

Kazimierz Smoleński.

Badania nad związkami pektynowymi.

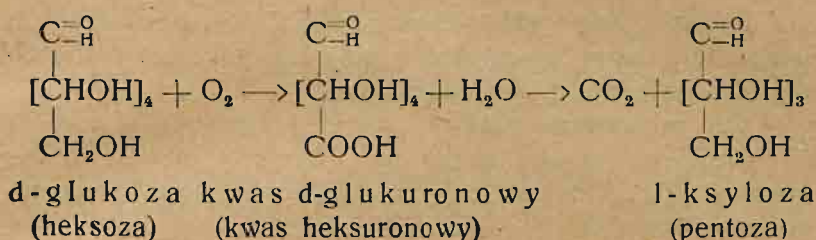
W S T Ę P.

Wykrycie przez nas w buraku cukrowym glukuronidu kwasu żywcowego ¹⁾, a więc związku z grupy t. zw. sprzężonych kwasów glukuronowych, których występowanie znane było przed naszą pracą jedynie w organizmach zwierzęcych, popchnęło nas do zastanowienia się nad rolą, jaką związki kwasu glukonowego odgrywają w organizmach roślinnych.

W r. 1911 w odczycie, wygłoszonym na Zjeździe Chemików w Petersburgu ²⁾, wyraziliśmy poraz pierwszy przypuszczenie o domniemanej roli związków glukuronidowych w roślinach. Mianowicie doszliśmy do przekonania, że kwas glukuronowy jest produktem przejściowym przy tworzeniu się pentozy z heksoz. Pogląd na tworzenie się pentozanów, jako produktów *wtórnych*, przy rozkładzie heksozanów, podzielało już dawniej wielu autorów, pracujących nad wyjaśnieniem fizjologicznej roli pentozanów w roślinach. Nie umiano jednak wskazać etapów przejściowych dla tej reakcji; mówiono, conajwyżej, że pentozy powstają z heksoz wskutek utleniania tych ostatnich i następnego odczepienia utlenionej grupy. Zdaniem naszym produktem przejściowym przy tej reakcji jest kwas glukuronowy. Wyobrażamy więc sobie np. powstawanie l-ksylozy z d-glukozy w sposób następujący:

¹⁾ K. Smoleński, Z. physiol. Chem., 71, 266 (1911); Gazeta Cukrownicza, 36, 45 (1911) i (1913); Roczniki Chemji, 1, 382, (1921).

²⁾ „Dniwnik II Mendelejewskaho Sjezda“, str. 45 (1911).



Reakcja utlenienia d-glukozy na kwas glukuronowy nie daje się urzeczywistnić przez bezpośrednie utlenianie d-glukozy: tworzy się wtedy kwas d-glukonowy wskutek utlenienia grupy aldehydowej. Jeżeli jednak obronimy grupę aldehydową przez związanie jej z odpowiednią resztą innego związku, a więc weźmiemy do utleniania glukozyd lub odpowiednie wielocukrowce (np. glukozyd kwasu żywcowego, metyloglukozyd, sacharozę, rafinozę), wtedy utlenieniu ulegnie pierwszorzędowa grupa alkoholowa i powstaną odpowiednie glukuronidy. Przez specjalne badanie ³⁾ udowodniliśmy, że z metyloglukozydu przez utlenianie bromem lub nadtlaniem wodoru otrzymać można z dobrą wydajnością metyloglukuronid.

Co do reakcji odczepienia CO₂ od kwasu glukuronowego i utworzenia w ten sposób pentozy, to nie wątpiliśmy, że reakcja ta zachodzić może w roślinach, skoro z łatwością zachodzi *in vitro*, wiadomo jest bowiem oddawna, że np. przez ogrzewanie kwasu glukuronowego z kwasem solnym tworzy się, tak samo jak z pentoz — furfural, a obok niego (ilościowo) CO₂. Na reakcji tej oparta jest metoda oznaczania pentoz obok kwasu glukuronowego ⁴⁾. Reakcję tę w ten sposób najłatwiej wytłumaczyć sobie możemy, że przez oderwanie, pod działaniem ogrzewania z kwasem solnym, CO₂ od kwasu glukuronowego tworzy się z niego przejściowo pentoza, która przez ogrzewanie z kwasem solnym zamienia się na furfural. Wiedzieliśmy też z pracy Salkowskiego ⁵⁾, że kwas glukuronowy pod wpływem bakterij gnilnych, odczepiających CO₂, przechodzi w pentozę (ksylozę).

³⁾ K. Smoleński, Roczniki Chemji, zeszyt bieżący.

⁴⁾ Lefèvre i Tollens, Biochemische Arbeitsmethoden, II, 139.

⁵⁾ E. Salkowski i Neuberg, Z. physiol. Chem., 36, 261 (1902) i 37, 464 (1903).

Utlenianie glukozydów i odrywanie CO_2 od utworzonych glukuronidów mogą niewątpliwie zachodzić także w roślinach pod wpływem odpowiednich enzymów.

Takie pojmowanie sprawy tworzenia pentozanów w roślinach skierowało naszą uwagę na związki pektynowe, zawarte w znacznych ilościach w mięszu owoców i korzeni rozmaitych roślin, np. w mięszu buraka.

Badania dawniej wykonane nad temi związkami prowadziły do wniosku, że zawierają one znaczną ilość pentozanów, dających przez hydrolizę pentozy (głównie arabinozę). Wiadomo też było, że przez hydrolizę dają one, oprócz cukrów prostych, produkty o charakterze kwasowym, bliżej zresztą przez nikogo nie zbadane; prócz tego, ponieważ przez utlenienie dają one znaczną ilość kwasu śluzowego, wnioskowano o obecności w nich galaktozy. Wiedzano również, że związki pektynowe tem się głównie różnią od zwykłych wielocukrowców, np. od skrobi, że obok zwykłych grup węglowodanowych zawierają grupy o charakterze kwasowym, co uwidacznia się w wyrażnie kwasowym charakterze produktów przejściowych, otrzymywanych przy hydrolizie (kwasu pektynowe), i zostało poparte przez analizę elementarną, która wykazywała wyrażnie wyższy stosunek $O:H$ niż w zwykłych wielocukrowcach, np. 9:1 zamiast 8:1.

Znane te fakty, w związku z wykryciem przez nas glukuronidu kwasu żywcowego w buraku oraz w związku z wyżej wyluszczoną koncepcją co do powstawania pentozy z heksoz, doprowadziły nas, narazie drogą czysto spekulacyjną, do wniosku, że *substancje pektynowe mogą zawierać grupy glukuronidowe*. Do sprawdzenia tego wniosku posłużył nam preparat kwasu pektynowego, otrzymany przez nas z soku dyfuzyjnego w r. 1903 w Cukrowni Sumsko-Stepanowieckiej (gdzie otrzymaliśmy też po raz pierwszy glukuronid kwasu żywcowego). Preparat ten poddaliśmy starannemu oczyszczeniu w celu usunięcia z niego możliwej domieszki glukuronidu kwasu żywcowego; w tym celu gotowaliśmy go ze spirytusem, po odciedzeniu ogrzewaliśmy go z rozcieńczonym kwasem solnym i strącaliśmy go z roztworu spirytusem, poczem poddaliśmy go powtórnie ogrzewaniu ze spirytusem, odciedzeniu i przemyciu spirytusem i eterem. Otrzymany w ten sposób preparat,

dający zwykle reakcje na kwasy pektynowe, pozatem ku wielkiej naszej radości, dał bardzo intensywną i czystą reakcję Tollens'a z naftorezorcyną, na kwas glukuronowy.

Pozwoliło nam to w r. 1902 w odczytach, wygłoszonych przez nas na „Akademickich Kursach Cukrowniczych” w Warszawie⁶⁾, wypowiedzieć wyżej wskazane przypuszczenie o budowie związków pektynowych i tworzeniu się pentozanów w roślinach. Ponieważ praca nasza ogłoszona była drukiem tylko po polsku (i rosyjsku) w czasopismach specjalnych cukrowniczych, przez chemików mało znanych, nie trafiła do „Centralblatt'ów” i t. d. (tembardziej, że ogłoszona była drukiem na krótki czas przed wojną) i pozostała nieznaną szerszemu ogółowi chemików zagranicą.

To też Suarez⁷⁾, który w r. 1917 opisał pracę wykazującą, że przez hydrolizę związków pektynowych z owocu cytryny otrzymał kwas d-glukuronowy, miał prawo uważać się za pierwszego, który rzucił nowe światło na budowę związków pektynowych.

Przez notatkę niniejszą chcemy zwrócić uwagę, przynajmniej polskich chemików, że skromna ta zasługa przypada w udziale przede wszystkim przedstawicielowi polskiej nauki, który już w r. 1912 wskazał na obecność grupy kwasu glukuronowego w substancji pektynowej buraka.

Miedzy r. 1913 a 1918 następuje, z powodu wypadków wielkiej wojny, przerwa w badaniach naszych nad niecukrami buraka cukrowego; wracamy do związków pektynowych dopiero w połowie r. 1918. W międzyczasie tym ukazuje się w literaturze Zachodnio-Europejskiej kilka cennych prac dotyczących związków pektynowych (np. wspomniana praca Suarez'a i kilka innych, o których mowa będzie dalej); pozostają one jednak (jak i cały dorobek naukowy Europejski czasu wojny) dla nas, odciętych od świata w Petersburgu, zupełnie nieznanymi, pracowaliśmy więc w r. 1918-19 r. w Petersburgu i przez czas jakiś w Warszawie (aż do wiosny r. 1920), wychodząc

⁶⁾ K. Smoleński. O niecukrach buraka, *Gazeta Cukrown.* (1913) porówn. także *Gaz. Cukrown.* T. 52, 201 (1920).

⁷⁾ M. L. Suarez, *Chem. Ztg.* 41, 87 (1917).

tylko z tych danych o związkach pektynowych, które ogłoszone były drukiem przed r. 1913—14.

C Z Ę Ś Ć I

opracowana wspólnie z p. Eugenją Smoleńską.

Rozpoczynając w połowie r. 1918 studia nasze nad związkami pektynowymi buraka, mieliśmy na myśli przede wszystkim opracowanie metody otrzymywania czystych i możliwie mało zmienionych związków pektynowych, oraz otrzymania z nich (przez hydrolizę) kwasu glukuronowego w substancji. Z natury okoliczności, wśród których praca była prowadzona, wynikało, że do celu tego dołączył się inny, bardziej praktyczny, technologiczny, mianowicie opracowanie sposobu otrzymywania z wyśłodków buraczanych *kleju*, któryby mógł zastąpić np. gumę arabską.

Okoliczność ta zresztą nietylko nie przeszkodziła nam w pracy, lecz raczej dopomogła. Pierwsza część naszego zadania teoretycznego — otrzymanie czystej, możliwie mało zmienionej, w porównaniu z pierwotną zawartą w buraku, substancji pektynowej, z jednej, a otrzymanie kleju o możliwie wysokiej sile klejącej, z drugiej strony, — okazały się, jak to łatwo można było przewidzieć, zadaniem identycznym: im mniejszym zmianom ulegnie substancja pektynowa w czasie otrzymywania jej z buraka, tem bardziej złożoną będzie posiadała cząsteczkę, tem wybitniej będą w niej zaznaczone własności koloidalne, tem większą będzie jej lepkość i siła klejąca. Tak rozumowaliśmy *à priori* i rzeczywistość potwierdziła, jak to zobaczymy dalej, nasze założenia.

Zanim przejdziemy do opisu naszych doświadczeń, wykonanych w Petersburgu w pracowni Instytutu Technologicznego, w drugiej połowie r. 1918, podamy krótki zarys chemii związków pektynowych aż do r. 1913—14, czyli znany nam w chwili rozpoczęcia naszych badań.

1. Stan chemii związków pektynowych przed r. 1913—14.

W zarysie swoim uwzględnimy tylko najważniejsze prace i podamy tylko [ogólne ich wyniki. Czytelnika, szukającego bardziej szczegółowych danych, odsyłamy np. do następujących obszerniejszych zestawień: 1) w dziele A. Rümpler'a — *Die Nichtzuckerstoffe der Zuckerrübe*, str. 148 i nast.; 2) E. A b d e r h a l d e n, *Biochemisches Handlexicon*, II B., str. 80 i nast.⁸⁾.

Zauważyć jeszcze musimy, że wyciągnięcie z dawniejszej (do r. 1913) literatury trafnych ogólnych wniosków jest rzeczą prawie niemożliwą. Nie jest to naszym tylko osobistym zdaniem. Rümpler powiada: „Każdy chemik, który dotykał się później tych substancyj, mógł być zgóry przekonany, że otrzyma inne rezultaty, aniżeli jego poprzednik, i tak pozostało pod wielu względami aż do dnia dzisiejszego“.

Wilhelmj⁹⁾ powiada: „Trudno sobie wyobrazić, ażeby ktokolwiek potrafił urobić sobie określony sąd z ogłoszonych dotychczas badań. Studjowanie literatury, dotyczącej związków pektynowych, wprowadzić może raczej w błąd, aniżeli sprawę wyjaśnić“.

Sprzeczności, zachodzące pomiędzy rezultatami badań poszczególnych autorów, usprawiedliwione być mogą przez to, że substancje pektynowe są związkami o wielkiej i bardzo złożonej cząsteczce i wybitnie zaznaczonych własnościach koloidalnych. Podobne są w tym względzie do złożonych wielocukrowców, lub do ciał białkowych. Co gorsza, ulegają łatwo przemianom pod wpływem rozmaitych czynników, np. pod wpływem słabych nawet roztworów kwasów, lub alkaliów, szczególnie przy ogrzewaniu, a nawet przy ogrzewaniu z czystą wodą, ulegają również działaniu enzymów.

W pierwotnym materiale roślinnym zawarte są przeważnie w postaci nierozpuszczalnej, co utrudnia ich otrzymywanie w niezmiennym stanie; w rozmaitych roślinach, a nawet

⁸⁾ W dziełach tych podana jest szczegółowa literatura przedmiotu; pozwalamy sobie wobec tego nie podawać poszczególnych w tym względzie wskazówek.

⁹⁾ A. Wilhelmj, *Z. Vor. Zucker-Ind.*, 59, 895 (1909).

w jednym i tym samym materiale skład ich jest już w pierwotnej postaci zmienny. Nic też dziwnego, że otrzymanie z tego czy innego materiału roślinnego mniej więcej chociażby czystych indywidualnych związków o stałym składzie i budowie jest rzeczą prawie niemożliwą, a w każdym razie bardzo uciążliwą. Tą trudnością otrzymania dostatecznie określonych i czystych preparatów tłumaczy się głównie niemożność, aż do ostatnich czasów, nawet przybliżonego ustalenia składu, a tem bardziej budowy związków pektynowych.

Pierwszy Payen zwrócił uwagę na „galaretowatą” substancję, wypadającą z soku buraczanego, a Braconnot (w r. 1824) otrzymał z wodnych wyciągów mięsistych owoców i korzeni śluzowatą, nierozpuszczalną w alkoholu, substancję, którą nazwał *pektyną*; tłumaczył jej powstawanie przez działanie organicznych kwasów soku komórkowego na pierwotną nierozpuszczalną substancję, zawartą w niedojrzałych owocach, którą nazwał *pektozą*.

Frémy (1840 — 1848 r.) był pierwszym, który zajął się zbadaniem związków pektynowych pod względem chemicznym. Badania jego uzupełnione zostały przez Chodnew'a i in.

Frémy i Chodnew otrzymali cały szereg produktów przemiany pierwotnej *pektozy*; przez wyciąganie wodą i strącanie alkoholem otrzymali *pektynę*, która według nich jest substancją obojętną i nie strąca się octanem ołowiu. Przez długotrwałe ogrzewanie z wodą pektyny — *parapektynę*, strącalną octanem ołowiu. Przez gotowanie pektyny lub parapektyny z rozcieńczonemi kwasami otrzymują *metapektynę*, która posiada już słabo kwasowe właściwości.

W dalszej pracy Frémy wykrył enzym, *pektazę*, zawarty w wielu korzeniach (marchwi, buraka) i owocach, pod wpływem którego roztwór pektyny ścina się na galaretę. Otrzymany w ten sposób produkt nazywa kwasem *pektozynowym*; jest on nierozpuszczalny w wodzie. Otrzymać go można także przez działanie na pektynę zimnych, bardzo rozcieńczonych, roztworów NaOH , KOH , NH_3 lub węglanów alkalicznych; w gorącej wodzie rozpuszcza się, przechodząc w kwas *pektynowy*. Ten ostatni kwas może być otrzymany także wprost z materiału roślinnego, np. przez krótkotrwałe gotowanie miąższu buraczanego z rozcieńczonym roztworem KOH , strącenie przesączu

kwasem solnym i t. d. Z kwasu pektynowego, nierozpuszczalnego w wodzie, przez gotowanie z wodą tworzy się kwas *parapektynowy*, w wodzie rozpuszczalny, posiadający silnie kwasowy charakter, dający rozpuszczalne sole alkaliczne. Nareszcie przez gotowanie kwasu *parapektynowego* czy innych związków pektynowych z nadmiarem alkaliów, powstaje *kwask metapektynowy*. Nie podajemy tu analiz i wzorów Frémy i Chodnewa, zauważymy tylko, że otrzymywali oni stale stosunek O:H większy od 8:1 (ok. 9,0), na co zwrócił uwagę Frémy, dopatrując się w tem różnicy z substancjami śluzowymi, dla których stosunek ten równa się 8:1.

