroksykwasach pozostaje taki sam, jak w aldomonozach; to też liczba odmian izomerycznych tych alkoholokwasów odpowiada liczbie izomerycznych aldoz.

Kwasy te, ogrzewane z chinoliną (heterocykliczny związek zasadowy, C_9H_7N , temp. wrz. 239°) doznają przemiany stereoizomerycznej. Rzecz polega na tem, że układ przestrzenny reszt, związanych z atomem węgla sąsiadującym z grupą karboksylową, zmienia się na układ, odpowiadający odbiciu lustrzanemu pierwszego, aż do osiągnięcia równowagi; jest to zjawisko analogiczne do racemizacji. Po ogrzaniu z chinoliną bądź kwasu glikonowego, bądź mannonowego, otrzymujemy obok siebie obydwie te kwasy:



Drugim etapem utlenienia aldoz są alkoholoaldehydokwasy. Produkty te nazywamy kwasami penturonowemi, hekسونowemi. Z nich najlepiej jest opracowany kwas d-glikuronowy. Dochodzimy do niego nie bezpośrednio, lecz przez redukcję jednego z kwasów czterohydroksydypinowych, kwasu d-cukrowego, otrzymywanego w trzecim stadium utleniania d-glikozy, lub przez hydrolizę glikuronidów — glikozydów kwasu glikuronowego, posiadających tak, jak typowe glikozydy, budowę bezwodnikową (Smoleński, 1923).

W trzecim etapie utlenienia powstają z pentoz kwasy trójhdroksyglutarowe, z heksoz — czterohydroksydypinowe. Ich stereoizomerja odpowiada układowi przestrzennemu pentytów i hekсыtów.

Ważniejsze monozy:

Z pentoz o wzorze $C_5H_{10}O_5$ zanotujemy następujące aldozy:

1. l (+) - Arabinozę, otrzymywaną przez ogrzewanie z wodą i dodatkiem kwasu siarkowego gumy arabskiej lub żywicy drzew wiśniowych. Topnieje ona w temp. 160° ; istnieje w dwóch odmianach stereoizomerycznych α i β , skręcających płaszczyznę światła spolaryzowanego w różnym stopniu na prawo. Redukowana daje l-arabitol, utleniana — kwas l-arabonowy.

d (—) - Arabinozę można otrzymać z d-glikozy (patrz str. 189).

2. l (+) - Ksylozę, powstającą, podobnie jak l-arabinoza, ze słomy, z drewna; posiada skrętność prawą; ortęć sodowa przeprowadza ją w l-ksylit, rozcieńczony kwas azotowy — w kwas l-ksylonowy.

3. d (—) - Ribozę, znajdującą się w nukleoproteidach, najczęściej złożonych ciałach białkowych, związaną z ich częścią składową, nazywaną kwasami nukleinowymi. Jest to ciało hygroskopijne o temp. topn. 95° , skręca na lewo.

4. d (—) - Liksozę niespotykaną w przyrodzie, a otrzymaną sztucznie z aldoheksozy — d-galaktozy. Topnieje w temp. 101° .

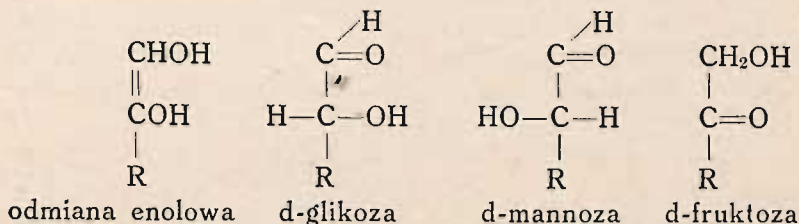
5. l (+) - Ramnozę nazywaną też *rozodulcytem*, należącą do metyclopentoz o wzorze $C_6H_{12}O_5$. Jej pochodne są dosyć rozpowszechnione w przyrodzie; można ją otrzymać z ramnozydów przez ich rozpad hydrolityczny. Kryształy l-ramnozy zawierają jedną cząsteczkę wody krystalizacyjnej i topnieją w temp. 93° ; bezwodna topi się w temp. 123° .

Inne aldopentozy, a także ketopentozy, większego znaczenia nie posiadają.

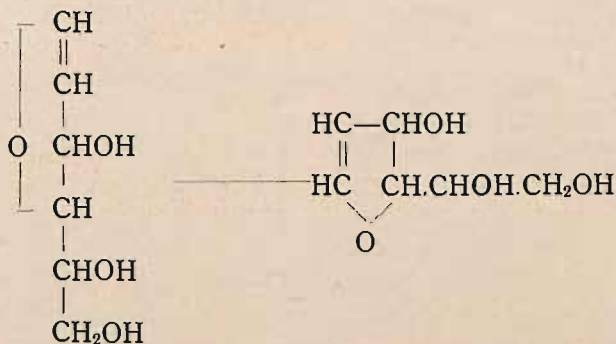
Najważniejszymi cukrami prostymi są heksozy — $C_6H_{12}O_6$. Z wyjątkiem jednej ketozy — fruktozy, wszystkie należą do aldoz.