Sprawy składu i budowy związków pektynowych Frémy i Chodnew nie dotyczą w swoich badaniach prawie zupełnie. Jeżeli przypomnimy sobie, jak mało jeszcze wiadano o węglowodanach i ich pochodnych, w czasie kiedy pracowali wspomniani badacze, to nie będziemy się wcale dziwić ich opieszałości w tym względzie. Natomiast podstawowe własności, fizyczne i chemiczne, związków pektynowych nie uszły ich uwagi. Frémy wielokrotnie zwraca uwagę na „galaretowaty stan“ (dziś byśmy rzekli „koloidalny“) w jakim znajdują się związki pektynowe, które proponuje nawet nazwać „galaretowatymi ciałami roślin“. Własności kwasowe produktów odbudowy związków pektynowych, szczególnie dalej posuniętej, również wyraźnie są podkreślane przez Frémy i Chodnew'a. Frémy na zasadzie kwasowości dzieli nawet związki pektynowe na dwie klasy.

Czytając dziś jeszcze prace Frémy i Chodnew'a, należy je uznać za niezmiernie ważne dla chemii związków pektynowych i prawidłowo wyjaśniające podstawowe ich własności: sposoby otrzymywania związków pektynowych, skład ich elementarny, działanie na nie słabych kwasów i alkaliów, własności enzymatyczne pektazy i t. d.; do tych wszystkich spraw nie wiele dorzucili późniejsi badacze aż do ostatnich prawie czasów.

Następnym badaczem, który znacznie posunął naprzód sprawę związków pektynowych, był Scheibler, który w latach 1868 — 1880 ogłosił szereg prac dotyczących tej kwestji.

Scheibler zajął się głównie zbadaniem produktu względnie dalekiej odbudowy związków pektynowych, odpowia-

dającego kwasowi metapektynowemu Frémy'ego. Nazwał ten kwas *arabinowym*, chcąc przez to zaznaczyć wykrytą przez siebie bliskość tego związku do kwasu arabinowego, otrzymanego z gummi arabicum, z gumy wiśniowej, śliwowej i t. d.

Otrzymuje Scheibler swój kwas arabinowy z miąższu buraczanego przez gotowanie z mlekiem wapiennym i t. d. Staranne oczyszczenie preparatu doprowadziło do otrzymania z różnych surowców (z różnych buraków, z gumy arabskiej) produktów o jednakowym składzie elementarnym, z którego Scheibler wyprowadził wzór $C_{12}H_{22}O_{11}$. Substancja posiada wyraźnie kwasowe właściwości, oraz wybitnie zaznaczone własności koloidalne. Skręcalność właściwą dla kwasu arabinowego z buraka znalazł Scheibler lewą i $= -98,5^\circ$. Kwas arabinowy z gumy arabskiej posiada rozmaitą skręcalność, niekiedy prawą, niekiedy lewą. Zresztą później Scheibler znalazł, że w niektórych latach kwas arabinowy z buraka bywa także prawoskrętny. Największą zasługą Scheibler'a jest zbadanie produktów całkowitej kwasowej hydrolizy kwasu arabinowego.

Wśród produktów hydrolizy wykrył Scheibler znaczną ilość nowego (wtedy) cukru, który nazwał *arabinozą*; otrzymywał go z kwasu arabinowego z buraka i z gumy arabskiej. Zauważył też wśród produktów hydrolizy obecność *kwasu organicznego*, którego jednak bliżej nie badał. Zwrócił też uwagę na obecność w syropie po krystalizacji arabinozy cukru, zdolnego do fermentacji (drożdżowej) i dającego przez utlenienie kwasem azotowym — kwas śluzowy, a więc na obecność *galaktozy*. Jako podstawową substancję, z której tworzy się kwas arabinowy, uważa Scheibler *arabin*, zawarty w znacznej ilości w gumie arabskiej etc.; w miąższu buraczanym, przypuszcza Scheibler obecność podobnego związku, który zowie *metaarabinem*.

Rzuciły więc prace Scheibler'a po raz pierwszy światło na budowę, a przynajmniej skład związków pektynowych, jako węglowodanów złożonych, w skład których wchodzi arabinoza i galaktoza. Zauważyć tu zresztą trzeba, że badany przez Scheibler'a kwas arabinowy był produktem względnie już dalekiej odbudowy pierwotnej substancji pektynowej.

Sprawa prawo i lewo-skrętnego kwasu arabinowego, które Scheibler uważał za optyczne antypody, inaczej przedstawia się w świetle badań późniejszych. Herzfeld wykazał, że prawo-skrętny kwas arabinowy daje przy utlenianiu dużo kwasu śluzowego, np. 41,7%, a przez destylację z kwasem solnym niewiele furfurołu, np. 5,9%, składa się więc głównie z galaktozy; lewo-skrętny zaś daje małe ilości kwasu śluzowego np. 11,5%, a znaczne furfurołu, np. 15,3%, — składa się więc głównie z arabinozy. Są to więc w gruncie rzeczy dwie różne substancje.

Z późniejszych prac, dotyczących poznania składu i budowy związków pektynowych, warto odnotować jeszcze prace Tromp de Haas'a i Tollens'a. Badając pektyny z rozmaitych owoców i roślin, doszli oni do wniosku, że stosunek $H:O = 1:8$, za wyjątkiem pektyny z buraka, dla której znaleźli stosunek 1:9.

Zaliczając na zasadzie stosunku $H:O = 1:8$ związki pektynowe do klasy węglowodanów złożonych, Tollens, licząc się z kwaśnymi produktami odbudowy, przypuszcza istnienie w cząsteczce substancji pektynowej kilku grup — $COOH$, na miejscu grup — $C \equiv \overset{O}{H}$ lub — $CH_2 OH$ cząsteczki węglowodanowej, np., na 9 grup $C_6 H_{10} O_5$ jednej grupy $C_6 H_{10} O_6$, odpowiadającej może kwasowi glukonowemu $C_6 H_{12} O_7 - H_2 O$.

Według Tollens'a związki pektynowe są obojętnymi laktonami lub estrami związków typu węglowodanów, zbliżonych do glukozido-kwasów, a przez działanie rozcieńczonych alkaliów dają z łatwością sole odpowiednich kwasów. Zależnie od liczby i indywidualności związanych grup węglowodanowych, powinny pektyny wykazywać rozmaite własności, a przez hydrolizę dawać rozmaite rodzaje lub rozmaite ilości cukrów. Tak też jest w rzeczywistości. Zaznacza się to także w działaniu rozmaitych enzymów na rozmaite związki pektynowe. Dla związków pektynowych można przyjąć to samo przypuszczenie, które O'Sullivan uczynił dla różnych rodzajów gum, uważając je za kombinację węglowodanów z kwasami zbliżonymi do węglowodanów. Kwas arabinowy posiada według Sullivan'a wzór $C_{89} H_{142} O_{74}$ i daje przy hydrolizie, obok

rozmaitych monoz, kwas $C_{23}H_{36}O_{22}$ (gedda-kwas). W kwasie arabinowym stosunek $H:O = 1:8,33$, w kwasie gedda — $1:9,26$.

Pierwiastkowa pektyna, zawarta w roślinach, może dawać odczyn obojętny, ponieważ kwasowe grupy zawarte są w postaci laktonów lub estrów. Przy działaniu alkaliów zostają przedewszystkiem rozwiązane te bezwodnikowe wiązania i pektyny przechodzą do roztworu, jako sole kwasów pektynowych. Przez hydrolizę cząsteczka zostaje odbudowana z oderwaniem heksoz i pentoz, a obok nich mniejszej lub większej ilości kwasów, podobnych do tych, które studjowali O'Sullivan, Scheibler, jako kwas arabinowy. Związki pektynowe stoją więc (wciąż według Tollens'a) bardzo blisko do roślinnych śluzów i gum, ale mogą być rozpatrywane oddzielnie, jako roślinne *oksy-śluzy*.

Z innych prac, mających związek z substancjami pektynowymi buraka cukrowego, a więc z substancjami, które są głównym przedmiotem naszych osobistych badań, zasługują jeszcze na wskazanie następujące.

A. Wohl i K. Niessen określali ilość związków pektynowych, zawartą w burakach. Przez 30 godzinne ogrzewanie z wodą otrzymali w roztworze 33% suchej substancji miąższu; przy zastosowaniu bardzo rozcieńczonego kwasu szczawowego po 4 godzinnem gotowaniu — 45%. W obydwu przypadkach przechodzi do roztworu naogół ta sama substancja. Przez hydrolizę daje ona arabinozę, a przez utlenienie kwasem azotowym — kwas śluzowy, w ilości dochodzącej do 13% na suchą substancję miąższu; wskazuje to na wysoką zawartość w pektynie związków grupy galaktozowej.

Badania Herzfeld'a, o których już było wspomniane wyżej, wykazały, że pektyna z buraka, a przynajmniej kwas parapektynowy, nie jest substancją jednolitą, lecz mieszaniną zmiennych ilości „arabanu“ i „galaktanu“. Arabanowy składnik skręca w lewo, resztką zaś, dająca kwas śluzowy, w prawo; im większa jest zawartość arabanu, tem silniejsza jest lewo-skrętność pektyny i odwrotnie.

A. Wilhelmj zajmował się badaniem działania grzybków pleśniowych oraz działania wysokiej temperatury (do 200°) na związki pektynowe.

W pracy swej potrafił, między innemi, osiągnąć pewien podział na różne składniki surowej substancji pektynowej, otrzymanej przez łagodną hydrolizę; zapomocą wapna można strącić związki dające kwas śluzowy, nie strącone lewoskrętne substancje nie dają już kwasu śluzowego, a przez hydrolizę dają, jako ostateczny produkt, głównie l-arabinozę.

Dawniej jeszcze osiągnął Ullik podobny rozdział arabanu od pektyny. Przez frakcjonowane strącanie zapomocą soli z dodaniem zakwaszonego alkoholu otrzymał z miąższu buraczanego zupełnie obojętny araban z jednej strony, a z drugiej kwasowy składnik, w którym nagromadziły się ugrupowania dające kwas śluzowy.

Wreszcie dajemy jeszcze nieco danych, dotyczących podstawowych własności związków pektynowych, według badań różnych autorów.

Skრęcалność właściwa związków pektynowych i produktów ich odbudowy.

$[\alpha]_D$ dla pektyn rozmaitego pochodzenia, według Bourquelot i Javillier:

Pektyna z goryczki	$[\alpha]_D \dots = + 82,5^\circ$
„ „ listków róży	$+ 127^\circ$
„ „ owoców dzikiej róży	$+ 165^\circ$
„ „ agrestu	$+ 194^\circ$
„ „ pigwy	$+ 188,2^\circ$

$[\alpha]_D$ dla kwasów pektynowych, według Ullik'a, waha się w granicach od $+ 186^\circ$ aż do $+ 300^\circ$; te które mają wyższą prawą skręcалność dają więcej kwasu śluzowego, pektyny zaś o niskiej skręcалności dają mało lub nie dają zupełnie kwasu śluzowego, a przy hydrolizie dają głównie lub wyłącznie arabinozę.

Produkty hydrolizy. Przez hydrolizę zapomocą rozcieńczonych kwasów związki pektynowe rozmaitego pochodzenia dają stale: 1) pentozy, najczęściej l-arabinozę (pektyna z buraka, rabarbaru, jablek, renklod, goryczki, agrestu, pigwy i inn.), niekiedy — l-ksylozę (pektyna z pomarańczy) lub metylo-pentozy; 2) heksozy, zwykle d-galaktozę, niekiedy d-glukozę.

Tollens przez hydrolizę kwasu metapektynowego z węglodków buraczanych otrzymał podobno *kwas arabanowy*.

Działanie enzymów. 1) *Pektaza*, zawarta np. w liściach koniczyny i lucerny, w młodej marchwi i t. d., wywołuje żelatinowanie roztworów pektyny. Obecność nawet śladów wolnych kwasów przeszkadza działaniu pektazy; najlepiej przejawia się jej działalność wobec niewielkich ilości ziem alkalicznych. Pektaza przeprowadza pektyny w kwasy pektynowe. 2) *Pekty-nazy* — enzymy hydrolizujące związki pektynowe, aż do cukrów redukujących; zawarte są np. w wyciągu słodowym; podobne enzymy muszą być wydzielane przez grzybki i bakterje (np. *Granulobacter pectinovor*um), biorące udział w procesie moczenia lnu, w istocie swojej polegającego na rozpuszczeniu przez hydrolizę związków pektynowych.

Własności koloidalne. Z roztworów wodnych pektyna może być strącona nie tylko przez alkohol, lecz również przez octan ołowiu, roztwór soli rtęciowych, chlorek żelazowy, lub wysolona przez $MgSO_4$, $(NH_4)_2 SO_4$ i t. d.

Na zakończenie musimy zauważyć, że nie można odnaleźć żadnej wyraźnie określonej granicy między substancjami pektynowymi, a t. zw. *gumami*, (np. guma arabska) lub *śluzami* (np. tragant); w gumie arabskiej i w tragancie oddawna wykazywano obecność grup — $COOH$. Również niepewną jest granica między związkami pektynowymi a t. zw. *hemicelulozami*.

2. Otrzymywanie surowej substancji pektynowej z buraka.

Jako surowca do otrzymywania substancji pektynowych używaliśmy, w braku świeżych buraków, t. zw. wysłodków buraczanych w postaci suszonej. Wysłodkami lub wytłokami nazywamy odpadek, otrzymywany przy wydostawaniu cukru z buraka w cukrowniach: burak, pokrajany w długie i cienkie kawałki (krajanka), zostaje przez ogrzewanie z wodą, pozbawiany cukru, pozostały miąższ nosi nazwę wysłodków. Suszone wysłodki, używane przez nas, były przygotowane przez studentów-praktykantów w cukrowniach, przez szybkie suszenie odprasowanych mokrych wysłodków w temperatur. 90° - 100° . Wysłodki suszone zawierają około 10-12% wody, w skład zaś suchej substancji obok 7-8% ciał białkowych i 5-6% popiołu wchodzi głównie węglowodany. Z węglowodanów zawierają wysłodki, obok pewnej ilości cukru, który nie został w nich wylugo-

wany (4-5⁰/₀): celulozę, w ilości około 30⁰/₀, oraz znaczne ilości, w sumie wynoszące do 60⁰/₀, związków pektynowych, pentozanów i hemiceluloz.

Pierwsze nasze próby miały dać odpowiedź na następujące pytania: 1) jakich odczynników należy użyć do wyciągania substancji pektynowej wysłodków: wody czystej, roztworów alkalicznych czy też kwaśnych, 2) w jakich warunkach temperatury i czasu należy prowadzić wyciąganie, 3) jaka ilość związków pektynowych zostanie wyciągnięta i 4) jaka będzie ich zdolność klejąca. Ażeby mieć obiektywne kryterjum do udzielenia odpowiedzi na ostatnie pytanie, stosowaliśmy stale określanie lepkości roztworów otrzymywanych substancyj. Musimy w tem miejscu podkreślić, że zastosowanie wiskozymetru do badania otrzymywanych surowych substancyj pektynowych, mające początkowo na celu sprawy techniczne, przyniosło nam znaczną korzyść również dla spraw teoretycznych, pozwalając przez określenie lepkości wnioskować o zmianach, którym ulegają substancje pektynowe. Sądziłyśmy, że zastosowanie wiskozymetru byłoby bardzo na miejscu również przy badaniach, chemicznych nad innemi koloidami grupy emulsoidów.

Wiskozymetr stosowaliśmy, niestety, „indywidualny“, o średnicy (w świetle) kapilary ok. 0,5 mm. (Zastosowanie prawdziwie włoskowatych rurek dla roztworów o tak znacznych lepkościach, jak roztwory substancyj pektynowych, jest rzeczą praktycznie niemożliwą z powodu wielkich ciśnień potrzebnych do przepchania ich przez te rurki w niezbyt długim czasie). Podawane więc przez nas lepkości nie mają wartości bezwzględnej, lecz tylko względną dla naszego wiskozymetru, nie mogą być też porównywane z danymi według innych indywidualnych wiskozymetrów, np. według znanego wiskozymetru Engler'a do określenia lepkości smarów.

Z danych, zawartych w literaturze, nie mogliśmy otrzymać wyraźnej odpowiedzi na żadne z postawionych 4-ch pytań. Pozostawało wykonanie bezpośrednich prób.

Próba I — III wykonywano w następujący sposób: 10 gramów suszonych wysłodków zalewano w kolbce 250 cm.³ wody gorącej, ewentualnie z dodaniem odpowiednich odczynników, wstawiano do wrzącej łaźni wodnej na 5 godziny, następnie studzono i, w tych pierwszych doświadczeniach, zobojętniano (lugiem

lub kwasem) do reakcji mniej więcej obojętnej na fenoltaleinę (co było trudnem do dokładnego urzeczywistnienia wobec zabarwienia roztworów, obecności wysłodków i t. d.), poczem dopełniano gorącą wodą do kreski 500 cm.³, znów wstawiano do łaźni wodnej na $\frac{1}{2}$ — 1 godz. (w celu wyrównania stężenia substancji rozpuszczonych, zawartych w komórkach wysłodków i w otaczającym roztworze), wtedy ochładzano, wypełniano dokładnie do kreski 500 cm.³ i cedzono przez płótno (cedzenia przez bibulę nie można było wykonać z powodu znacznej lepkości roztworów). Przesącz badano na lepkość w wiskozymetrze, a część określoną np. 100 cm.³ lub 200 cm.³, zagęszczano w płaskiej parownicze na łaźni wodnej do sucha, pozostałość ważono i próbowano jej własności klejące.

Nr. 1. Ogrzewano z czystą wodą; w Nr. 2 — dodano do wody, po zalaniu wysłodków, 2,5 cm.³ 10%-go kwasu siarkowego, czyli ogrzewano wysłodki z 0,1% roztworem H_2SO_4 ; w przeliczeniu na suszone wysłodki wyniesie to 2,5% H_2SO_4 (takie określenie ilości kwasu, — względem suszonych wysłodków, a nie względem wody, — jest, jak to wykazemy dalej, racjonalniejsze); w № 3 — dodano do wody 25 cm.³ 10%-go $NaOH$ czyli ogrzewano z 1% roztworem $NaOH$.

Po skończonym ogrzewaniu wysłodki mocno napęczniały i dały przesącze — Nr. 1 i 2 — jasny, Nr. 3 — ciemno zabarwiony. Po odparowaniu przesączów, od Nr. 1 pozostała nieznaczna ilość słabo-żółtawego osadu, w postaci szklistych, elastycznych suchych błonek, w ilości, po przeliczeniu na 100 gr. wysłodków, = 25%. Osad ten posiadał niezłe własności klejące (sklejano papier z papierem, papier ze szkłem, papier z drzewem). Z Nr. 2 otrzymano podobną pozostałość, ale w ilości 50%, o znacznie lepszych własnościach klejących. Natomiast Nr. 3 dał pozostałość bardzo ciemno zabarwioną, niewysychającą, mazistą, w ilości 55% (po odliczeniu Na_2SO_4); roztwór osadu posiadał zaledwie bardzo słabe własności klejące.

Lepkość przesączów:

№ 1 — 1,09 (stężenie — 0,5%)

№ 2 — 1,29 („ — 1,0%)

№ 3 — nie określano.

Próby IV, V i VI uzupełniają poprzednie. Nr. 4 — był powtórzeniem Nr. 2 i dał zbliżone rezultaty; Nr. 5 — ogrze-

wano z 0,1%-wym roztworem NaOH . (Nr. 3 — z 1,0%- roztworem NaOH), ażeby się przekonać, jaki efekt dadzą słabsze roztwory ługu; Nr. 6 — ogrzewano z wodą w 70° — 80° .

Nr. 5 dał około 53% kleju o brzydkim wyglądzie i o bardzo niskiej własności klejącej, podobnie jak i № 3.

Nr. 6 dał 12% ładnej substancji, o średniej własności klejącej.

Z tych pierwszych 6 prób wyciągnięto następujące wnioski: 1) że gotowanie z ługiem daje złe rezultaty, mianowicie głęboko zmienioną substancję pektynową o niskiej lepkości; 2) że gotowanie z czystą wodą daje małą wydajność substancji pektynowych i o niższej lepkości, aniżeli z kwasem; 3) że gotowanie z rozcieńczonym kwasem mineralnym np. z H_2SO_4 daje dużą wydajność suchej substancji pektynowej, prawdopodobnie odpowiadającą całkowitej jej zawartości w wyśłódkach a przytem w postaci mało zmienionej, o czem świadczy wysoka lepkość i dobre własności klejące. Surowa substancja pektynowa, otrzymana w ten sposób (próby Nr. 2 i 4) wykazała lepkość w roztworze 4 gr./100 cm^3 nie wiele ustępującą gumie arabskiej:

Substancja pektynowa,	$\eta = 2,0$
Guma arabska	$\eta = 2,6$
Dekstryna	$\eta = 1,3$
Melas	$\eta = 1,06$

Próby: VII — VIII. Nr. 7 — ogrzewano wyśłódki z czystą wodą w przeciągu 20 godz. otrzymano wydajność substancji pektynowej 37%, lepkość i zdolność klejącą niezłą, ale gorszą niż w Nr. 2 i 4. Nr. 8 — powtórzono raz jeszcze doświadczenie z NaOH , w ilości 0,25% — otrzymano wyniki złe.

Próby: IX — XVI wykonane były w autoklawie: z czystą wodą, z roztworem kwasu 0,05% i 0,1%, w temperaturach 110° i 125° , przez 1, 2, 4 godziny. Poszczególnych cyfr w notatkach swoich nie posiadamy. Ogólny zaś wniosek wyciągnięto następujący: aczkolwiek ogrzewanie pod ciśnieniem pozwala skrócić czas ogrzewania, potrzebny do całkowitego wyciągnięcia substancji pektynowych, pozwalając osiągnąć je nawet z czystą wodą w przeciągu 4 godz. w 125° , jednakże jakość substancji (ich lepkość) naogół jest gorszą (szczególniej w 125°), aniżeli przy gotowaniu na łaźni wodnej. Pozatem prostota

i większa pewność w osiągnięciu równomiernych rezultatów, przemawiają także za gotowaniem pod zwykłym ciśnieniem.

Próby XVII — XXI miały na myśli ułatwienia techniczne w otrzymywaniu substancji pektynowych i naśladowały metody otrzymywania dekstryn technicznych ze skrobi t. zw. „suchą” drogą. Wysłodki, zwilgotnione wodą, ewentualnie roztworem kwasu, poddawano działaniu wysokiej temperatury (120°, 140°), poczem wyciągano z nich gorącą wodą rozpuszczalne substancje pektynowe. Rezultat otrzymano ujemny, szczególnie co do jakości substancji.

Dalsze doświadczenia postawiono, wychodząc z następujących założeń i rozważań.

Dodawanie ługu przy gotowaniu wysłodków daje substancje pektynowe o niskiej lepkości, prawdopodobnie wskutek hydrolizującego działania jonów OH na złożoną cząsteczkę kwasów pektynowych, przypuszczalnie na wiązanie— $COOR$ o charakterze estrowym, na które jak wiadomo alkalja działają silnie hydrolizująco. Zapatrywanie takie zgadzało się z przypuszczeniem obecności w cząsteczce związków pektynowych grup glukuronidowych, których grupa karboksylowa— $COOH$ powinna być związana z grupami alkoholowymi. Potwierdzał to przypuszczenie do pewnego stopnia zanik alkaliczności przy gotowaniu wysłodków z dodawaniem roztworu $NaOH$ stopniowym, niewielkimi porcjami, każdą następną dopiero po zaniku reakcji alkalicznej: alkaliczność znikala początkowo bardzo szybko, później coraz wolniej. [Porównaj w Części II ściślejsze doświadczenia nad „zmydleniem” substancji pektynowej].

Wiemy pozatem, że sole silnych zasad (Na, K, Ca) ze słabymi (organicznymi) kwasami ulegają w roztworze wodnym hydrolitycznej dysocjacji z wytworzeniem pewnego (nieznacznego) stężenia jonów OH , posiada więc taki roztwór, choć w słabym stopniu, własności przyspieszania reakcji hydrolitycznych, opartych na działaniu jonów OH . Można więc było przypisać lepsze rezultaty osiągane przez gotowanie wysłodków z dodaniem kwasu, niż przy gotowaniu z czystą wodą (szczególniej wyraźnie zaznaczało się to w doświadczeniach autoklawowych) rozkładowi zawartych w wysłodkach soli mocnych zasad ze słabymi organicznymi kwasami przez mocny kwas mineralny (np. H_2SO_4) z wytworzeniem nie ulegających hydro-

litycznej dysocjacji soli mocnego kwasu mineralnego, oraz wolnych kwasów organicznych. Sam proces przejścia związków pektynowych w stan rozpuszczalny i wylugowania ich z wysłodków zostaje też znacznie przyspieszony przez działanie dodanego kwasu. Gdyby te rozważania były słuszne, wtedy dla otrzymania możliwie mało zmienionej substancji pektynowej należałoby unikać obecności jonów OH , a więc „zobojętniać” (rozkładać) zawarte w wysłodkach sole kwasów organicznych; dla dopięcia tego celu ilość kwasu mineralnego powinna być taka, żeby nasycić zasady tych kwasów i uwolnić kwasy organiczne, lub (w celu przyspieszenia rozpuszczenia substancji pektynowej) nieco ponad tę ilość większą. Większy nadmiar mocnego kwasu mineralnego mógłby znów być szkodliwym przez hydrolizujące działanie jonów H na inne wiązania związków pektynowych, np. na zwykłe wiązania wielocukrowcowe między grupami aldehydową i alkoholową.

Punkt nasycenia zasad kwasów organicznych można rozpoznać przez użycie odpowiednich wskaźników, np. Kongo, który daje niebieskie zabarwienie dopiero przy dosyć wysokim stężeniu jonów H , a więc praktycznie biorąc, wykazuje obecność zawartego w roztworze wolnego mocnego kwasu mineralnego.

Po sprawdzeniu reakcji otrzymanej po dodaniu 2,5% H_2SO_4 na 100 cz. suszonych wysłodków, czyli ilości kwasu, dodawanej np. w doświadczeniach № 2 i № 3, okazało się, że ilość ta mniej więcej odpowiada (wypadkowo!) otrzymaniu kwaśnej reakcji na Kongo, cokolwiek ją przewyższając.

Idąc dalej po drodze tych rozważań, doszliśmy do wniosku, że zobojętnianie za pomocą ługu roztworu substancji pektynowych, otrzymywanych przez gotowanie wysłodków z rozcieńczonym roztworem kwasu mineralnego, szczególnie aż do reakcji alkalicznej na fenolfaleinę, jak to czyniono w pierwszych próbach, i następne ogrzewanie tego roztworu przez $\frac{1}{2}$ — 1 godz. w 100° , a dalej długotrwale zagęszczanie tego roztworu aż do stanu suchości, musiały ujemnie wpływać na lepkość otrzymywanych substancji pektynowych wskutek hydrolizującego działania jonów OH .

Próby XXII — XXIV miały na celu sprawdzenie tego ostatniego przypuszczenia. Przygotowano większą porcję wy-

ciągu substancji pektynowych z wysłdków (z 40 gr.) przez ogrzewanie z 0,1% gr. H_2SO_4 (1 Lt.), przesączony wyciąg podzielono na szereg porcji (po 50 cm³), określono ile trzeba użyć 1/2 n. $NaOH$ dla zobojętnienia wskazanej porcji wyciągu: a) na Kongo, b) na lakmus, c) na fenolftaleinę, i w szeregu wskazanych porcji zobojętniono wyciąg na wskazane odczynniki, dodając ponad to, jeszcze 3 próby, zobojętnione ilościami ługu: d) pośrednią między Kongo i lakmusem, e) między lakmusem i fenolftaleiną i f) przewyższającą alkaliczny odczyn z fenolftaleiną. Dopelniono wszystkie próby do jednakowej objętości i określono lepkość zaraz po zobojętnieniu; była ona mniej więcej jednakowa dla wszystkich porcji, wahając się w granicach 1,57 — 1,52. Dalej, ogrzewano te roztwory przez 1 godzinę na wrzącej łaźni wodnej; teraz poszczególne porcje wykazały już znaczne różnice; roztwór *a* najslabiej zobojętniony (na Kongo) nic prawie nie stracił na lepkości, roztwór *f*, najbardziej alkaliczny — znacznie obniżył swą lepkość — do 1,28, inne zajęły stanowiska przejściowe, odpowiednio do stopnia alkaliczności. Po dalszem ogrzewaniu, w przeciągu 3-ch godzin, roztwór *a* i tym razem pozostał prawie bez zmiany, roztwór *f* zmniejszył swą lepkość do 1,12.

Wreszcie odparowano wszystkie roztwory na łaźni wodnej do sucha. Otrzymane osady różniły się między sobą znacznie już wyglądem zewnętrznym: porcja *a* dała prawie bezbarwne suche błyszczące elastyczne błonki, porcja zaś *f* ciemno zabarwiony, źle wysychający matowy osad. Różnice w lepkości okazały się bardzo znaczne: osad *a* — dał lepkość = 6,5 (w roztworze 4 gr/100 cm³), a więc 2 1/2 raza większą niż guma arabska, osad *f* — zaledwie 1,8.

Wykonano też próbę, w której umyślnie przy wyciąganiu wysłdków wzięto kwasu (H_2SO_4) dwa razy więcej, niż wymagało zobojętnienie na Kongo. Wydajność kleju otrzymano dobrą; jakość średnią, ($q \approx 3,0$), gorszą, niż przy użyciu ilości odpowiedniej; substancję pektynową otrzymano ciemniejszą i mniej błyszczącą.

Wykonano również doświadczenie, w którym, stosując normalną ilość kwasu siarkowego do sł. kwaśnej reakcji na Kongo, dodano do wody pewną ilość octanu sodu, a więc zmniejszono w ten sposób stężanie jonów H (zanik reakcji kwaśnej na

Kongo). Rezultat otrzymano znacznie gorszy: wydajność i lepkość substancji pektynowej znacznie mniejszą.

Na mocy poczynionych doświadczeń obrano następującą drogę postępowania w celu otrzymywania z suszonych wysłodków buraczanych możliwie mało zmienionej surowej substancji pektynowej.

Do gorącej wody (1500 cm^3) wrzuca się wysłodki (100 gr.), mieszając i ogrzewając przez czas pewien (na wrzącej łaźni wodnej), poczem dodaje się porcjami, i wciąż mieszając, tyle rozcieńczonego, np. 10%-ego, kwasu siarkowego, póki nie otrzyma się wyraźnie niebieskiego zabarwienia papierka wskaźnikowego „Kongo”. Teraz ogrzewa się mieszaninę we wrzącej łaźni wodnej przez 3—4 godz., po 1 godz. ogrzewania należy sprawdzić, czy reakcja pozostała kwaśna, w razie potrzeby dodać nieco kwasu. Poczem cedzi się przez płótno, wyciska pod prasą; osad odprasowany ogrzewa się jeszcze z $\frac{1}{2}$ Lt. wody raz i drugi, cedząc i odprasowując. Połączone roztwory, po zubożeniu, za pomocą Na_2CO_3 lub NH_3 , nadiniaru wolnego kwasu *mineralnego*, poddaje się zagęszczeniu przez odparowanie w dużych zupełnie płaskich parownicach porcelanowych na łaźni wodnej z zastosowaniem mechanicznego mieszania. Możliwie mocno zagęszczony roztwór w zupełnie cienkich warstwach, np. na tafelkach szklanych, suszy się w suszarce, z dobrym przewiewem, w temperaturze 30° — 40° , przy końcu 40° — 50° . Otrzymuje się substancję pektynową w postaci słabo zabarwionych przezroczystych, suchych lecz elastycznych błonek o błyszczącej powierzchni. Wydajność wynosi ok. 50% na wagę suszonych wysłodków.

Otrzymana suszona substancja posłużyła nam dalej do przygotowania oczyszczonej substancji pektynowej.

Surowa substancja pektynowa była też badana na przydatność do zastąpienia praktycznego różnych gatunków kleju. W porównaniu z gumą arabską, do której z własności swoich najbardziej jest zbliżoną, okazała się substancja pektynowa z wysłodków znacznie lepszą, dając lepkość (roztwory $4\text{ gr./}100\text{ cm}^3$) = 6—6,5 zam. 2,5—3,0 dla gumy arabskiej, co zaznaczyło się też praktycznie w mniejszym stężeniu roztworów potrzebnych do różnego rodzaju klejenia, aniżeli dla gumy arabskiej. 15—20% roztwory substancji pektynowej kleiły

bardzo dobrze papier z papierem, z drzewem, z metalami, ze szkłem. Poczyniono też wtedy pierwsze próby klejenia drzewa (dykty), które, nadspodziewanie, dały zupełnie dobry rezultat. Substancja ta okazała się również przydatną do apretury tkanin, jako zagęszczenie przy drukowaniu tkanin i t. d.¹¹⁾

W części II niniejszej pracy będą opisane dalsze ulepszenia wprowadzone przez nas przy otrzymywaniu substancji pektynowej z buraka.

3. Oczyszczanie surowej substancji pektynowej z buraka.

Surowa substancja pektynowa, otrzymana według wyżej opisanego sposobu, oczyszczana była przez nas jak następuje: 15 — 20%-owy roztwór substancji pektynowej strącano 4 — 5-krotną ilością 95%-go alkoholu etylowego, dodając go stopniowo małemi ilościami i usilnie mieszając. W ten sposób udaje się strącić substancję pektynową w postaci drobno-ziarnistego „suchego” osadu, który z łatwością daje się odsączyć i przemycić na sączku Büchner’a pod próżnią. Otrzymany osad na powietrzu, zamiast wysychać, przyciąga wilgoć i rozpływa się. Jeśli jednak po przemyciu spirytusem przemycić jeszcze mieszaniną spirytusu i eteru, wreszcie samym eterem, i otrzymany rozsypujący się osad przenieść zaraz do eksykatora, to, susząc pod próżnią, ewentualnie przy słabem ogrzewaniu, udaje się otrzymać go w postaci prawie białego rozsypującego się proszku, który już teraz na powietrzu jest trwały. Otrzymaną w ten sposób substancję poddawaliśmy dalszemu oczyszczaniu przez gotowanie ze spirytusem i eterem, wreszcie przez długotrwałą dializę, ponowne strącenie spirytusem i t. d.