1. d (+) - Glikoza, cukier gromowy, znany dawniej pod nazwą dekstrozy. Jest to najpospolitsza z aldoheksoz i najczęściej drobniawczo opracowana. W stanie wolnym znajduje się w wielu owocach i kwiatach; bywa w moczu, jako objaw chorobliwy. Technicznie fabrykują ją z krochmalu, poddając go hydrolizie; w sposób podobny może być otrzymywana i z cukru trzcinowego. Zależnie od warunków temperatury, krystalizuje bądź bezwodna o temp. topn. 146° , bądź z jedną cząsteczką wody krystalizacyjnej,

topniejąc w temp. 83°. Z d-glikozą są w najbliższym pokrewieństwie d-mannoza i d-fruktoza; wszystkie te trzy monozy można wyprowadzić z jednej wspólnej odmiany enolowej. Stosunki te ilustrują wzory poniższe:



Zgodnie z tem d-glikoza, d-mannoza i d-fruktoza dają osazon identyczny, w postaci ciała krystalizującego w małe igielki o barwie żółtej, topiące się w temp. 204 — 205°. Znaczną liczbę reakcji, dotyczących monoz, a w pierwszym rzędzie d-glikozy, przytoczyliśmy już wyżej; tu przypomnimy tylko, że redukcja d-glikozy prowadzi do sześciowodorotlenowego alkoholu d-sorbitu; jako produkty jej utlenienia znamy kwas d-glikonowy, kwas d-glikuronowy, kwas d-cukrowy; przez ogrzewanie do temp. 150° pod ciś. zmniejsz. wytwarzają się glikozany. Z estru pięciooctowego pod działaniem bromu powstaje bromczteroacetyloglikoza, z której przez redukcję cynkiem w kwasie octowym i odszczepienie zapomocą hydrolizy grup acetylowych, przechodzimy do związku, nazwanego glikalem (Fischer, Bergmann, Schotte, 1920) o nast. wzorze:



Związek ten, podobnie, jak i wspomniany poprzednio furfurol, jest pochodną furanu, mającego pierścień, złożony z pięciu atomów. Tworzenie się glikalu jest dowodem istnienia w α i β glikozie takiego

samego pierścienia. Fakt ten nie wyłącza jednakże możliwości istnienia nietrwałych odmian glikozy, mających pierścienie o mniejszej liczbie atomów.

1 (—) - Glik o z a, topniejąca w temp. 141° , otrzymuje się syntetycznie z l-arabinozy.

2. d (+) - M a n n o z a. Utleniając zapomocą słabych środków, spotykany w państwie roślinnem sześciowodorotlenowy alkohol d-mannit, otrzymujemy aldoheksosę — d-mannozę, topniejącą w temp. 132° ; jej odmiana lewoskrętna powstaje z l-mannitu lub z l-arabinozy.

3. d (+) - G a l a k t o z a występuje jako składnik cukru złożonego — laktozy — i bywa z niej otrzymywana zapomocą hydrolizy. Silnie skręca na prawo, znana w dwóch odmianach α i β , topnieje w temp. 168° . Redukuje się na dulcyt; z jej produktów utlenienia zasługuje na wzmiankę kwas d-galakturonowy i jego pochodne galakturonidy.

4. d (—) - F r u k t o z a, c u k i e r o w o c o w y, dawniej lewuloza, występuje w przyrodzie obok d-glikozy; znajduje się więc w owocach i kwiatach, a stąd w miodzie, który zawiera jej około 80%. Może być otrzymywana z inuliny, poliozy, wydobywanej z kłączów georginji, a także z sacharozy. Krystalizuje trudno; kryształy, wydzielające się z roztworów wodnych, zawierają jedną cząsteczkę wody krystalizacyjnej, z alkoholu są bezwodne i topnieją w temp. 95° . Płaszczyznę światła spolaryzowanego skręca silniej na lewo, niż d-glikoza na prawo. Wykazuje własności ketonoalkoholu; posiada również i takie cechy, na zasadzie których, podobnie jak aldozom, przypisują jej wzór bezwodnikowy.

Inne heksozy, jak g u l o z y, t a l o z y, i d o z y, zostały otrzymane drogami laboratoryjnymi i są od omówionych wyżej znacznie mniej zbadane.

Poliozy—Polisacharydy—Wielocukrowce

Związki, należące do polioz, dzielimy na dwie gromady: pierwszą stanowią biozy, triozy, tetrozy i t. d., drugą — polisacharydy wyższe. Skład pierwszych odpowiada wzorowi: n cząst. monoz mniej ($n - 1$) cząst. wody, drugich — n cząst. monoz mniej n cząst. wody.

Biozy czyli dwucukrowce.

Biozami nazywamy cukry, których cząsteczka składa się z dwóch monoz mniej jedna cząsteczka wody. Gdy w ich skład, jak to przeważnie bywa, wchodzi dwie reszty heksoz, to związki takie o wzorze sumarycznym $C_{12}H_{22}O_{11}$ noszą miano heksobioz; one to właśnie są szeroko, szerzej od monoz, rozpowszechnione w przyrodzie. Znacznie rzadziej spotykamy biozy, złożone z reszty heksozy i reszty pentozy, mające wzór $C_{11}H_{20}O_{10}$.

Własności fizyczne. Dwucukrowce, z maltozą czyli cukrem słodowym, laktozą czyli cukrem mlecznym oraz sacharozą czyli cukrem trzcinowym lub buraczanym na czele, są to, podobnie do monoz, ciała stałe krystaliczne, słodkawe lub słodkie, topniejące bez rozkładu. W wodzie rozpuszczają się bardzo dobrze, trudno w alkoholu, w eterze są nierozpuszczalne, posiadają czynność optyczną.