Otrzymana w ten sposób oczyszczona substancja pektynowa (w ilości około 50% od surowej) przedstawia biały lekki proszek, dający z wodą lepkie mętne roztwory. Lepkość roztworu 4g/100 cm.³ wynosi ok. 10! W alkoholu, eterze i t. p. jest

¹¹⁾ Tak cenne własności substancji pektynowej z wyśłodków buraczanych, jako kleju, przydatnego do zastosowań technicznych, zachęciły nas (po powrocie do Polski) do technicznego opracowania i udoskonalenia sposobów otrzymywania i zastosowania kleju z wyśłodków buraczanych. Sposoby te są przedmiotem szeregu zgłoszeń patentowych (częściowo wydanych już patentów) na Polskę i inne kraje Europy.

nierozpuszczalna. Z roztworem NaOH daje charakterystyczne żółte zabarwienie i przy większem stężeniu ługu ścina się na galaretę. Po dodaniu kwasu do alkalicznego roztworu wydziela się osad, w wodzie nierozpuszczalny. Skręcalności optycznej nie mogliśmy określić, ponieważ roztwór tej substancji jest mętny i nie daje się cedić. Stwierdziliśmy tylko, że jest prawoskrętną. Daje znane reakcje na pentozy—np. z floroglucyną, z orcyną; oraz wyraźną reakcję z naftorezorcyną na kwas glukuronowy, szczególniej dobrze występującą wtedy, jeżeli uprzednio poddać roztwór substancji hydrolizie przez ogrzewanie ze stężonym kwasem solnym (12 $\frac{0}{0}$ -ym). Bezpośrednio wzięta próba nie redukuje prawie zupełnie płynu Fehlinga, natomiast redukuje go po hydrolizie ze stężonymi kwasami.

Dalsze nasze badania nad tą substancją ograniczyły się w tem stadium pracy (Petersburg, 1918 r.) do stwierdzenia obecności kwasu glukuronowego i naszkicowania drogi do otrzymania go w stanie substancji.

4. Próby hydrolizy substancji pektynowej i otrzymania kwasu glukuronowego.

Z prac naszych nad glukuronidem kwasu żywcowego wiedzieliśmy, że glukuronidy, szczególniej nierozpuszczalne w wodzie, z trudnością ulegają hydrolizie, a przy bardziej energicznych warunkach hydrolizy, np. za pomocą bardziej stężonych kwasów mineralnych rozkładają się, tworząc furfural i dwutlenek węgla oraz produkty dalszego rozkładu. Hydrolizę glukuronidu kwasu żywcowego w roztworze wodnym udało się nam skutecznie przez działanie kwasem siarkowym, względnie słabym, np. 0,5—1,0 $\frac{0}{0}$, w autoklawie, w temperaturze 125°—130°.

Tę też metodę zastosowaliśmy do całkowitej hydrolizy substancji pektynowej z buraka w celu otrzymania kwasu glukuronowego. Przed tą hydrolizą jednakże, opierając się na doświadczeniach naszych nad działaniem ługu na substancje pektynowe i związanych z niemi przypuszczeniach co do obecności estrowych wiązań w cząsteczce substancji pektynowej, poddaliśmy roztwór wodny czystej substancji pektynowej, otrzymanej w sposób wyżej opisany, krótkotrwałemu ogrzewaniu

z 1% NaOH. Liczyliśmy na to, że tą drogą osiągniemy hydrolizę wiązań estrowych i przez to ułatwimy pracę kwasowi mineralnemu przy ostatecznej hydrolizie.

10 gr. czystej substancji pektynowej rozpuszczono w 200 cm³ wody, dodano 20 cm³ 20%-go NaOH i ogrzewano na łaźni wodnej w 70° — 80° 2 godziny, poczem zobojętniono ług kwasem siarkowym i dodano tyle 10%-ego kwasu siarkowego, ażeby otrzymać 1%-wy roztwór H₂SO₄, poczem ogrzewano roztwór ten w autoklawie w 125° — 130° przez 2½ godziny.

Otrzymany roztwór zobojętniono za pomocą Ba(OH)₂, odcedzono od BaSO₄, sklarowano niewielką ilością roztworu octanu ołowiu, odcedzono od osadu, poczem dodawano roztwór zasadowego octanu ołowiu póty, póki tworzył się osad, dodając w końcu nieco roztworu Ba(OH)₂. Strącony osad zawierał, jak to wykazały próby z naftorezorcyną, całą prawie ilość kwasu glukuronowego, podczas kiedy w przesączu pozostały zaledwie nieznaczne ilości. Po odsączeniu osadu i dobrem przemyciu go wodą, rozłożyliśmy osad siarkowodorem. Przesącz, po wypędzeniu siarkowodoru, został zbadany na reakcje z płynem Fehling'a z floroglucyną i naftorezorcyną. Wszystkie reakcje dały wynik dodatni. W ten sposób, jak rozumieliliśmy, dowiedliśmy ostatecznie obecności grup glukuronidowych w cząsteczce substancji pektynowej¹²⁾ oraz opracowaliśmy metodę, która miała nam posłużyć do otrzymania kwasu glukuronowego w substancji. Tego otrzymania kwasu glukuronowego narazie (w Petersburgu Styczeń — Luty 1919 r.!) musieliśmy zaniedbać, odkładając wykonanie tej sprawy do Warszawy, dokąd od jesieni r. 1918 staraliśmy się usilnie przedostać.

¹²⁾ Wypróbowaliśmy też wtedy reakcję na obecność *grup glukuronidowych*: w gumie arabskiej, w tragancie substancji pektynowej z marchwi; we wszystkich przypadkach otrzymaliśmy wynik *dodatni*.

CZĘŚĆ II

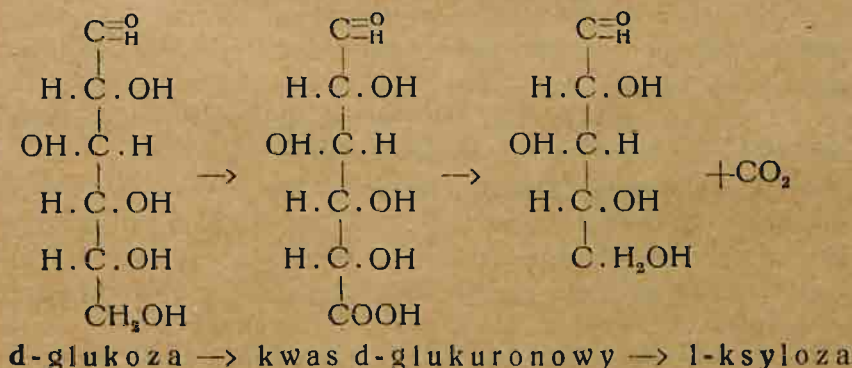
opracowana wspólnie z p. A. Komornicką i p. W. Stypińskim.

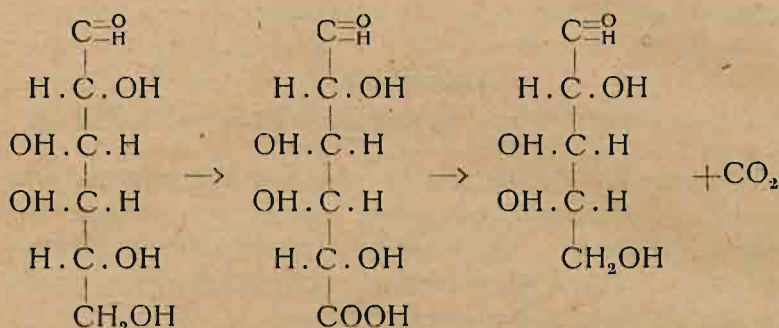
We wrześniu r. 1919, już na Warszawskim gruncie, przystąpiliśmy do dalszych badań nad substancjami pektynowymi buraka wspólnie z p. A. Komornicką. Celem głównym naszej pracy miało być początkowo otrzymanie kwasu d-glukuronowego (laktonu) w stanie substancji.

Przystępując do tych badań doszliśmy drogą dedukcyjną, do wniosku, że w związkach pektynowych buraka należy oczekiwać, jako przedstawiciela grupy glukuronidowej, głównie kwasu *d*-galakturonowego.

Rozumowaliśmy w sposób następujący. Główną pentozą, występującą w znacznych ilościach w surowej substancji jest (jak to wiadomo było od czasu badań Scheibler'a) — *l*-arabinoza. Z heksoz uważano, również oddawna, za wchodzącą w skład związków pektynowych głównie *d*-galaktozę.

Przyjmując za uzasadnione przypuszczenie nasze o tworzeniu w organizmach roślinnych pentoz z heksoz przez stadium pośrednie kwasów glukuronowych i, rozważając wzory budowy: d-glukozy, d-galaktozy, l-ksylozy i l-arabinozy, doszliśmy do wniosku, że na wskazanej drodze z d-glukozy przez kwas d-glukuronowy tworzyłaby się ksyloza, zaś z d-galaktozy przez kwas d-galakturnowy — l-arabinoza, jak to wskazują następujące wzory:





d-galaktoza \longrightarrow kwas d-galakturonowy \longrightarrow l-arabinoza.

Ponieważ w substancji pektynowej buraka, jak wspominaliśmy, z heksoz—obecna jest głównie d-galaktoza, a z pentoz—l-arabinoza, stąd wniosek, że jako związek pośredni zawarty jest w substancji *kwas d-galakturonowy*.¹³⁾

Miała więc praca nasza być skierowana na dobre opracowanie metod hydrolizy substancji pektynowej i otrzymanie w substancji, nieotrzymanego jeszcze przez nikogo, kwasu d-galakturonowego.

1. Otrzymanie surowej substancji pektynowej. Rozdzielenie jej na „araban” i „galakturonid”.

Jako materiału surowego do tej części pracy użyliśmy wystodków, które otrzymaliśmy w pracowni naszej przez wyciskanie soku i lugowanie gorącą wodą miazgi z buraków, roztartych na tarce.

Sposób postępowania przy otrzymaniu surowej substancji pektynowej zachowaliśmy opracowany w Petersburgu, a podany w części I.

Otrzymaliśmy ze 100 cz. suchej substancji wystodków ok. 48,0 cz. suchej substancji pektynowej.

W celu oczyszczenia strącaliśmy za pomocą 92%-ego alkoholu etylowego roztwór ok. 20%-wy substancji surowej. Po odsączeniu (odessaniu) osadu, przemyciu go alkoholem i eterem i wysuszeniu pod próżnią otrzymaliśmy ze 100 części

¹³⁾ Porówn. K. Smoleński, *Gazeta Cukrownicza*, 52, 201 (1920).

surowej substancji pektynowej — ok. 60 cz. oczyszczonej substancji pektynowej, zaś 40 cz. przeszło do roztworu alkoholowego, skąd przez odparowanie alkoholu zostały otrzymane w postaci syropu.

Oczyszczona substancja pektynowa, jak i dawniej, wykazuje intensywną reakcję z naftorezocyną na kwas glukuronowy (galakturonowy), natomiast „syrop” wykazuje tę reakcję w zupełnie nikły sposób.

Ponieważ oczyszczona substancja pektynowa zawiera, jak to wykazały dalej dokładniej określenia, wykonane przez p. Stypińskiego, bardzo znaczną ilość grup galakturonidowych [ok. 50%], więc nazwaliśmy ją w dalszym ciągu pracy „galakturonidem”.

Syrop zaś, otrzymany z części, rozpuszczalnej w alkoholu przy strącaniu „galakturonidu”, zawierający, jak to wykazały badania p. Komornickiej, prawie wyłącznie grupy arabinozowe, nazwaliśmy „arabanem”. Jest rzeczą prawdopodobną, że obydwa te składniki, a więc „galakturonid” z jednej, a „araban” z drugiej strony, w pierwotnym materiale surowym (w wysłódkach, czyli w miąższu buraka) są z sobą związane w postaci „pierwotnej substancji pektynowej” w wodzie nierozpuszczalnej i dopiero przez hydrolizę, zachodzącą w czasie wyciągania substancji pektynowej z wysłódków, zostają rozdzielone. Zresztą bezpośrednich dowodów takiego związku nie mamy i nie jest rzeczą wykluczoną, że już w wysłódkach istnieją oddzielnie, w formie związków bardziej jednak złożonych, nierozpuszczalnych w wodzie, „galakturonid” z jednej, „araban” zaś z drugiej strony.

Szczegółowem badaniem tak nazwanego „arabanu” zajmuje się od dłuższego czasu p. A. Komornicka, która oddzielnie poda do druku rezultaty swoich badań. Z rezultatów tych zaznaczymy tylko: 1) że „araban” ten rozpuszcza się dobrze w 75% alkoholu, nie może być wielocukrowcem o znacznym stopniu złożoności, lecz raczej jest cukrem zbudowanym z niewielkiej liczby cząsteczek cukrów prostych, 2) przed hydrolizą redukuje płyn Fehlinga w stopniu słabym, po hydrolizie zaś, której ulega z łatwością pod wpływem np. ogrzewania z 1%-ym H_2SO_4 — w stopniu wielokrotnie (np. 4-krotnie) silniejszym, 3) przed hydrolizą skręca wlewo, po hydrolizie zaś wprawo,

4) przez hydrolizę daje prawie wyłącznie pentozy, mianowicie l-arabinozę, 5) po pewnem oczyszczeniu nie daje reakcji z naftorezorcyną, ani kwasu śluzowego. W tem stadium znajdowała się praca nasza, kiedy mieliśmy możność zapoznania się z pracami nad związkami pektynowymi, które były ogłoszone w czasie wojny, a pozostały nam aż do tego czasu (marzec 1920 r.) nieznanymi.

2. Nowsze badania nad związkami pektynowymi (1914 — 1919 r.).

Nowe światło na skład i budowę związków pektynowych rzuciły rezultaty badań Th. von Fellenberg'a, ogłoszone drukiem w 1914—1918 r. ¹⁴⁾ Bodziec do tych prac dało spostrzeżenie Wolffa ¹⁵⁾, że w środkach, otrzymanych przez fermentację wiśni, jablek, wirabelek, śliwek, znajduje się alkohol metylowy. Szukając pochodzenia tego alkoholu metylowego, znalazł Fellenberg, że alkohol metylowy występował wtedy, kiedy brzeczki fermentowały na wytłoczynach. Wobec znacznej zawartości pektyn w wytłoczynach wolno było zrobić przypuszczenie, że one są źródłem alkoholu metylowego. Myśl ta okazała się bardzo szczęśliwą, albowiem dalsze badania Fellenberg'a wykazały, że pektyna jest eterem metylowym kwasu pektynowego. Eter ten z łatwością ulega hydrolizie pod działaniem alkaliów lub kwasów, a także pod wpływem enzymów, występujących np. przy wyrobie win owocowych i uwalniających przy tem alkohol metylowy.

Do otrzymywania pektyn z rozmaitych materiałów roślinnych posługiwał się Fellenberg metodą Bridel'a ¹⁶⁾

¹⁴⁾ Oryginalne prace Fellenberg'a drukowane były w „Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchungen, veröffentlicht von Schweizer, Gerundheitsamt”: 5, 172. (1914); 5, 225 (1914), 7, 42 (1916); 8, 1. (1916); 8, 1 (1917). Z powodu niemożności znalezienia tego czasopisma, korzystaliśmy tylko ze skrótów w Chem. Zentr. 85, II, 501 i 942. (1914); 86, I—II, 752 i 765. (1915); 87, I—II, 530 (1916); 88, I, 1154 (1917); 89, I—II, 515 (1918) oraz z artykułu C. Neuberg'a „Von den Zuckerstoffen der Rübe insbesondere von den Pektinkörpern”, Z. Ver. deut. Zucker-Ind., 67, 463 (1917).

¹⁵⁾ J. Wolff, Compt. rend., 131, 1321 (1900).

¹⁶⁾ M. Bridel, Chem. Zentr. 79, I. 475 (1907).

po wyekstrahowaniu materiału zimną wodą i alkoholem ogrzewa się go z wodą pod ciśnieniem w 110° — 125° i otrzymany wyciąg strąca alkoholem. Z rozmaitych roślin otrzymał Fellenberg w ten sposób substancje pektynowe, w których zawartość CH_3OH wynosiła ok. 10% (9—12%). Stosowaną przez Fellenberg'a metodę Denigès'a do określania CH_3OH opisujemy szczegółowo w jednym z następnych rozdziałów. Grupa — OCH_3 związana jest, najwidoczniej estrowo, tak słabo, że wystarcza działanie alkaliów, nawet na zimno, ażeby po kilku minutach rozwiązać ją i uwolnić CH_3OH . Pektyna, która była przedtem obojętną, staje się kwaśną, przechodząc w kwas pektynowy. Zmydlanie estru kwasu pektynowego może nastąpić także przez działanie kwasów, jednakże w tym razie niezbędne jest dłuższe gotowanie.

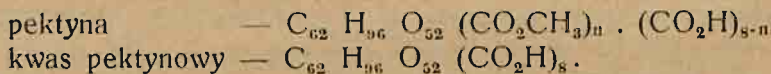
Z tej okoliczności, że z pektyny nie można (przez hydrolizę?) otrzymać galaktozy, podczas kiedy przez utlenienie kwasem azotowym, otrzymuje się z całą łatwością kwas śluzowy, dochodzi Fellenberg do przekonania, uzgodnionego z dopuszczaną przez innych autorów obecnością grup — $COOH$, że w pektynie zawarty jest produkt przejściowy między galaktozą i kwasem śluzowym, nie siląc się zresztą na bliższe określenie jego charakteru. Wśród produktów hydrolizy związków pektynowych znajduje Fellenberg obok pentoz także metylopentozy. Jako przypuszczalny skład związków pektynowych, które nie powinny się, zdaniem jego, od siebie znacznie różnić, podaje następujący:

Arabanu	—	36%
Metylopentozanów	—	5—6%
Galaktanu	—	49%
Alkoholu metylowego	—	10—11%

Na zasadzie swoich badań Fellenberg daje następujący układ głównych związków pektynowych. W korzeniach, owocach i innych częściach roślin, w czasie ich rozwoju, a częściowo także po dojściu do stanu dojrzałości, znajduje się właściwa pierwotna substancja pektynowa, *protopektyna*, nierozpuszczalna w wodzie. Jest ona substancją o charakterze obojętnym, niezwiązaną z wapniem czy innymi metalami, wbrew opinii, przyjętej dawniej przez wielu badaczy. Przez proces

dojrzewania, a także przez gnicie lub fermentację, dalej przez gotowanie z wodą, alkoholem lub zupełnie słabymi kwasami przechodzi protopektyna w pektynę. *Pektyna* jest estrem metylowym kwasu pektynowego. Przez działanie alkaliów i ziem alkalicznych, a także enzymu pektazy, pektyna zostaje rozczepiona na alkohol metylowy i *kwas pektynowy*. Rozkładowi temu ulega także bezpośrednio protopektyna przez działanie alkaliów na zimno. Kwas pektynowy jest już wyraźnym kwasem, dosyć słabym, ale rozkładającym w każdym razie węglany; z alkalicznymi tworzy rozpuszczalne sole, z ziemiami alkalicznymi i z tlenkami ciężkich metali — nierozpuszczalne. Pektyny i kwas pektynowy należą do koloidów odwracalnych; przez działanie elektrolitów, np. soli metalicznych, zostają strącone z roztworów.

W późniejszej pracy swojej ¹⁷⁾ podaje Fellenberg przybliżone wzory pektyny i kwasu pektynowego, jak następuje:



Od wzorów tych mogą zachodzić pewne odchylenia, zależnie od rodzaju związanych cukrów. Sole alkaliczne kwasu pektynowego są rozpuszczalne, strącają się nadmiarem ługu lub soli alkalicznych. Sole barowe są nierozpuszczalne.

Nie mniej doniosłe znaczenie, niż prace Fellenberg'a, posiada praca Suarez'a ¹⁸⁾, któremu udało się przez hydrolizę pektyny z owoców cytryny, otrzymać *kwas d-galakturnowy*.

Wyciśnięte cytryny rozdrobiono na miazgę i dokładnie wymyto zimną wodą. 1 kg. wytlóków ogrzewano w autoklawie przez 1½ godz. w 120° razem z 5 lt. wody i 10 g. kwasu siarkowego. Otrzymany roztwór zubożono barytą, a po odcedzeniu od $BaSO_4$ zagęszczono pod próżnią do 300 cm.³ Po odcedzeniu od wytworzonego osadu, wiano roztwór do 2 Lt. absolutnego alkoholu. Otrzymany osad rozpuszczono powtórnie w wodzie, odcedzono od niewielkiego osadu i strącono ponownie alkoholem. Operację tę powtórzono czterokrotnie i otrzymano wreszcie niehygroskopijny proszek, który rozpuszcza się w wodzie z obojętną reakcją; analiza tej substancji

¹⁷⁾ Th. von Fellenberg, Chem. Zentr., 89, I 515, (1918).

¹⁸⁾ M. L. Suarez, Chem. Ztg., 41, 87 (1917).

prowadzi do wzoru $Ba (C_6H_3O_7)_2$. Roztwór tej soli, odbarwiony węglem, skręca w prawo. Z nadmiarem wody barytowej powstaje przy ogrzewaniu pomarańczowa nierozpuszczalna sól. Zasadowy octan ołowiu strąca stężone roztwory. Roztwór redukuje silnie płyn Fehling'a i daje reakcję Tollens'a z naftorezorcyną na kwas glukuronowy; daje również reakcje z floroglucyną i orcyną. Zdawało się więc, że badana substancja jest solą kwasu glukuronowego. Jednakże nie udało się z niej otrzymać połączenia z p-bromofenylohydrazyną; nie można było również otrzymać z niej laktonu kwasu glukuronowego. Utlenianie metodą Thierfelder'a dało nie kwas cukrowy, lecz kwas śluzowy. Wynika stąd, że otrzymany kwas jest izomerem kwasu glukuronowego, mianowicie optycznie czynnym kwasem aldehydośluzowym, otrzymanym dawniej przez E. Fischer'a¹⁹⁾ przez odtlenianie kwasu śluzowego.

W ten sposób wykryty został kwas, który, stojąc między galaktozą i kwasem śluzowym, łączy w sobie własności cukru i kwasu, dając przez to jakby obraz pektyny. W ten też sposób zostały potwierdzone, z innej strony, nasze dawniejsze badania i przypuszczenia co do obecności kwasu glukuronowego (galakturonowego) w związkach pektynowych i co do roli jego, jako substancji przejściowej od heksoz do pentoz²⁰⁾.

Trzecią wreszcie pracą, posuwającą naprzód sprawę budowy związków pektynowych, jest praca F. Ehrlich'a²¹⁾, ogłoszona w postaci komunikatu tymczasowego. Za pomocą „nowego bardzo uproszczonego sposobu”, z miąższu buraczanego lub z innych materiałów roślinnych, udaje się otrzymać pektynę z prawie ilościową wydajnością. Otrzymuje się w ten sposób „surową pektynę”, w postaci żółtobrunatnych żelatynowatych listków, które w wodzie pęcznieją i rozpuszczają się. Ta surowa pektyna nie jest substancją jednolitą, lecz składa się stale z dwóch substancyj, które łatwo od siebie oddzielić²²⁾.

Jedna z nich, występująca w mniejszych ilościach, jest lewoskrętnym arabanem, który przez gotowanie z rozcieńczo-

¹⁹⁾ E. Fischer Ber. 23, 937 (1890) i 24, 2136 (1891).

²⁰⁾ K. Smoleński, Gazeta Cukrownicza, (1913) i 52, 201, (1920).

²¹⁾ F. Ehrlich, Chem. Ztg. 41, 197 (1917).

²²⁾ Sposoby otrzymania surowej substancji pektynowej i rozdzielania jej na składniki nie zostały przez autora podane.

nemi organicznymi kwasami gładko przechodzi w l-arabinozę. Wapno i zasadowy octan ołowiu nie strąca tego arabanu. Główna część surowej pektyny składa się z silnie prawoskrętnego związku, który okazał się *Ca-Mg*-ową solą kwasu pektynowego. Oczyszczona sól, wykazująca jednakowe własności, otrzymana czy to z buraków pastewnych lub cukrowych, czy to z moreli czy ze skórek pomarańczowych, zawiera ok. 6% popiołu i posiada $[\alpha]_D = +150^\circ - 155^\circ$. Z wodnego roztworu tej soli przez strącenie alkoholem i kwasem solnym otrzymuje się wolny kwas pektynowy, zawierający jeszcze 0,4–0,6% popiołu i posiadający skład: C = 43,70%, H = 5,45, O = 50,85%. Najwyższa zauważona skręcalność $[\alpha]_D = +220^\circ$. Kwasowość

odpowiada 15,0 cm.³ $\frac{n}{10}$ NaOH na 1 gr. substancji. Zawartość CH_3OH , określona metodą Zeisel-Fanto-Stritar'a, wynosi ok. 9%; zmydlenie następuje z łatwością przez gotowanie z kwasami lub działanie silnych alkaliów na zimno. Substancja nie zawiera zupełnie pentoz. Przez utlenianie daje do 50% kwasu śluzowego. Z naftorezorcyną daje wyraźną reakcję na kwasy glukuronowe.

Kwas pektynowy ulega hydrolizie już przez długotrwałe gotowanie z wodą, szybciej — z rozcieńczonymi kwasami. Zależnie od warunków otrzymuje się przez hydrolizę związki o większej lub mniejszej cząsteczce, które trudno jest oddzielić od siebie. Przez kilkogodzinne gotowanie kwasu pektynowego z $\frac{1}{2}$ — 1% kwasem szczawiowym, ze zwrotną chłodnicą lub pod ciśnieniem, udało się w niektórych przypadkach wydzielić określone związki. Najciekawszym z nich jest związek, którego skład elementarny odpowiada wzorowi: $C_{12}H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_7 - H_2O = C_{12}H_{20}O_{12}$. Nazywa go autor kwasem *galaktogalakturenowym*. Jest to bezpostaciowy jednozasadowy kwas, łatwo rozpuszczalny w wodzie, jak i jego sole *Ca* i *Ba*-owa, lecz nierozpuszczalny w alkoholu. Przez dalszą hydrolizę kwas ten daje *d-galaktozę*, (otrzymaną w czystej krystalicznej postaci) oraz kwas *d-galakturenowy*. Te same produkty hydrolizy można otrzymać także przez bezpośrednie 2–3 godzinne gotowanie kwasu pektynowego w $130^\circ - 140^\circ$ z 1% H_2SO_4 lub z kwasem szczawiowym. Kwas galakturonowy w czystej po-

staci nie został jednak uzyskany przez taką kwasową hydrolizę pektyny. Można jednak dojść do niego na innej drodze, która również prowadzi przez pośredni produkt hydrolizy. Mianowicie, jeżeli do roztworu czystego kwasu pektynowego dodać na zimno nadmiar NaOH , to po pewnym czasie wydzieli się sól sodowa nowego kwasu, z której przez działanie kwasu solnego i t. d. otrzymuje się nierozpuszczalny w wodzie i w kwasach mineralnych wolny kwas. Kwas ten posiada zupełnie inne własności, aniżeli pierwotny kwas pektynowy. Rozpuszcza się z łatwością w rozcieńczonych alkaliach i z roztworów tych strąca się znów kwasem. Wyróżnia się własnością tworzenia galarety lub śluzu i wysoką skręcalnością: $[\alpha]_D$ w słabo alkalicznych roztworach $= +270^\circ$. Powstał widocznie z kwasu pektynowego przez zmydlenie z oderwaniem grup metoksyowych i galaktozowych. Na zasadzie licznych analiz przypisuje mu autor wzór $4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7 - 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{25}$ i nazywa *kwasem tetragalakturnowym*.

Z określenia kwasowości ($54 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ NaOH}$ na 1 gr.) wynika, że jest to kwas czterozasadowy i że wszystkie cztery grupy — COOH są wolne. Ponieważ, prócz tego, kwasowość nie wzrasta przez hydrolizę tego kwasu i nie odtlenia on prawie płynu Fehling'a, więc zdaje się, że kompleks ten utworzył się z 4-ch cząsteczek kwasu galakturonowego przez wyjście wody nie z pomiędzy grup karboksylowych lecz z pomiędzy grup aldehydowych i alkoholowych z utworzeniem wiązań glikozydowych.

Przez hydrolizę kwasu tetragalakturnowego (2 godz. gotowanie z 1% roztworem kwasu szczawiowego pod ciśnieniem 2—3 atmosf.) udało się z niego otrzymać kwas d-galakturnowy. Ten izomer kwasu d-glukoronowego posiada dużo z ostatnim wspólnych reakcyj i własności. W krystalicznej postaci, jako laktonu, nie udało się go otrzymać. Daje trudno krystalizującą sól z cynchoniną, która została zbadana. Na zasadzie swoich badań określa Ehrlich pektynę, jako Ca-Mg'ową sól złożonego kwasu anhydroarabinogalaktozometoksytetragalakturnowego.

Bezpośrednio z pracą F. Ehrlich'a wiąże się ogłoszona

później drukiem praca Gaertner'a²³⁾. Jak to widać z przypisku autora we wstępie pracy, był Gaertner wykonawcą głównej części doświadczeń w badaniach Ehrlich'a nad związkami pektynowymi. Zawiera ta praca dużo szczegółów eksperymentalnych, niepodanych przez Ehrlich'a, niestety wyłożonych dosyć chaotycznie. Nowych, w porównaniu z pracą Ehrlich'a, wniosków ogólniejszych nie zawiera.

Pracowali też w tym czasie nad związkami pektynowymi S. B. Schryver i D. Haynes²⁴⁾. Otrzymują oni związki pektynowe przez wyciąganie z miąższu roślinnego wodnym 1/2%-ym roztworem szczawianu amonowego. Uzyskana substancja posiada własności kwasowe, nadają jej nazwę pektynogenu. Ta substancja przez stanie w pokojowej temperaturze w alkalicznym roztworze daje inną substancję kwasową, którą kwasy strącają jako nierozpuszczalny w wodzie gel; tę substancję nazywają pektyną. Otrzymana z różnych materiałów posiada ona ten sam skład, odpowiadający wzorowi $C_{17}H_{24}O_{16}$; daje furfuroł w ilości odpowiadającej 1 cząsteczce pentozy na powyższy wzór.

3. Dalsze doświadczenia nad otrzymywaniem surowej substancji pektynowej z wysłodków buraczanych.

Próby XXV—XXVIII. W próbach tych chcieliśmy się przekonać, jaką rolę odgrywa przy wyciąganiu substancji pektynowej z buraka dodawanie kwasu mineralnego, w ilości wystarczającej do zabarwienia papierka Kongo na kolor słabo niebieski. Można sobie było dwojako tłumaczyć działanie dodawanego kwasu: 1) albo zrobić przypuszczenie, że substancja pektynowa, nawet w pierwotnej swojej postaci, posiada własności kwasowe i zawarta jest w wysłodkach w postaci soli (Ca, Mg-owej), nierozpuszczalnej w wodzie, a działanie kwasu mineralnego wytłomaczyć przez rozkładające działanie na ową sól i utworzenie wolnego „kwasu pektynowego”, w wodzie rozpuszczalnego, 2) albo dopatrywać się przyczyny w hydrolizującym działaniu, kwasów (organicznych), uwolnionych przez kwas mineralny z ich

²³⁾ H. Gaertner, Z. Ver. deut. Zucker-Ind., 69, 233 (1919).

²⁴⁾ Samuel Barnett Schryver i Dorothy Haynes, Chem. Zentr., 88, I 877 (1917).

solu, zawartych w wysłódkach [to hydrolizujące działanie kwasów organicznych mogło być wzmocnione przez działanie nieznacznego nadmiaru kwasu mineralnego, potrzebnego do wywołania niebieskiego zabarwienia papierka Kongo]; przez to działanie hydrolizujące pierwotna, nierozpuszczalna w wodzie, substancja pektynowa ulega pewnej zmianie chemicznej, o charakterze rozkładowym (hydrolizie), z wytworzeniem substancji pektynowych w wodzie rozpuszczalnych; 3) albo przez wspólne działanie dwóch wskazanych przyczyn.

Próba XXV wykonana była z ilością kwasu mineralnego, *niewiele mniejszą*, aniżeli niezbędną do wywołania słabego niebieskiego zabarwienia na papierku Kongo. Na 25 gr. surowych wysłódków dodano 600 cm.³ wody wrzącej i 8,0 cm.³ normalnego kwasu solnego. Do otrzymania kwaśnej reakcji na Kongo trzeba było 10 cm.³ kwasu.

Do następnej próby XXV po dodaniu 80 cm.³ $\frac{n}{1}$ HCl dodano tyle $\frac{n}{1}$ NH₃, ażeby zobojętnić kwas mineralny, pozostawiając tylko słabo kwaśny odczyn na metylo-orańcz.

Dalej postępowano w obydwuch doświadczeniach jak zwykle, w sposób jednakowy.

Otrzymano w próbie XXV — 28% surow. subst. pektyn
w próbie XXVI — 21,5% „ „ „

Lepkość roztworu 4 gr./100 cm.³:
w próbie XXV — 1,85 ²⁵⁾
w próbie XXVI — 1,62 ²⁵⁾

Lepkości substancji pektynowych, otrzymanych z normalną ilością kwasu, wynosiły 3—3,5; wydajność 45—50%.

Z prób tych wnioskujemy, że działanie kwasu mineralnego polega raczej na działaniu hydrolitycznem na pierwotną substancję pektynową buraka i że działanie to występuje silniej

²⁵⁾ Lepkości te, jak i wszystkie następne, wykonane w Warszawie, nie mogą być bezpośrednio porównywane z lepkościami, oznaczonymi w doświadczeniach Petersburskich, wykonane bowiem były z nowym, niestety, znów „indywidualnym” wiskozymetrem; dla orientacji przytaczamy porównawcze określenie lepkości dla substancji pektynowej przywiezionej z Petersburga; z dawniejszym wiskozymetrem — 6,2 z nowym — 3,5.

dopiero wtedy, gdy zastosować pewien, choćby bardzo niewielki, nadmiar (wolnego) kwasu mineralnego.