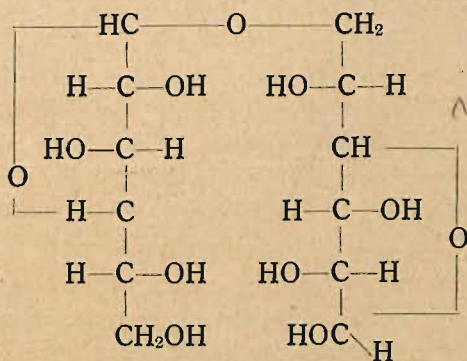
Własności chemiczne. Wodne roztwory tych związków łatwo ulegają hydrolizie, czy to zapomocą pewnych enzymów, czy też przez ogrzewanie z kwasami. Szybkość hydrolizy zależy od stężenia jonów wodorowych; reakcja ta zatem może mieć i zastosowanie specjalne, może służyć jako ocena siły kwasu.

Fewne biozy dają reakcje charakterystyczne dla monoz, inne ich nie dają; na tej podstawie wnioskujemy, że w cząsteczce pierwszych istnieje, lub może się w czasie odpowiedniego działania wytworzyć, grupa karbonylowa, warunkująca te zjawiska, w drugich zaś jej nie ma. Reakcje powyższe oraz inne jeszcze fakty pozwalają na wyprowadzenie przypuszczeń, dotyczących budowy bioz. Łatwość hydrolizy dowodzi, że dwie reszty monoz, stanowiące cząsteczkę biozy, są związane ze sobą nie zapomocą węgla, lecz przez tlen;

połączenie to ma charakter eterowy, czyli taki, jaki spotykamy w glikozydach; a więc dwucukrowce są także monozydami. Reszty monoz mają budowę hemiacetalową o pierścieniu niezawsze pięcioczłonowym. Jeżeli wyjdziemy z założenia, że w przyrodzie poliozy powstają z monoz przez wydzielenie wody, to pokaże się, iż w jednych wypadkach wydzielenie to odbywa się tak, że zostaje zniweczona grupa, mająca zdolność redukowania w jednej tylko monozie, gdy w drugiej pozostaje, w innych — zniweczeniu takiemu ulegają analogiczne grupy w obydwóch monozach. Na podstawach powyższych zostały wyprowadzone przypuszczalne wzory lepiej poznanych bioz.

Ważniejsze biozy.

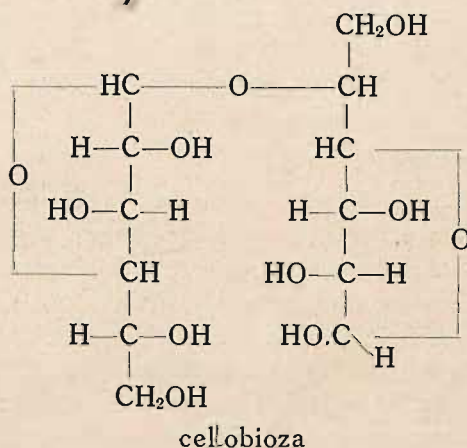
1. Maltoza czyli cukier słodowy. Jest to bioza otrzymywana przez hydrolizę krochmalu zapomocą siodu (siodem nazywamy ziarna jęczmienia, których kiełkowanie zostało przerwane w chwili odpowiedniej), ściślej dzięki obecności w nim fermentu diastazy; powstaje więc także podczas fabrykacji tak alkoholu etylowego z krochmalu, jak i piwa. Krystalizuje z jedną cząsteczką wody krystalizacyjnej, jest prawoskrętna; reaguje z fenylhydrazyną, dając osazon, redukuje płyn Fehlinga, utlenia się na kwas maltobionowy, w którym reszta d-glikozy jest połączona z resztą kwasu d-glikonowego. Hydrolizuje na dwie cząsteczki d-glikozy. Przypisują jej wzór nast.:



maltoza

Z badań szczegółowych wypływa, że maltoza jest α glikozidem d-glikozy.

2. Cellobioza lub celloza powstaje przez hydrolizę błonnika, wywołaną chemicznie; jest w smaku słabo słodka, skręca na prawo, daje reakcje monoz, hydrolizuje tak, jak i maltoza, na dwie cząsteczki d-glikozy. Opierając się na całokształcie jej zachowania chemicznego, wyprowadzono dla niej wzór poniższy:



3. Laktoza, cukier mleczny. Jak wskazuje nazwa, znajduje się w mleku (w ilości 3—6%); otrzymują ją z serwatki; krystalizuje z jedną cząsteczką wody krystalizacyjnej, którą traci w temp. 130° i topnieje w temp. 205°. Jest prawoskrętna; przez jej utlenienie uzyskujemy kwas laktobionowy, składający się z reszty galaktozy i kwasu d-glikonowego. Działa redukująco i powtarza inne reakcje monoz dzięki obecności grupy hemiacetalowej d-glikozy; hydrolitycznie rozpada się na galaktozę i d-glikozę. Jest ona β galaktozydem d-glikozy o budowie odpowiadającej cellobiozie.

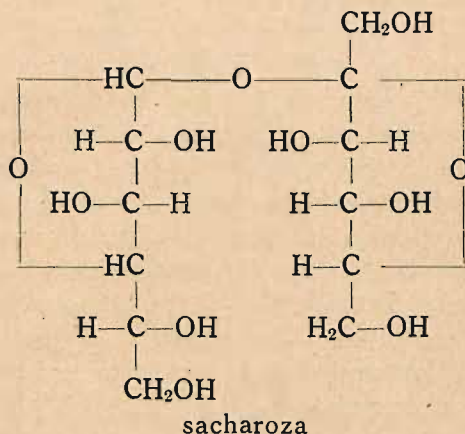
4. Sacharoza, cukier trzcinowy lub buraczany. Jest to w sensie użytkowym najważniejsza bioza, w przyrodzie bardzo rozpowszechniona. Był czas, gdy otrzymywano ją wyłącznie z soku trzciny cukrowej; od początku ubiegłego stulecia zaczęto również produkować cukier ze specjalnie do tego celu hodowanych buraków (Margraff). Po ich odpowiedniem pokrajanii przepuszczają przez nie wodę, która zajmuje w komórkach mniej-