Wnioskujemy też z tych prób, jak i z dawniejszych prób wyciągania substancji pektynowej czystą wodą, że pewna część składowa substancji pektynowej lub pewne składniki wysłodków wogóle przechodzą do roztworu już pod wpływem hydrolizującego działania wody, zawierającej bardzo nieznaczne nawet ilości jonów H , czy też „obojętnej” lub zawierającej bardzo nieznaczne ilości jonów OH (czysta woda i sole kwasów organicznych w wysłodkach). Składnikiem tym jest prawdopodobnie t. zw. „araban”.

W próbie XXVII zastosowano pewien nadmiar $\frac{n}{1} HCl$, ponad 10 cm.^3 niezbędne na 25 gr. wysłodków, mianowicie $12,5 \text{ cm.}^3 \frac{n}{1} HCl$. W próbie XXVIII dodano $16,0 \text{ cm.}^3 \frac{n}{1} HCl$, zobojętnionego $\frac{n}{1} NH_3$, czyli $16,0 \text{ cm.}^3 \frac{n}{1} NH_4Cl$. Przez ostatnią próbę chciano się raz jeszcze przekonać, czy substancje pektynowe nie mogą być wyciągnięte z wysłodków, niezależnie od hydrolizującego działania (mineralnego) kwasu, np. przez przejście nierozpuszczalnych soli (Ca , Mg -owej) w rozpuszczalną sól amonową wskutek podwójnej wymiany:



W tem też doświadczeniu zwrócono uwagę na zewnętrzne oznaki, świadczące o przejściu substancji pektynowych w stan rozpuszczalny. Póki substancje pektynowe są w stanie nierozpuszczalnym, wysłodki pęcznieją, lecz zachowują poza tem swój naturalny wygląd i elastyczność, np. między palcami nie dają się rozetrzeć, są jeszcze „twarde”, „nierozgotowane”. Po rozpuszczeniu substancji pektynowych wysłodki stają się jakby jaśniejsze, przeświecające, szkliste, a co ważniejsza tracą elastyczność, twardość, stają się miękkie i między palcami z łatwością się rozcierają na delikatną miazgę.

Rozpatrywanie pod mikroskopem wskazało, że wysłodki „nierozgotowane” dają obraz tkanek buraczanych, w których kontury ścianek komórkowych widoczne są w postaci wyraźnych ciemnych linii, po „rozgotowaniu” mamy obraz przeważnie pojedynczych komórek, „rozklejonych” między sobą, o nikłych jasnych ściankach komórkowych. Obserwacje te dobrze się zgadzają z poglądem na związki pektynowe, jako na substancje międzykomórkowe, sklejające między sobą poszczególne

ne komórki. Na zasadzie naszych badań możemy dodać, że komórki sklejone są znakomitym klejem, przewyższającym dobre gatunki kleju kostnego.

Po ugotowaniu prób XXVII i XXVIII można było z łatwością zauważyć, że podczas kiedy w Nr. 27 wysłodki uległy całkowitemu rozkłaceniu wskutek przejścia substancji pektynowych do roztworu, w Nr. 28 wysłodki nie były dostatecznie rozklejone.

Wydajność surowej substancji pektynowej: w próbie Nr. 27 — 48%, w próbie Nr. 28 — 25%. Lepkość w próbie Nr. 27 — 2,92, w próbie Nr. 28 — 1,81.

Te doświadczenia wyraźnie wskazują, że do szybkiego wyciągnięcia substancji pektynowej potrzebna jest obecność w roztworze pewnej nieznacznej ilości wolnego kwasu mineralnego.

Próby XXIX — XXXI wykonano w celu przekonania się, czy przy użyciu wystarczającej ilości kwasu mineralnego nie da się skrócić czasu ogrzewania z kwasem do 1 godz., zamiast stosowanych dawniej 3—4 godzin.

Te próby wykonano z innemi wysłodkami, fabrycznego suszenia, z jednej cukrowni poznańskich.

W próbie XXIX ogrzewano 4 godziny z normalną ilością kwasu — na 25 gr. wysłodków $10 \text{ cm}^3 \frac{n}{1} \text{HCl} + 600 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}$.

Do próby XXX dodano na 25 gr. wysłodków nieznaczny nadmiar, bo $12,5 \text{ cm}^3 \frac{n}{1} \text{HCl} + 600 \text{ cm}^3$ wody, ogrzewano z kwasem przez 1 godzinę, poczem odcedzono i wyciśnięto, dodano znów ok. 400 cm^3 wody, ogrzano przez 1 godzinę i t. d. i powtórzono tę operację poraz trzeci. Otrzymane roztwory kleju przerobiono jak zwykle.

W próbie XXXI do 25 gr. wysłodków dodano znów $12,5 \text{ cm}^3 \frac{n}{1} \text{HCl}$, lecz wody znacznie mniej niż poprzednio, mianowicie 150 cm^3 ; po 1 godzinie ogrzewania dodano 450 cm^3 wody + $4 \text{ cm}^3 \frac{n}{1} \text{NH}_3$, zobojętniono więc cały nadmiar kwasu mineralnego, poczem ogrzewano przez 2 godziny.

Wydajności surowej substancji pektynowej:

Nr. 29 — 45%	Lepkość — 3,70
Nr. 30 — 45%	„ — 2,91
Nr. 31 — 48%	„ — 3,50

Z prób tych widzimy, że przez użycie małego nadmiaru kwasu mineralnego można już po 1 godzinie ogrzewania osiągnąć przejście całej ilości substancji pektynowych w stan w wodzie rozpuszczalny.

Na zasadzie tych prób możemy też powiedzieć, że jeżeli do przeprowadzenia substancji pektynowych w stan rozpuszczalny, potrzebna jest uprzednia hydroliza, przyspieszana przez jony H, to stężenie wolnego kwasu potrzebne do wykonania tej hydrolizy w 95° i w przeciągu 1 godziny wystarcza bardzo nieznaczne, np. ok. 1/200 norm. HCl. Wnioskujemy stąd, że wiązania, które przez tę hydrolizę ulegają rozerwaniu, są bardzo nietrwałe.

4. Ilościowe określenie charakterystycznych grup składnikowych w oczyszczonej substancji pektynowej.

Do określeń tych użyliśmy 2-ch próbek substancji oczyszczonej, otrzymanych z suszonych wysłodków różnego pochodzenia i sposobu suszenia: I — z wysłodków z cukrowni Ukraińskich, suszonych laboratoryjnie, II — z cukrowni Poznańskiej, suszonych fabrycznie.

Sposoby otrzymywania surowej substancji pektynowej oraz oczyszczania jej zastosowano opisane już wyżej.

Ze 100 gr. suchej substancji wysłodków otrzymano:

	I	II	Przecięt.
surowej substancji pektynowej	44,9%	48,0%	46,4%
oczyszczonej substancji pektynowej	26,7%	29,2%	27,9%

Ze 100 gr. suchej substancji surowej pektynowej:

	I	II	
części rozpuszczalnej w alkoholu (75%) czyli t.zw. „arabanu”	40,6	39,2	ok. 40,0%
części strąconej alkoholem, czyli oczyszczonej substancji pektynowej, t. zw. „galakturonidu”	59,4	60,8	ok. 60,0%

Dane te wskazują, że pod względem ilościowej wydajności surowej substancji pektynowej oraz zawartości w niej „arabanu” i „galakturonidu” wysłodki rozmaitego pochodzenia nie różnią się między sobą, przynajmniej przy zastosowaniu odpowiedniej i jednakowej w obydwu przypadkach metody.

W oczyszczonych substancjach pektynowych wykonano następujące określenia:

1) *wilgoć*, przez suszenie w 96° — 98° przez 4—6 godzin, do stałej wagi;

2) *popiół*, przez spalanie w piecyku muflowym;

3) *liczbę kwasową*, przez mianowanie $\frac{1}{10}$ n. NaOH, wobec fenoloftaleiny; przeliczano na $\text{cm}^3 \frac{n}{10}$ NaOH na 1 gr. substancji;

4) *liczbę estrową*, przez działanie nieznacznego nadmiaru $\frac{n}{10}$ NaOH na roztwór substancji w przeciągu 4-ch godzin i odmianowanie wolnego NaOH przez $\frac{n}{10}$ HCl. Po odjęciu liczby kwasowej przeliczano na $\text{cm}^3 \frac{n}{10}$ NaOH na 1 gr. substancji. W celu ustalenia metody wykonano szereg prób zmydłania, których rezultaty podajemy dalej.

5) *Zawartość pentozanów* (arabanów), według metody floroglucydowej Tollens'a i Kröber'a, w interpretacji podanej w dziele „Biochemische Arbeitsmethoden”, Tom II-gi, str. 130; z ogólnej ilości furfurolfloroglucydu odejmowano ilość, przypadającą na kwasy glukuronowe, a resztę przeliczano na arabany według tablic Kröber'a.

6) *Zawartość kwasów glukuronowych* (galakturonowego i glukuronowego) oznaczano metodą Lefèvre'a, opisaną np. w „Biochemische Arbeitsmethoden”, Tom II-gi, str. 139, według ilości CO_2 , wywiązującej się przy gotowaniu substancji z 12% HCl; ilość CO_2 pomnożona przez 4 daje ilość laktonu kwasu glukuronowego.

7) *Zawartość galaktanów i galakturonidów* określano w znanej drodze utleniania na kwas śluzowy, według przepisu Tollens'a, podanego np. w „Biochemische Arbeitsmethoden” Tom III-ci, str. 115; znalezioną ilość kwasu śluzowego przeliczano na galaktany mnożąc przez $1,55 \times 0,9 = 1,20$ lub na galakturonidy mnożąc przez 1,50.

8) *Zawartość alkoholu metylowego* określano według nowej, mało jeszcze spopularyzowanej metody, opracowanej przez Denigès'a ²⁶⁾, a sprawdzonej i udoskonalonej przez Fel-

²⁶⁾ Denigès, Chem. Zentr., 81, I 1992 (1910); 81, II 1552 (1910).

lenberga ²⁷⁾, który ją zastosował do określania estrowych grup metoksylowych w substancjach pektynowych.

Metodę, jako mało jeszcze znaną, opisujemy tu szczególnie, dodając, że dziesiątki analiz wykonanych tą metodą pozwalają nam polecać ją, jako pewną i ścisłą metodę oznaczania alkoholu metylowego, w mieszaninach zawierających inne lotne związki organiczne, w tej liczbie alkohol etylowy, butylowy i amylowy ²⁸⁾.

Metoda Denigès - Fellenberg'a określania alkoholu metylowego. Metoda ta w istocie swej polega na utlenieniu CH_3OH do aldehydu mrówkowego i na wytworzeniu barwnego połączenia aldehydu mrówkowego z fuksyną, odbarwioną dwusiarczynem sodowym. Otrzymuje się fioletkowy roztwór, w którym stężenie barwy zależy od stężenia aldehydu mrówkowego. Przez kolorymetryczne porównanie tego roztworu z „normalnymi” roztworami, odpowiadającymi znanej zawartości alkoholu metylowego, przy użyciu tablic opracowanych przez Fellenberg'a, otrzymuje się określenie ilości CH_3OH .

Używa się następujących odczynników:

I. 20 cm.³ absolutnego alkoholu etylowego lub 21 cm.³ 95%_o-go, po dodaniu 40 cm.³ stężonego H_2SO_4 dopełnia się do 200 cm.³

II. Roztwór $KMnO_4$: 5 gr. w 100 cm.³ wody.

III. Roztwór kwasu szczawiowego: 8 gr. w 100 cm.³ wody.

IV. Stężony H_2SO_4 .

V. 5 gr. fuksyny + 12 gr. siarczyny sodowej w 100 cm.³ $\frac{n}{1}$ H_2SO_4 , dopełniony do 1 Lt.

VI. 10 gr. czystego CH_3OH w 1 Lt. wody (1 gr. w 100 cm.³) oraz roztwór dziesięciokrotnie rozcieńczony (0,1 gr. CH_3OH w 100 cm.³). 3 cm.³ odpowiednio przygotowanego do analizy roztworu, zawierającego CH_3OH (sposób przygotowania patrz

²⁷⁾ Th. von Fellenberg, Chem. Zentr., 86, I—II, 765 (1915).

²⁸⁾ Traktowane według niżej opisanej metody Denigès'a różne alkohole wykazały następujące zabarwienia: czysty alkohol etylowy — słabo żółte; znikome ilości CH_3OH — szaro niebieskie, nieco większe — niebieskie, jeszcze większe — fuksynowe; alkohol propylowy — brak zabarwienia; alkohol izobutyłowy i amylowy — bardzo słabe zabarwienie.

nizej) w kolbce na 40 — 50 cm.³ zadaje się 1 cm.³ odczynnika Nr. I i 1 cm.³ odczynnika Nr. II i pozostawia na 2 minuty. Poczem dodaje się 1 cm.³ odczynnika Nr. III, a gdy barwa roztworu dojdzie do koloru madery, dolewa się 1 cm.³ roztworu stężonego H_2SO_4 i zaraz po zupełnem odbarwieniu — 5 cm.³ odczynnika Nr. V. Po godzinie należy porównać otrzymany fioletkowy roztwór z otrzymanymi w taki sam sposób „typami”: a) ze zmieszania 0,5 cm.³ roztworu CH_3OH 1 gr./100 cm.³ + +2,5 cm.³ wody i b) 1 cm.³ roztworu CH_3OH 0,1 gr./100 cm.³ + +2 cm.³ wody.

Jeżeli zabarwienie jest słabsze lub nieco mocniejsze od próby, zawierającej 1 mg. CH_3OH , to do badanej próby i typu dodaje się po 25 cm.³ wody i ustala zabarwienie próby w kolorymetrze ²⁹⁾.

Przygotowanie roztworu alkoholu metylowego do analizy. Jeżeli chodzi o oznaczenie CH_3OH , związanego w postaci estrów, jak to mamy w substancji pektynowej, to pozbywamy się przedewszystkiem innych substancji lotnych, destylując roztwór substancji pektynowej ze znaczną ilością wody; pozostałość zadajemy $NaOH$, a po zmydleniu — H_2SO_4 , oddestylowujemy alkohol metylowy, powtarzając parokrotnie destylację w celu zwiększenia stężenia CH_3OH .

Stosowaliśmy następujący ściślejszy przepis Fellenberg'a: 1 — 2 gr. badanej substancji pektynowej wprowadza się do kolby na 400 cm.³, zalewa 40 cm.³ wody i oddestylowuje się 20 cm.³. Pozostałość zadaje się na gorąco w 80°—90° 5 cm.³ 10%-ego $NaOH$, łączy się natychmiast kolbę z chłodnicą i pozostawia w spokoju przez 5 minut. Następnie dodaje się 2,5 cm.³ rozcieńczonego H_2SO_4 (1 objęt. na 4 objęt. wody) i destyluje się 16,2 cm.³ (co odpowiada 60%-tom z całości 27,5 cm.³). Jako odbieralnik służy cylinderek na 20 cm.³ dokładnie skalibrowany. Pierwszy destylat zadaje się 5 kroplami roztworu $NaOH$ i 5 kroplami 10%-ego roztworu $AgNO_3$ [w celu

²⁹⁾ Ponieważ intensywność zabarwienia nie jest ściśle proporcjonalną do zawartości alkoholu metylowego, lepiej jest przygotować sobie oprócz wskazanych typów podstawowych także typy o innych mianach, bardziej zbliżonych do badanego roztworu, lub korzystać ze specjalnych tablic, opracowanych przez Fellenberg'a.

związania lotnych kwasów, oraz rozkładu aldehydów, terpenów nienasyconych lotnych związków] i oddestylowuje się 10 cm.³, a z nich jeszcze raz 6 cm.³, które służą do określenia alkoholu metylowego, według wyżej opisanej metody.

Znalezione rezultaty podajemy w Tablicy na stronie 126 w przeliczeniu na 100 gr. suchej bezpopiołowej substancji pektynowej. Zawartość popiołu wyniosła:

w suchej substancji pektynowej Nr. I — 4,9%
 „ „ „ Nr. II — 7,1%

Wysoką zawartość popiołu w N. II tłoniemy sobie w ten sposób, że otrzymano tę substancję z wysłdków fabrycznego suszenia, zanieczyszczonych popiołem, ze stosowanych do suszenia gazów paleniskowych.

T A B L I C A.

Skład oczyszczonej substancji pektynowej, otrzymanej z wysłdków buraczanych.

	W 100 częśc. suchej i bezpopiołowej substancji organicznej		
	Nr. I	Nr. II	Przecięt.
Kwasowość	48cm. ³ $\frac{n}{1} NaOH$	92 cm. ³	70 cm. ³
Liczba estrowa.	341 cm. ³ $\frac{n}{1} NaOH$	301 cm. ³	321 cm. ³
Grup pentozydowych (arabonowych) (C ₅ H ₈ O ₄) _n	22,7%	21,9%	22,3%
Grup galaktozydowych i galakturonidowych, policzonych jako galakturonidowe (C ₆ H ₈ O ₆) _n	38,5%	46,2%	42,3%
Grup glukuronidowych i galakturonidowych (C ₆ H ₈ O ₆) _n	48,8%	51,2%	50,0%
Grup — CH ₃ O	4,3%	3,9%	4,1%
Lepkość roztw. 4 gr./100 cm. ³	12,5	8,1	10,3

Z zestawienia tych rezultatów widać, że dwa różne gatunki wysłodków: Nr. I z buraków Ukraińskich, suszonych laboratoryjnie i Nr. II z buraków Poznańskich, suszonych fabrycznie, zawierają główne charakterystyczne grupy w ilościach mniej więcej jednakowych. Znaczniejsze różnice wykazują tylko:

	I	II
Kwasowość.	48 cm. ³ $\frac{n}{1}$ NaOH,	92 cm. ³
Grupy galaktozydowe i galakturonidowe	38,5%	46,2%

Różnaitą kwasowość, wogóle nieznaczną, możemy sobie wytłumaczyć: 1) trudnością ścisłego określenia: już przy mianowaniu rozpoczyna się zmydlanie grup estrowych; 2) niejednakowym stopniem przemycia substancji, różną zawartością obcych wolnych kwasów; 3) rozmaitym sposobem suszenia wysłodków: wysłodki suszone laboratoryjnie mogły ulec hydrolizie, uwalniające grupy karboksylowe, w słabszym stopniu aniżeli suszone fabrycznie. Zaznaczył się ten ostatni wpływ na lepkości substancji pektynowych, wyższej dla Nr. I.

Różnica w ilości grup galakturonidowych trudniejsza jest na razie do wytłumaczenia.

W każdym razie zgodność danych analitycznych dla obydwuch prób substancji pektynowych jest dostateczna, ażeby pozwolić wnioskować, że buraki cukrowe, niezależnie od pochodzenia, zawierają substancję pektynową o prawie stałym składzie. Odmienne wnioski, wypowiedziane przez dawniejszych badaczy, przypisać należy prawdopodobnie różności metod, stosowanych do otrzymywania substancji pektynowych, oraz nieuwzględnieniu przy wyborze metod względnej łatwości, z jaką pierwotne związki pektynowe ulegają hydrolitycznemu rozkładowi.

Porównyując rezultaty nasze z rezultatami prac innych autorów, pozwalamy sobie dojść do wniosku, że otrzymane przez nas związki pektynowe są substancjami mniej zhydrolizowanymi, bliższymi do pierwotnej pektyny. Świadczy o tem obecność grup pentozydowych, których brakuje już w kwasie pektynowym Ehrlich'a. Co do ilości grup — CH_3O , to znaleźliśmy rezultaty znacznie odmienne od znalezionych przez Fjellenberg'a dla rozmaitych innych substancji pektyno-

wych: mamy zaledwie 3,9—4,3% podczas kiedy Fellenberg znajduje 9—12%.

Nie jesteśmy w stanie wytłomaczyć tej różnicy. Możemy tylko podkreślić, że 1) określaliśmy CH_3OH według tej samej metody, co Fellenberg, 2) znalezione przez nas cyfry są rezultatem wielokrotnie powtórzonych i dostatecznie z sobą zgodnych określeń, 3) zgadzają się w zupełności z ilością CH_3OH w pierwotnych wysłódkach, przy uwzględnieniu otrzymanej ilości substancji pektynowej (p. dalej), 4) dostatecznie się zgadzają z wnioskami o budowie związków pektynowych, które podamy w rozdziale następnym, wnioskami uwzględniającymi liczbę estrową i ilość kwasów glukuronowych.

Pozostawać może tylko wątpliwość, czy substancja pektynowa, otrzymana przez nas z wysłódków, nie różni się co do zawartości grup— CH_3O od pierwotnej zawartej w buraku. Możliwą jest rzeczą, że przy fabrycznem otrzymywaniu soku z buraka (w baterji dyfuzyjnej) następuje (przez działania enzymatyczne?) odczepienie części grup tych od substancji pektynowej ³⁰⁾.

Odkładając omówienie dalszych wniosków, nasuwających się z naszych danych analitycznych, do rozdziału 6-go, podajemy teraz opis prób, wykonanych przez nas w celu otrzymania alkoholu metylowego z wysłódków.

5. Otrzymanie alkoholu metylowego „in substantia” z wysłódków buraczanych.

Upewniwszy się z analiz naszych, że oczyszczona substancja pektynowa z wysłódków zawiera ok. 4% CH_3OH , staraliśmy się przekonać, jaką ilość CH_3OH otrzymamy przez „zmydlanie” samych wysłódków. Otrzymawszy (p. niżej!) zawartość ok. 1%, postanowiliśmy otrzymać alkohol metylowy z wysłódków „in substantia”, a to w celu: 1) ostatecznego upewnienia się, że znaleziona przez nas i innych autorów w drodze pośredniej czysto analitycznej zawartość „alkoholu metylowego” rzeczywiście odpowiada tej substancji, a nie jest

³⁰⁾ Przystępujemy obecnie do badania oczyszczonej substancji pektynowej, otrzymanej wprost z buraka. Badanie to powinno wyjaśnić nasuwające się wątpliwości.

rezultatem przyjmowania za CH_3OH jakiegoś innego związku, dającego podobne reakcje analityczne; 2) w celu przekonania się, jaką ilość CH_3OH otrzymamy i jaka będzie czystość produktu i 3) w celu zapoczątkowania opracowania technicznej metody otrzymywania alkoholu metylowego z wysłodków, do czego upoważniała nas znaczna zawartość CH_3OH w wysłodkach ³¹⁾.

a) Badanie przebiegu zmydlenia oczyszczonej substancji pektynowej.

Ażeby z większą pewnością postępować przy otrzymywaniu alkoholu metylowego z wysłodków, przeprowadziliśmy próby w celu poznania przebiegu procesu zmydlenia substancji pektynowej.

Działanie ługu w niewielkich stężeniach powinno „zmydlać” przez hydrolizę przedewszystkiem estry kwasów organicznych, zawartych w substancji pektynowej, a więc prawdopodobnie prawie wyłącznie kwasów glukuronowych, z alkoholem, a przedewszystkiem z wykrytym w substancjach pektynowych alkoholem metylowym. Ponieważ, jak to dokładniej omówimy w dalszym ciągu pracy, znaleziona przez nas ilość alkoholu metylowego nie wystarcza, ażeby związać grupy kwasowe kwasów glukuronowych, które jednak istnieją w stanie związanym, pozostawało przypuszczenie, że pozostałe grupy karboksylowe związane są z resztkami węglowodanowymi (czy też z innymi nieokreślonymi dotychczas grupami). To wiązanie grup karboksylowych z węglowodanowymi zachodzić może bądź przez pierwszo- lub drugo-rzędowe grupy alkoholowe, bądź przez grupę aldehydową (połączenia ostatniego typu nie są dotychczas znane). Szybkość zmydlenia estrów: alkoholu metylowego z jednej, a resztek węglowodanowych z drugiej strony, mogłaby być rozmaita. Pozatem ług użyty do zmydlenia mógł działać na uwolnione ewentualnie grupy aldehydowe, z utworzeniem rozmaitych produktów o charakterze kwasowym.

Próby zmydlenia robiono: a) na zimno (w temperaturze

³¹⁾ Przyjmując ilość wysłodków (suszonych): 6% na wagę buraków mamy ze 100 cz. buraka 0,06 cz. CH_3OH . Przy olbrzymich ilościach buraków, przerabianych w cukrowniach, są to ilości bardzo znaczne.

pokojoyej) i b) na gorąco (w 75°). Ług stosowano w mocno rozcieńczonych roztworach ($\frac{1}{30} - \frac{1}{50}$ norm.) i używano go w nieznacznym tylko nadmiarze. Określano ilość pozostałego ługu przez mianowanie w określonych odstępach czasu.

Opisujemy tu dwa doświadczenia wykonane z substancją pektynową Nr. 1:

a) *zmydlenie na zimno*, 2,734 gr. suchej substancji pektynowej rozpuszczono w 300 cm.³ wody, skąd wzięto 6 porcji po 50 cm.³ roztworu (=0,4556 gr. subst.). Do każdej porcji dodano 25 cm.³ $\frac{n}{10}$ NaOH i 50 cm.³ wody. Początkowe stężenie ługu odpowiadało więc $\frac{1}{50}$ normalnemu. Określano pozostały NaOH po 1, 2, 3, 4, 5 i 20-tu godzinach. Zużycie ługu, po uwzględnieniu początkowej kwasowości roztworu, wyniosło na 1 gr. suchej substancji pektynowej:

po 1 godz.	— 29,5 cm. ³ $\frac{n}{10}$ NaOH
2 godz.	— 30,6 cm. ³
3 godz.	— 31,7 cm. ³
4 godz.	— 32,1 cm. ³
5 godz.	— 32,8 cm. ³
20 godz.	— 34,7 cm. ³

Z cyfr tych, a jeszcze lepiej z wykresu, widzimy, że zmydlenie nawet na zimno i w roztworze o stężeniu NaOH = $\frac{1}{50}$ n. (a w końcu pierwszej godziny około $\frac{1}{100}$ norm.), już w przeciągu 1 godziny dochodzi prawie do końca, a po 2 — 3 godz. prawdopodobnie jest ukończone; dalszy powolny wzrost krzywej (liczby estrowej) przypisać należy prawdopodobnie działaniu NaOH na grupy aldehydowe.

b) *zmydlenie na gorąco*, przeprowadzone w podobny sposób, dało zużycie ługu na 1 gr. substancji pektynowej:

po 20 minutach	— 25,4 cm. ³ $\frac{n}{10}$ NaOH
40 minutach	— 31,2 cm. ³
1 godzinie	— 32,3 cm. ³
1 god. 30 m.	— 33,3 cm. ³
2 godzinach	— 33,7 cm. ³

Z cyfr tych oraz z wykresu widzimy, że w 75° zmydlenie prawdopodobnie jest ukończone już po 40 minutach.

Znalezione w ten sposób liczby estrowe, jak to zobaczy-

my w rozdziale 6-tym, zgadzają się dosyć dokładnie ze znaną ilością kwasów glukuronowych.

Z prób zmydiania widzimy, że w celu otrzymania alkoholu metylowego z substancji pektynowej wystarcza zastosowanie nieznacznej ilości ługu, niewiele przewyższającej teoretycznie niezbędną, i krótki czas działania, np. w 75° poniżej 1 godziny.

b) Zawartość alkoholu metylowego w wysłodkach.

Stosowaliśmy tu również metodę Denigès-Fellenberg'a. Np. do 6 gr. wysłodków dodawaliśmy 80 cm.³ wody, ogrzewaliśmy na łaźni olejowej do 70°, dodawaliśmy 5 cm.³ 10%-ego NaOH, a po godzinie — 2 cm.³ H₂SO₄ (1:5) na zobojętnienie ługu, poczem przegrzaliśmy do 130° parą wodną oddestylowywaliśmy 60 cm.³; dalej postępowaliśmy w zwykły sposób.

Znaleźliśmy w ten sposób, jako przeciętną z kilku dobrze z sobą zgodnych określeń:

w wysłodkach Nr. I — 0,93% CH₃OH

w wysłodkach Nr. II — 0,82% CH₃OH

Zestawiając te cyfry z zawartością CH₃OH w suchej substancji pektynowej i uwzględniając przytem wydajność tej substancji z wysłodków, wynoszącą dla Nr. I — 24,0%, a dla Nr. II — 26,3%, dochodzimy do wniosku, że cały alkohol metylowy w wysłodkach należy do substancji pektynowej ³²⁾, strąconej alkoholem z substancji surowej, zaś t. zw. „araban” oraz pozostałość wysłodków po wyciągnięciu substancji pektynowej nie zawierają go zupełnie. Zostało to potwierdzone przez bezpośrednie określenia.

Z substancji wysłodków, pozostałej po odpędzeniu alkoholu metylowego, otrzymywaliśmy surową substancję pektynową w sposób zwykle przez nas stosowany. Wydajność jej wyniosła ok. 50%, ale lepkość zaledwie 1,30, podczas kiedy ta

³²⁾ Z obliczenia znajdujemy zawartość CH₃OH w wysłodkach I—0,98, II—0,84%.

sama substancja, bezpośrednio z wysłdków wyciągnięta, posiadała lepkość 3,7. Znajdujemy tu więc potwierdzenie naszych dawnych poglądów, wypowiedzianych już w Petersburgu, po pierwszych doświadczeniach z ługiem, mianowicie, że ług wywiera energiczne działanie na złożoną cząsteczkę substancji pektynowej, rozrywając ją po przez wiązania estrowe na cząsteczki o znacznie mniejszej wielkości i lepkości.

Dopatrujemy się też w tak znacznem zmniejszeniu lepkości substancji pektynowej przez działanie na nią ługu uzasadnienia dla wypowiedzianej przez nas dalej w rozdziale 6-tym myśli o obecności w pierwotnej cząsteczce substancji pektynowej estrowych wiązań między grupą karboksylową kwasów glukuronowych nie tylko z grupą metoksyłową, lecz także z grupą alkoholową resztek cukrowych, trudno nam bowiem byłoby wyobrazić sobie, że przez samo eliminowanie grup metoksyłowych mogłaby nastąpić tak wybitna zmiana własności fizycznych (lepkości) substancji pektynowej. Zmydlenie wysłdków na zimno (w przeciągu 2-ch godzin) dało nam te same prawie rezultaty, co do zawartości CH_3OH . Lepkość otrzymanej surowej substancji pektynowej znaleźliśmy = 1,36.

c) Otrzymanie alkoholu metylowego w substancji.

Brak odpowiedniej aparatury nie pozwolił nam na przeprowadzenie doświadczenia w sposób najprostszy, polegający na destylacji, np. z przegrzaną parą, wysłdków, poddanych uprzednio „zmydleniu”. Operowaliśmy wobec tego w sposób następujący:

2 kg. suszonych fabrycznie (Nr. II) wysłdków zaleliśmy 12 Lt. wody, do której dodano 75 gr. $NaOH$. Po dobrem wymieszaniu i 2 godz. staniu na zimno, wycisnęliśmy roztwór, a wytloki z pod prasy zadaliśmy jeszcze 2 razy wodą, (za każdym razem po 5 Lt.) i poddaliśmy wyciskaniu. Roztwory z pod prasy, ogółem 12 Lt., zobojętniliśmy kwasem siarkowym (pozostawiając słabo-alkaliczną reakcję, ze względu na żelazny aparat destylacyjny) i wydestylowaliśmy z nich ok. 6 Lt. Już przy tej destylacji bardzo rozcieńczonego roztworu (który mógł zawierać w Lt. — ok. 1,5 gr. CH_3OH) zauważyliśmy, że pierwsze

Krople destylatu przeszły w temperaturze 67° , poczem jednak temperatura szybko podniosła się do 98° — 99° . 6 Lt. pierwszego destylatu poddano destylacji drugiej, po dodaniu 50 cm.³ 10%-ego NaOH , odbierając 3 Lt. destylatu. W próbce z tych 3-ch Lt. określono CH_3OH metodą Denigès'a; otrzymano, licząc na wysłodki, 0,78%, co dobrze zgadza się z poprzednimi określeniami. Przez dalsze destylacje (przed jedną z tych destylacji ogrzewaliśmy roztwór z dodaniem 0,5% NaOH) doszliśmy do 800 cm.³, które rektyfikowaliśmy w kolumnie wypełnionej perlami szklanymi. Po kilku rektyfikacjach otrzymaliśmy 60 cm.³ płynu, który przy rektyfikacji dał już: 10 cm.³ w temperaturze $64,5^{\circ}$ — $65,0^{\circ}$, 5 cm.³— 65° — 70° i 20 cm.³ powyżej 70° . Z otrzymanych 35 cm.³ destylatu przez dalszą rektyfikację uzyskano: w temperaturze $64,5^{\circ}$ — 67° — 20 cm.³ Otrzymany w ten sposób alkohol metylowy odwodniono 3 gr. bezwodnego CaO , a ostatecznie wapniem metalicznym. Poczem otrzymano czystego produktu, wrzącego w $64,5^{\circ}$ — $65,0^{\circ}$ —8 gr., oraz w 65° — 66° —4 gr. Dla otrzymanego alkoholu metylowego określono ciężar właściwy i współczynnik refrakcji.

Znaleziono: $d_{15^{\circ}/4^{\circ}} = 0,7959$, $n_D^{15^{\circ}} = 1,3306$.

Dla chemicznie czystego CH_3OH mamy: ³³⁾

$d_{15^{\circ}/4^{\circ}} = 0,79602$ $n_D^{15^{\circ}} = 1,33057$

Otrzymany więc przez nas alkohol metylowy może być uważany za chemicznie czysty.

Osiągnięcie tak pomyślnych rezultatów co do wydajności i jakości alkoholu metylowego zachęciło nas do dalszych studiów technicznych nad otrzymywaniem CH_3OH z wysłodków buraczanych ³⁴⁾.

6. Przypuszczenia co do budowy chemicznej substancji pektynowych.

Wyżej, w Tablicy na str. 126, podaliśmy znalezione przez nas ilości grup charakterystycznych, zawartych w substancji pektynowej, oczyszczonej przez jednorazowe strącenie alkoholem, jak następuje:

³³⁾ Tables annuelles de constantes etc. II, 6 i 757 (1911), III, 9 i 10 (1912).

³⁴⁾ Studja te dały podstawę do odpowiednich zgłoszeń patentowych.