sce soku (metoda dyfuzyjna); sok oprócz cukru zawiera wiele domieszek „niecukrów”. W celu ich strącenia zadają sok wapnem (defekacja); operacja ta powoduje jednak powstawanie cukrzanów, związków wapna z sacharozą, które rozkładają się dzięki nasycaniu soku dwutlenkiem węgla lub dwutlenkiem siarki (saturacja). Po przesączeniu przez prasy filtracyjne, odparowaniu wody zapomocą ogrzewania pod ciśnieniem zmniejszonym, otrzymuje się masa krystaliczna oraz mniej czysty syrop, oddzielany od cukru stałego na wirówkach. Przez zagęszczanie tego odcieku powstają nowe porcje cukru krystalicznego i nowy, więcej od pierwszego zanieczyszczony syrop. Powtarzając te ostatnie czynności kilkakrotnie, dochodzą ostatecznie do cieczy niekrystalizującej, której znaczna ilość zanieczyszczeń nadaje barwę prawie czarną i dlatego nazwaną melasem. Zawiera on jeszcze mniej więcej 50% cukru oraz różnorodne inne ciała, szczególnie zaś związki azotowe. Melas służy przeważnie do pędzenia alkoholu. Chcąc otrzymany cukier doprowadzić do większej czystości, poddają go po rozpuszczeniu w wodzie analogicznemu do wyżej opisanych szeregowi operacji wraz z odbarwianiem i farbowaniem ultramaryną — rafinują go. Taką rafinadą jest cukier w głowach i kostkowy. Cukrownictwo jest w Polsce jednym z przemysłów ważniejszych.

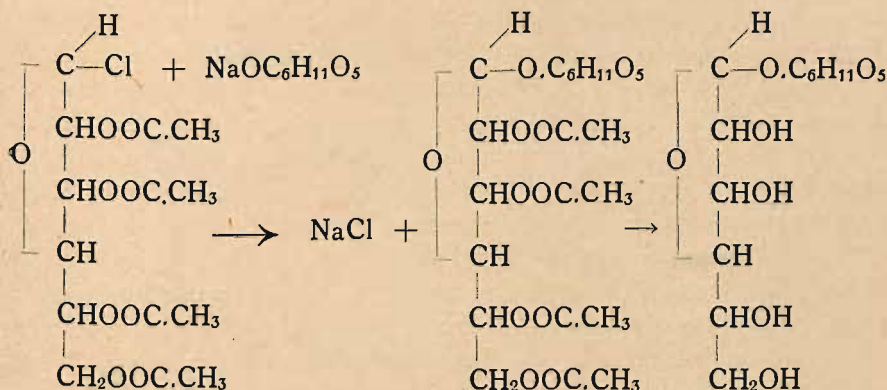
Kryształy cukru należą do układu jednoskośnego i w warunkach odpowiednich mogą wyrastać do znacznych rozmiarów (cukier lodowaty). Stygnąc po stopieniu, które zachodzi w temp. 160° , sacharoza daje bezkształtną, krystalizującą dopiero z biegiem czasu, masę szklistą (cukier jęczmienny), używaną do wyrobów cukierniczych. Przez ogrzewanie do temp. 210° wytwarza się ciemno-brunatna, gorzka, w znacznej swej części w wodzie rozpuszczalna mieszanina produktów rozkładu, nazywana karmelem.

Cukrzany jedno i dwuwapniowy rozpuszczają się w wodzie, trójwapniowy jest w niej nierozpuszczalny. Sacharoza nie daje reakcji monoz; hydrolizuje na d-glikozę i d-fruktozę. Uzyskany w ten sposób roztwór tych dwóch monoz skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego na lewo (patrz str. 201), gdy sacharoza jest prawoskrętna; więc jednocześnie z hydrolizą ma miejsce odwrócenie znaku skrętności czyli jego *i n w e r s j a*. Utało się, że mianem tem nazywamy hydrolizę sacharozy, a otrzymaną mieszaninę d-glikozy i d-fruktozy cukrem *i n w e r t o w a n y m* lub *p r z e m i e n i o n y m*.

Sprawa wzoru sacharozy zajmuje sporo miejsca w literaturze węglowodanów; w ciągu ostatnich dwóch dziesięcioleci został zdobyty nowy interesujący materiał w tym względzie (I r v i n e, H a w o r t h), wykryto mianowicie, że w skład cukru trzcinowego wchodzi nietrwała odmiana d-fruktozy, posiadająca pierścień pięcioczłonowy. Na tej zasadzie nadają sacharozie obecnie wzór poniższy:



Próby syntezy bioz. Ciekawe już z samego tylko teoretycznego punktu widzenia zagadnienie syntezy dwucukrowców nabiera niezmiernie wielkiej wagi w stosunku do wykrycia łatwego sposobu syntezy sacharozy. Dotychczasowe próby, aczkolwiek dały pewne dodatnie rezultaty naukowe, dalekie są od celu ostatecznego. Udało się stwierdzić, że, poddając glikozę działaniu stężonego kwasu solnego w temp. pokojowej, a także z jej stężonego roztworu pod wpływem enzymu maltazy, powstaje bioza — i z o m a l t o z a. Jest to ciało bezkształtne o smaku słodkim, podobnie jak i inne biozy prawoskrętne, powtarzające reakcje monoz. Izomaltozę uważają za β glikozyd d-glikozy. Wychodząc z chloro lub bromoacetylomonoz i działając na nie sodowymi pochodnymi monoz, osiągnięto wytwarzanie się pochodnych bioz, a z nich i samych cukrów. Tą drogą otrzymano galaktozydoglikozę i glikozydogalaktozę:



Co dotyczy syntezy dwucukrowców naturalnych, to najnowszym zdarzeniem w tej dziedzinie jest otrzymanie sacharozy (A. Picet i H. Vogel, 1928) z nietrwałej odmiany czteroacetylofruktozy i czteroacetyloglikozy pod wpływem P_2O_5 . Nieco przedtem zsyntetyzowano kilka innych biał.

Triozy i tetrozy czyli trój i czterocukrowce.

Triozę rafinozę lub melitriozę, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$, znaleziono w soku buraków i w ziarnach jęczmienia. Podczas krystalizacji syropu cukrowego z buraków pozostaje ona w roztworze i wskutek tego przechodzi do melasu. Krystalizuje z pięcioma cząsteczkami wody krystalizacyjnej, skręca płaszczyznę światła spolaryzowanego na prawo, nie wykazuje reakcyj monoz. Hydrolizuje, dając najprzód d-fruktozę i melibiozę, cukier prawoskrętny, reagujący jak monozy, z którego pod wpływem wody tworzy się d-galaktoza i d-glikoza.

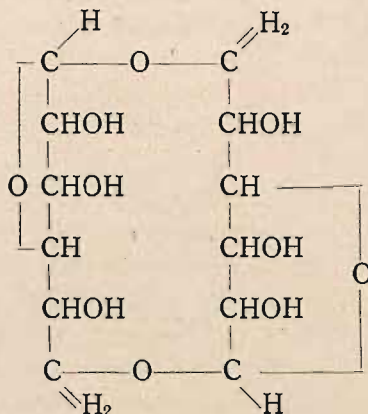
Przedstawicielką tetroz jest znajdująca się w mannie sachioza, hydrolizująca na dwie cząsteczki d-galaktozy, jedną cząsteczkę d-glikozy i jedną cząsteczkę d-fruktozy.

Wyższe poliozy.

W państwie roślinnym i zwierzęcym spotykamy produkty, które, ulegając hydrolizie, rozpadają się na omówione wyżej węglowodany. W stosunku do nich różnią się one swą niezdolnością do top-

nienia, nierozpuszczalnością, brakiem smaku. Z ich analizy elementarnej wypada następujący stosunek atomów w cząsteczce: $C_6H_{10}O_5$ lub $C_5H_8O_4$. Wskutek przytoczonych własności nie można do tychczas znaleźć drogi do ścisłego oznaczenia ich ciężaru cząsteczkowego; jest on niewątpliwie znaczny. Wszystkim tym produktom przysługują wzory $(C_6H_{10}O_5)_x$ albo $(C_5H_8O_4)_x$ gdzie x dla każdego przedstawiciela posiada wartość inną.

Co dotyczy budowy tych związków, to sprawa, mimo znaczne wysiłki, jest jeszcze daleka od rozwiązania. Najgłówniejszym obiektem prac w tym kierunku jest krochmal, a także i błonnik. Przyпускаją, że jednostkami składowymi cząsteczki krochmalu i błonnika są kompleksy $C_{12}H_{20}O_{10}$, co odpowiada produktowi, wytworzonemu z dwóch cząsteczek glikozy mniej dwie cząsteczki wody w formie dwubezwodnikowej, np.:



lub kompleksy podwójne $C_{24}H_{40}O_{20}$, składające się z czterech reszt monozy, związanych podobnie.

Ze związków, należących do wyższych polioz, rozpatrzmy krochmal, glikogen, inulinę i błonnik, wszystkie o wzorze $(C_6H_{10}O_5)_x$.

1. Krochmal, skrobia, mączka wytwarza się w zielonych częściach roślin; odkłada się w bulwach, kłączach, ziarnach jako materiał odżywczy. Otrzymywanie techniczne, do czego u nas służą przeważnie ziemniaki, polega na wypłókiwaniu ziarn skrobi z komórek strumieniem wody i zatrzymywaniu ich na odpowiednio

umieszczonych siłach. Ziarna te, zależnie od rośliny, z której pochodzą, są różnej mikroskopijnej wielkości i postaci. Krochmal, ogólnie uważany za ciało bezkształtne, jednak, jak uczy rentgenografia, posiada strukturę krystaliczną. Jego ziarenko nie jest jednorodne: główna masa wewnętrzna jest to krochmal właściwy — amyloza, otoczka zaś składa się z substancji, nazwanej amylopektyną. Krochmal nie rozpuszcza się w zimnej wodzie; w wodzie gorącej nierozpuszczalna otoczka pęka, jej zawartość pęcznieje — tworzy się kłajster. Gdy po przesączeniu zadać otrzymany roztwór alkoholem, to wypada biały osad, mający zdolność rozpuszczania się w wodzie — krochmal rozpuszczalny. Amyloza reaguje z jodem na zimno, dając zabarwienie granatowe, amylopektyna nie wchodzi w reakcję z tym odczynnikiem. Ogrzewanie samego wilgotnego krochmalu do temp. 180° lub z dodatkiem kwasu azotowego do temp. 110° powoduje powstawanie białego proszku, zwanego dekstryną. Jest to przypuszczalnie nie jedno indywiduum chemiczne, lecz mieszanina produktów początkowych stadiów hydrolizy krochmalu. Dekstryna wytwarza się podczas pieczenia chleba i bułek na ich powierzchni, podczas prasowania krochmalonej bielizny, znaleziono ją też w wątrobie konia. W wodzie rozpuszcza się, dając lepkie roztwory, służy jako klej, surogat gumy arabskiej, ma zastosowanie w farbiarstwie (w apreturze) i w aptekarstwie; z jodem barwi się na kolor czerwono fioletkowy.

Hydroliza enzymatyczna (diastaza) krochmalu, czyli jak ją nazywają w technice „zcukrzanie”, prowadzi przez dekstrynę do maltozy, a następnie do d-glikozy; hydroliza, dokonywana zapomocą kwasów—do d-glikozy.

Skrobia nie wykazuje cech związku karbonylowego, daje natomiast estry zachowuje się zatem, jak alkohol. Estry azotowe posiadają własności wybuchowe. Stwierdzono, że na sześć atomów węgla przypadają trzy grupy wodorotlenowe.

Krochmal posiada obok olbrzymiego znaczenia jako materiał spożywczy jeszcze szereg zastosowań technicznych.

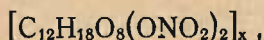
2. Glikogen. Polioza ta w organizmie zwierzęcym odpowiada co do swej roli krochmalowi. Hydrolizuje na maltozę i d-glikozę. Z jodem daje zabarwienie brunatno czerwone.

3. *Inulina* jest to polioza spotykana głównie w kłączach georginji. Hydrolizuje tylko pod wpływem kwasów na d-fruktozę. Z jodem nie zabarwia się.

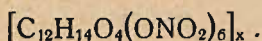
4. *Celuloza czyl i błonnik*, jeden z najwięcej w przyrodzie rozpowszechnionych związków organicznych, jest główną częścią składową błon młodych komórek roślinnych, a więc znajduje się np. w bawełnie, wacie, lnieniu, konopiach i materiałach z nich otrzymywanych. Polioza ta, nierozpuszczalna w zwykłych rozczynnikach, rozpuszcza się w amonjakalnym roztworze tlenku miedzi (odczynnik *Schweitzer'a*), w roztworze chlorku cynkowego w kwasie solnym. Wytrącona z tych roztworów, być może w postaci zmienionej, ma po wysuszeniu wygląd białego bezkształtnego proszku.

Pod wpływem niezbyt stężonych kwasów ulega niewytłumaczonej jeszcze przemianie, wskutek której staje się podatniejszą do reakcji. Produkt ten nazywamy *hydrocelulozą*. Pod działaniem stężonych kwasów: siarkowego, solnego, następuje hydroliza, której rezultatem jest przeważnie tylko d-glikoza, z niektórych jednak gatunków celulozy obok d-glikozy występuje jeszcze d-mannoza. Bezwodnik octowy i kwas siarkowy powodują również hydrolizę (acetolizę) na triozę — *procellozę* i dwucukrowiec — *cellobiozę*. Krótkotrwałe działanie samego stężonego kwasu siarkowego wywołuje początkowy jej etap, dając produkt — *amylolid* — podobny do krochmalu. Zanurzając papier nieklejony na kilka chwil w stężonym kwasie siarkowym, uzyskujemy *pergaminy roślinny*.

Celuloza, podobnie jak i krochmal, może tworzyć estry; z bezwodnikiem octowym wytwarzają się estry octowe — *acetylceluloza* (*celit*), pod wpływem mieszaniny stężonego kwasu azotowego i stężonego kwasu siarkowego powstają estry azotowe, niesłusznie, tak jak i nitrogliceryna, nazwane *nitrobłonnikami*. Zależnie od stężenia kwasów i czasu trwania reakcji estryfikacja ta jest mniej lub więcej wyczerpująca: najuboższa w reszty kwasu azotowego jest dwunitroceluloza, której skład możemy wyrazić wzorem nast.:

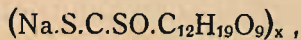


najbogatszym w te grupy azotanem jest sześciunitroceluloza:



Do fabrykacji tych związków służy bawełna lub wata. Estrы o mniejszej zawartości reszt kwasu azotowego są rozpuszczalne w mieszaninie alkoholu i eteru; roztwory takie, pozostawiające po wyparowaniu rozczynników przezroczystą błonkę rozciągliwą — to k o l o d i u m, używane w fotografii, do wyrobu filmów i do innych celów. Z tych samych estrów, ogrzewanych pod ciś. zwiększ. z kamforą, tworzy się c e l u l o i d, surogat rogu. Tak kolodjum, jak i celuloid nie są to materiały wybuchowe, lecz tylko łatwo palne. Do estrów, zawierających więcej reszt kwasu azotowego, należy p i r o k s y l i n a czyli b a w e ł n a s t r z e l n i c z a. Spala się ona bardzo szybko, prawie nie dając dymu; wybuch następuje od uderzenia, od detonacji piorunjanu rtęci i innych detonatorów. Zadana acetonem lub estrem octowym, pęcznieje i staje się podatna do wytwarzania z niej kawałków różnej wielkości i postaci; materiał ten jest prototypem prochu bezdymnego. Bawełnę strzelniczą, napojoną nitrogliceryną, nazywamy ż e l a t y n ą w y b u c h o w ą.

Aczkolwiek istota zmian, jakie zachodzą z celulozą pod wpływem ługów (15%), nie jest znana, a tylko nadano tak traktowanej celulozie nazwę a l k a l i c e l u l o z y, to proces ten jest szeroko stosowany w przemyśle włókienniczym pod mianem m e r c e r y z a c j i, gdyż w ten sposób uzyskuje się materiał o silniejszym polysku i lepszej zdolności wiązania barwników. Alkaliceluloza łączy się z siarczkiem węgla, tworząc ksantogenjan celulozy:



tak zwaną w i s k o z ę.

Pewne środki utleniające, działając na błonnik, powodują powstawanie o k s y c e l u l o z y; i w tym wypadku spowodowane zmiany nie są bliżej wyjaśnione.

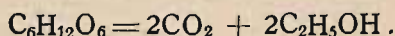
Oprócz zaznaczonych już wyżej materiałów, otrzymywanych z błonnika, mających znaczenie praktyczne, należy zwrócić uwagę jeszcze na jeden produkt. Jest nim j e d w a b s z t u c z n y, który naśladuje głównie swym wyglądem i zdolnością barwienia się jedwab naturalny, nie mając z nim nic wspólnego pod względem chemicznym. Produkt ten jest to odpowiednio spreparowany błonnik. Podstawy fabrykacji sztucznego jedwabiu polegają na następujących operacjach zasadniczych: na przepuszczaniu przez bardzo wąskie rurczki roztworów pewnych związków celulozy w powietrze lub do

właściwej cieczy, gdzie rozczynnik zostaje usunięty — tworzy się niteczka i, jeżeli potrzeba, na regeneracji błonnika. Obecnie znamy kilka metod otrzymywania jedwabiu sztucznego. Jedwab kołodjowski, najdawniej znany (de Chardonnet, 1870), wyrabiany z roztworów nitrobłonnika w alkoholu i eterze; wytworzoną nić, w celu usunięcia reszt azotowych, przepuszczają przez roztwór wodorosiarczku sodowego. Jedwab miedziowy (Pauly, 1900), który powstaje po zetknięciu się z rozcieńczonym kwasem siarkowym roztworu błonnika w odczynniku Schweitzera. Jedwab wiskozowy (Cross, Bevan, 1892), najtańszy ze wszystkich gatunków, gdyż fabrykowany z celulozy drzewnej, którą zamieniają na ksantogenian celulozy, a regenerują z powrotem, działając na nić roztworem siarczanu amonowego.

Fermentacja.

Roztwory pewnych węglowodanów, zadane drożdżami, ulegają szeregowi skomplikowanych reakcyj, których wynikiem ostatecznym jest otrzymanie dwutlenku węgla i alkoholu etylowego, jako produktów głównych, a kilku innych alkoholów jednowodorotlenowych (olejki fuzlowe, niedogony), gliceryny, dwuhydroksyacetonu, kwasu bursztynowego i innych jeszcze związków, jako produktów ubocznych, z których pewne powstają z drożdży. Cały ten proces nosi nazwę fermentacji alkoholowej. Badania wykazały, że do niej zdolne są tylko pewne cukry proste, mianowicie tylko takie, które posiadają w cząsteczce liczbę atomów podzielną przez 3, a więc triozy — $C_3H_6O_3$, heksozy — $C_6H_{12}O_6$, monozy $C_9H_{18}O_9$. Z heksoz, ulegają fermentacji tylko cztery: d-glikoza, d-mannoza, d-fruktoza, trudniej d-galaktoza.

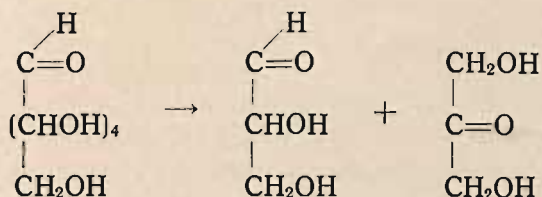
Nie znając przebiegu reakcyj, składających się na fermentację, zadowalano się doniedawna przedstawianiem głównego rezultatu końcowego w postaci najprostszego równania, podanego jeszcze przez Gay-Lussac'a:



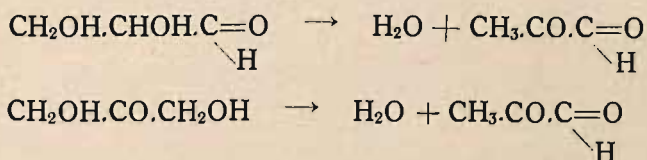
Obecnie dzięki badaniom doświadczalnym (Wohl, Neuberger, 1913 — 1921) uzyskano szereg faktów do tego stopnia oświe-

tlających proces fermentacji d-glikozy, że stało się możliwem jego bliższe wytłumaczenie w sensie nast. przemian kolejnych:

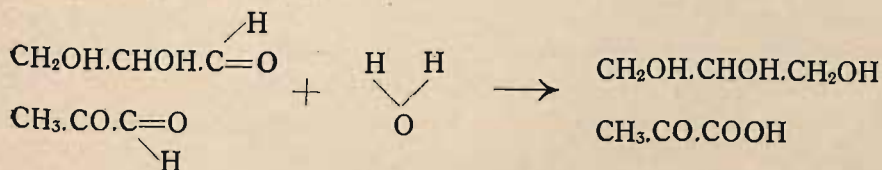
1. rozpad cząsteczki d-glikozy na aldehyd glicerynowy i dwu-hydroksyaceton:



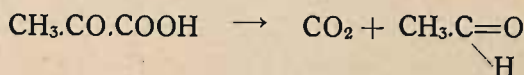
2. powstawanie metyloglioksalu z obydwóch tych związków wskutek ich odwodnienia:



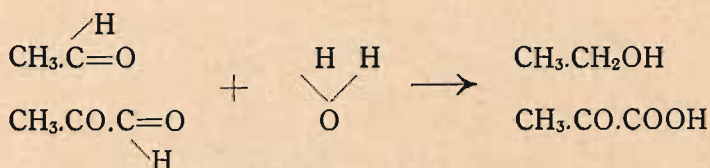
3. współdziałanie aldehydu glicerynowego i metyloglioksalu z wodą (reakcja Cannizzaro), dające w rezultacie glicerynę i kwas pirogronowy:



4. rozpad wytworzonego kwasu pirogronowego na dwutlenek węgla i aldehyd octowy:



5. współdziałanie aldehydu octowego i metyloglioksalu z wodą, prowadzące do alkoholu etylowego i kwasu pirogronowego, który w dalszym ciągu ulegać będzie reakcji, oznaczonej liczbą 4:



Tłumaczenie powyższe, będące jednym z wyjaśnień możliwych, znajduje poparcie w tem, że istotnie łatwość rozpadu łańcucha heksoz została stwierdzona, że pewne związki przez tę teorię przewidywane, jak np. dwuhydroksyaceton, kwas pirogronowy, znajdują się między produktami fermentacji. Również i otrzymywanie znacznych ilości gliceryny, gdy fermentacja ma miejsce w obecności siarczynów (patrz str. 71), może być na tej drodze objaśnione w ten sposób, że tworzący się aldehyd octowy łączy się z siarczynem i już nie reaguje w myśl ustępu 5, natomiast zachodzi tylko współdziałanie metyloglioksalu i aldehydu glicerynowego (ustęp 3), którego jednym z wyników jest gliceryna.

Ponieważ fermentacja alkoholowa zachodzi w obecności drożdży, przeto wykrycie ich roli w tym procesie jest również bardzo ważne. Chronologicznie pierwsza, dotycząca tej sprawy, hipoteza, zaproponowana przez Liebig'a, była mechaniczno-chemiczna; głosiła ona, że produkty rozkładu drożdży wywołują rozpad cukrów zdolnych do fermentacji przez przeniesienie drgań własnych na cukry. Następnie zjawiała się teoria Pasteur'a, nawskroś vitalistyczna, wychodząca z założenia, że fermentacja jest uwarunkowana procesami życiowymi drożdży, a zatem, że do przebiegu tego zjawiska są potrzebne drożdże żywe. Teoria ta przez szereg lat utrzymywała się w nauce. Dopiero Buchner w roku 1897 sprawę drożdży rozwiązał prawidłowo, a to na podstawie doświadczenia nast.: gdy po roztarciu drożdży z piaskiem i wyciśnięciu z nich soku pod prasą zadał sokiem tym, w którym nie było, oczywiście, wcale żywych komórek, roztwór glikozy, to nastąpiła fermentacja. Stąd wniosek jasny, że nie drożdże żywe, lecz pewne znajdujące się w nich produkty są do procesu fermentacyjnego niezbędne.

Ciała te, niejednokrotnie już przez nas wspominane, nazywamy fermentami lub enzymami. Są one niezmiernie rozpowszechnione w organizmach zwierzęcych i roślinnych i grają donio-

słą rolę katalizatorów dodatnich w stosunku do bardzo różnorodnych reakcyj, nie tylko o charakterze procesów rozpadowych, np. hydrolitycznych, lecz także utleniających, redukujących i rozmaitych syntetyzujących. Natura fermentów nie jest jeszcze zbadana. Studja nad nimi są w wysokim stopniu utrudnione wskutek ich nietrwałości, często bowiem działają tylko w żywych komórkach, gdzie występują przeważnie w postaci mieszaniny różnych enzymów. Mają charakter koloidów, przypominających ciała białkowe. Ich cechą typową jest fakt, że gdy inne katalizatory, jak np. czerń platynowa, mają dosyć szeroki zakres działania, to sfera działania pewnego enzymu jest niezmiernie wąska, ograniczona do jednego lub najwyżej kilku związków o bardzo bliskim względem siebie pokrewieństwie budowy. Nazwy enzymów tworzymy bądź od reakcyj, które przyspieszają, bądź od związków, które pod ich wpływem zmieniają się, z dodatkiem końcówki — *aza*. Z fermentów, działających na węglowodany, należy przytoczyć nast.: w drożdżach (*Saccharomyces cerevisiae*) znajduje się zymaza, mieszanina enzymów, powodująca fermentację alkoholową, inwertaza czyli sacharaza, rozszczepiająca sacharozę na glikozę i fruktozę; w gorzkich migdałach i nasionach pewnych innych roślin — emulsyna, hydrolizująca β glikozydy; w słodzie — diastaza czyli amylaza, przeprowadzająca krochmal w maltozę. Z innych fermentów wymienimy lipazy, znajdujące się w kanale pokarmowym oraz w nasionach pewnych roślin, a zwłaszcza w nasionach rącznika, wywołujące hydrolizę tłuszczów, dlatego to należą one do esteraz. Karboksylaza znajduje się w drożdżach i rozszczepia kwas pirogronowy na aldehyd octowy i dwutlenek węgla. O enzymach, mających wpływ na białka, pomówimy w dziale o ciałach białkowych.

Działaniu odpowiednich enzymów przypisać należy i inne procesy, mniej od fermentacji alkoholowej zbadane teoretycznie, a nazywane również fermentacjami. Z d-glikozy pod wpływem bakterij masłowych wytwarza się kwas masłowy, a proces ten nazywa się fermentacją masłową. Podobnie zjawisko powstawania kwasu mlekowego z glikozy, laktozy, sacharozy za pośrednictwem bakterij mlecznych nosi nazwę fermentacji mlekowej. Fermentacja kefirowa i kumysowa jest właściwie fermentacją alkoholową, której podlega w obecności odpowiednich grzybków d-glikoza i d-galaktoza, powstałe przez hydrolizę laktozy, znajdującej się w mleku.