Grup gluk- i galakt-uronidowych	— 50,0%
Grup pentozydowych	— 22,3%
Grup—CH ₃ O, przelicz. na różnicę CH ₂ ³⁵⁾	— 1,8%
Dopisujemy do nich:	
Pozostałe (nieokreślone) grupy	— 25,9%
	<u>100%</u>

Pozostałe (nieokreślone) grupy uważamy za grupy heksozydowe (glukozydowe, galaktozydowe). Jest to, zdaniem naszym, jedyne proste przypuszczenie, jakie tu uczynić możemy a zgodne ze znalezieniem w „kwasie pektynowym” z wyników buraczanych przez Ehrlich’a²¹⁾ — galaktozy i kwasu galakto-galakturnowego.

Dla ułatwienia sobie dalszych wniosków, przeliczamy znalezione ilości głównych grup charakterystycznych na substancję pektynową, pozbawioną grup pentozydowych. Czynimy to tem śmielej, że i z własnych doświadczeń i z doświadczeń Ehrlich’a wiemy, że grupy pentozydowe w pierwotnej substancji pektynowej związane są luźno i nie wchodzą widocznie w skład podstawowej cząsteczki pektynowej.

Otrzymamy wtedy dla podstawowej substancji pektynowej skład następujący:

Grup gluk- i galakt-uronidowych	— 64,3%
Grup heksozydowych	— 33,3%
Grup—CH ₃ O, przelicz. na CH ₂ ³⁵⁾	— 2,4%

Przyjmując dla grup glukuronidowych wzór (C ₆ H ₈ O ₆) _n	M = 176
„ „ heksozydowych (C ₆ H ₁₀ O ₆) _n	= 162
„ „ —CH ₃ O	= 31

otrzymamy przez przeliczenie w 100 gr. substancji pektynowej:

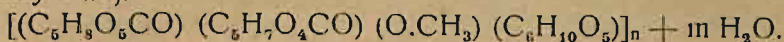
dla grup glukuronidowych	— 0,371 gr. cząst.
„ heksozydowych	— 0,205 „
„ CH ₃ O—	— 0,171 „

co dostatecznie jest zgodne z najprostszym stosunkiem cząsteczek:

grup glukuronidowych	— 2 cząst.
grup heksozydowych	— 1 „
grup—CH ₃ O	— 1 „

³⁵⁾ Różnica: —COOCH₃ — —COOH = CH₂

Mielibyśmy stąd najprostszy wzór podstawowej substancji pektynowej:



Sprawdźmy ten wzór według znalezionej wyżej liczby estrowej = 321 cm.³ $\frac{n}{1}$ NaOH na 100 gr. substancji pierwotnej czyli 413 cm.³ $\frac{n}{1}$ NaOH na 100 gr. podstawowej (bezpentozydowej) substancji! Uwzględniając, że najprostszy wyżej wyprowadzony wzór zawiera 2 grupy —COOH, znajdujemy z obliczenia, przyjmując, że obydwie grupy są estrowo związane:

$$M = \frac{1000 \times 2 \times 100}{413} = 484.$$

zaś ze wzoru $M = 528$ ($n = 1$; $m = 0$).

Mamy więc dostateczną zgodność przyjętego wzoru z bezpośrednio określoną liczbą estrową.

Sprawę dalszego układu grup wewnątrz tej najprostszej cząsteczki można rostrzygnąć w sposób wysoce *prawdopodobny*, jak następuje.

Grupy CH_3O — niewątpliwie są estrowo związane z grupami —COOH kwasów heksuronowych³⁶⁾. Ponieważ na 1 grupę CH_3O — mamy dwie grupy —COOH, więc druga grupa —COOH może być albo wolna, (czego nie uważamy za wykluczone) bądź też związana z innymi grupami. To drugie przypuszczenie wydaje się nam słuszniejszym, a to ze względów następujących.

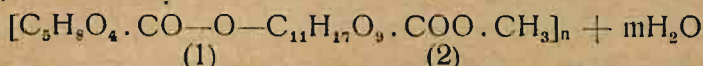
Liczba estrowa, wykazująca związane grupy —COOH, prowadzi do tej samej liczby grup —COOH w najprostszej cząsteczce, co ilościowe określenie grup glukuronidowych, mianowicie do 2-ch.

Znalezioną bezpośrednią kwasowość, wogóle nieznaczną, skłonni jesteśmy przypisywać raczej domieszkom, ewentualnie innym zawartym w cząsteczce substancji pektynowej grupom —COOH [może też —O—PO—(OH)₂?] poza grupami glukuronidowymi.

To samo dotyczy składników popiołu (MgO , CaO): kładziemy je na karb bądź to zanieczyszczeń, bądź to innych, poza glukuronidowymi, grup kwasowych substancji pektynowej.

³⁶⁾ Kwasami heksuronowymi nazywamy aldehydopolioksykwasu typu kwasu glukuronowego, pochodne od heksoz wogóle.

w zależności od tego, czy redukuje on plyn Fehlinga czy też nie, o czym Ehrlich nie mówi. Wtedy dla najprostszej cząsteczki („elementu”) substancji pektynowej możemy przyjąć wzór:



wykazujący, że mamy tu: cząsteczkę kwasu heksuronowego, połączoną przez grupę $-COOH$ (1) z cząsteczką kwasu heksoheksuronowego, w którym znów grupa $COOH$ (2) związana jest z resztką CH_3OH ³⁷⁾.

Wzór *brutto* przedstawiałby się jako:



Nie mamy dotychczas żadnej własnej analizy elementarnej substancji pektynowej: uważaliśmy za zbytne spalanie substancji, co do których, wobec znacznej zawartości popiołu i pentozanów, nie mieliśmy żadnej jeszcze gwarancji indywidualnej czystości. Dla sprawdzenia więc przytoczonego wzoru uciekamy się do pracy Ehrlich'a: znajdujemy u niego, jako analizę kwasu pektynowego, najbardziej złożonej z otrzymywanych przez niego substancji, ale nie zawierającej już grup pentozydowych, skład następujący, o którym powiada on, że „jest on zgodnym dla kwasu pektynowego, otrzymanego z pektyny rozmaitych korzeni i owoców”:

Znaleziono według analiz Ehrlich'a	Obliczono według wzoru ($C_{19}H_{28}O_{17}$) _n	
C — 43,70%	43,55	
H — 5,45%	5,44	
O — 50,85%	51,03	Stosunek $\frac{O}{H} = 9,4$. ³⁸⁾

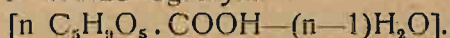
³⁷⁾ Wzór ten tłumaczy nam także dobrze, dlaczego działanie ługu, nawet na zimno i w słabym roztworze, wywołuje znaczny spadek lepkości, świadczący o głębszej zmianie w budowie cząsteczki. Trudno przypuścić, ażeby tak głęboką zmianę mogło wywołać odczepienie tylko CH_3OH . Natomiast rozerwanie całej cząsteczki pektynowej w miejscu wiązania estrowego (1) dostatecznie nam tę zmianę tłumaczy.

³⁸⁾ Dla zestawienia przytaczamy też analizę „pektyny” wykonaną przed 80 laty przez Chodnew'a [Ann., 51, 355 (1844)]:

C = 43,75
H = 5,52
O = 50,73.

Dalsze rozwiązanie budowy cząsteczki podstawowej substancji pektynowej, której najprostszy „element” możemy uważać za wyjaśniony, wynikać może już głównie z poznania produktów częściowej odbudowy substancji pektynowej, odbudowy, urzeczywistnionej przez działanie rozmaitych czynników (kwasów, alkaliów, enzymów) i w rozmaitych warunkach. Aczkolwiek takie produkty odbudowy niejednokrotnie przez różnych autorów już były otrzymywane, jednakże, dla różnych względów, wskazanych w rozdziale 1-ym części I-iej, nie wiele rzucić one mogą światła na rozpatrywaną przez nas sprawę.

Produktem, który sprawę tę posuwają naprzód, jest dopiero wyodrębniony przez Ehrlich'a z kwasu pektynowego związek złożony, składający się wyłącznie z grup galakturonidowych, a więc o wzorze ogólnym:



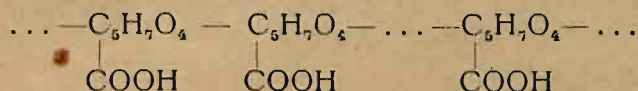
Ehrlich, na zasadzie wyłącznie analizy elementarnej, przypisuje mu wzór $4C_6H_{10}O_7 - 3H_2O = C_{24}H_{34}O_{25}$, i nazywa wobec tego *kwasem tetragalakturonowym*. Jest to, według Ehrlich'a, kwas czterozasadowy, a więc grupy $-COOH$ są wolne; bardzo słabo redukuje plyn Fehling'a, a więc, jak mówi Ehrlich, „zdaje się, że kompleks ten utworzył się z 4-ch cząsteczek kwasu galakturonowego przez wyjście wody nie z pomiędzy grup karboksylowych, lecz z pomiędzy grup aldehydowych i alkoholowych z utworzeniem wiązań glikozydowych”.

Własności kwasu tetragalakturonowego, które podaje Ehrlich, pozwalają się domyślać, że miał on raczej do czynienia ze związkiem o wiele bardziej złożonym, z „kwasem poligalakturonowym”. Opisuje go Ehrlich, jako bezpostaciowy bezbarwny proszek, prawie *nierozpuszczalny w zimnej wodzie i kwasach mineralnych*; rozpuszcza się w rozcieńczonych alkaliach i z roztworów tych może być strącony przez kwasy; wyróżnia się *zdolnością do tworzenia (gelu w postaci) galarety lub śluzu*”.

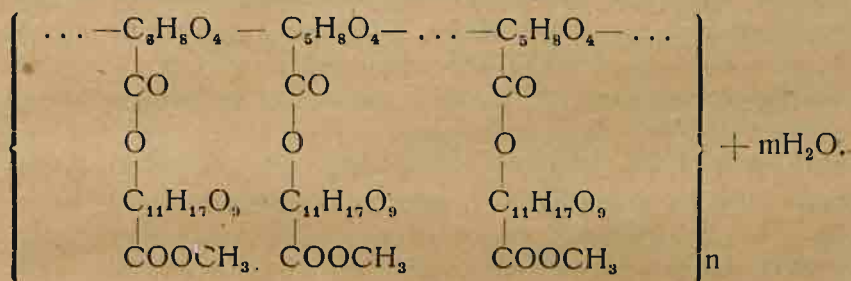
Z pierwotnego „kwasu pektynowego” otrzymuje się kwas „tetragalakturonowy” przez działanie nadmiaru $NaOH$ na zimno, a więc najwidoczniej przez zmydlenie grup kwasowo-estrowych.

Otrzymanie przez odbudowę cząsteczki substancji pektynowej takiego związku typu poligalakturonidu, niezależnie od

liczby zawartych w nim cząsteczek kwasu galakturonowego, rzuca dalsze światło na budowę cząsteczki substancji pektynowej. Mamy prawo przyjąć w niej rdzeń poligalakturonidowy:



Ponieważ rdzeń otrzymuje się z pierwotnej cząsteczki przez zmydlenie ługiem, wolno przyjąć, zgodnie z wyżej przez nas ustalonymi poglądami, następujący wzór budowy podstawowej cząsteczki substancji pektynowej:



W rdzeniu galakturonidowym mamy tu wiązania karbonylowe (pomijamy na razie sprawę wolnej grupy karbonylowej jednej z dwóch skrajnych cząsteczek) pomiędzy drugorzędowymi grupami alkoholowymi i grupami aldehydowymi, pierwszorzędowych grup alkoholowych nie ma, zastąpione są one przez grupy $-COOH$. Tem się może częściowo tłumaczyć znaczna trwałość tych wiązań, do których rozerwania potrzebne jest ogrzewanie z kwasem pod ciśnieniem. Pomiedzy każdą grupą galakturonidową rdzenia, a grupą galakto-galakturonidową mamy wiązanie estrowe, odporne na ogrzewanie ze słabymi kwasami, ulegające jednak z łatwością działaniu alkaliów nawet na zimno. W reszcie cząsteczki kwasu galakto-galakturonowego mamy między resztką galaktozy i kwasu galakturonowego zwykłe wiązanie karbonylowe (jak w laktozie lub maltozie), ulegające rozerwaniu przez działanie kwasów rozcieńczonych na gorąco. Grupy $-COOH$ tego kwasu związane są z resztką $-O \cdot CH_3$, wiązanie to łatwo ulega działaniu alkaliów. O wiązaniach pomiędzy poszczególnymi kompleksami, których może być w pierwotnej substancji pektynowej znaczniejsza liczba (n), nic nam na razie nie wiadomo.

Przytoczony wzór, zgodny ze wszystkimi naszymi poprzednimi założeniami, tłumaczy nam też dobrze, dlaczego przez hydrolizę otrzymujemy kwas poligalakturonowy. Czy powstaje obok niego kwas galakto-galakturonowy, tego z pracy Ehrlich'a nie widać. Otrzymał on ten ostatni kwas przez hydrolizę kwasową.

Grupy pentozydowe. Spróbujemy teraz wprowadzić do złożonej cząsteczki substancji pektynowej, pomijane dotychczas grupy pentozydowe, które w pierwotnej substancji pektynowej najprawdopodobniej przyjmowały udział, a częściowo od niej zostały oderwane przez hydrolizę w czasie wyciągania substancji pektynowej z wysłodków. Grupy te pentozydowe mamy: 1) w t. zw. oczyszczonej substancji pektynowej, t. j. otrzymanej przez strącenie alkoholem z pierwotnej surowej substancji pektynowej; te grupy pentozydowe mają wobec tego bardziej złożoną budowę, istniejąc czy to w postaci złożonego pentozanu, czy to w związku z właściwą substancją pektynową; 2) w t. zw. „arabanie”, czyli części pierwotnej surowej substancji pektynowej, rozpuszczalnej na zimno w alkoholu wodnym, o stężeniu ∞ 75%; ten „araban” ma, jak już mówiliśmy, budowę bardziej prostą, prawdopodobnie dwu- lub czterocukrowca, oderwanego w czasie otrzymywania surowej substancji pektynowej od prnia macierzystego.

Stosunki ilościowe cząsteczek pentozydowych przedstawiają się jak następuje:

Na 100 cz. podstawowej substancji pektynowej (bezpentozydowej) mamy:

pentozydów, nierozpuszczalnych w alkoholu	— 28,7%
pentozydów, rozpuszczalnych w alkoholu	— 64,3% ³⁹⁾
Razem	93,0%

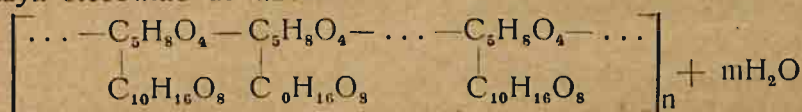
Z cyfr tych, które, szczególnie ostatnia, nie mogą mieć pretensji do zbyt wielkiej ścisłości, wolno w każdym razie wprowadzić wniosek następujący: z ogólnej ilości grup pentozydowych pierwotnej substancji pektynowej otrzymuje się, przy ostrożnej hydrolizie, odpowiadającej stosowanym przez nas warunkom wyciągania substancji pektynowej: ok. $\frac{1}{3}$ w postaci

³⁹⁾ Całej rozpuszczalnej w alkoholu substancji znaleźliśmy 86% — o zawartości pentozanów = 75%.

bardziej złożonego nierozpuszczalnego w 75% alkoholu pento-
zanu, zaś ok. $\frac{2}{3}$ w postaci rozpuszczalnego w takim alkoholu
inniej złożonego pentozanu, (np. arabinobiozy lub arabinotetro-
zy). Taki podział pentozanów wskazuje jakby na to, że
w pierwotnej substancji pektynowej mamy do czynienia z pen-
tozanem, zbudowanym na wzór przyjęty wyżej dla cząsteczki
podstawowej substancji pektynowej, t. j.

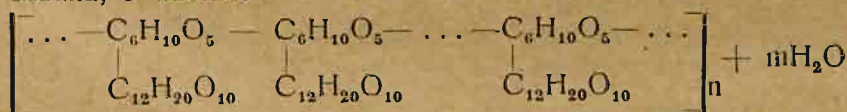


czyli stosownie do wzoru:

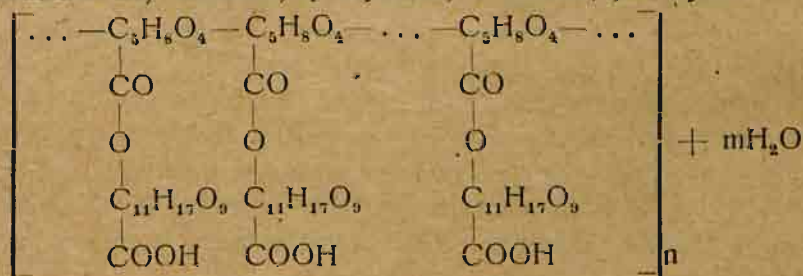


Mamy tu więc: bardziej odporny na hydrolityczne działa-
nie słabych kwasów „rdzeń pentozanowy”, w którym poszcze-
gólne resztki pentozy połączone są z sobą przez grupy aldehy-
dowe i drugorzędowe alkoholowe. Każda zaś z tych resztek
poszczególnych pentozy rdzenia przez swoją pierwszorzędową
grupę alkoholową, związana jest z resztką pentobiozy; wiąza-
nia między rdzeniem pentozanowym i resztkami arabinobiozy
są słabsze, aniżeli między resztkami pentozowymi w rdzeniu
i łatwiej przez hydrolizę ulegają rozczepieniu.

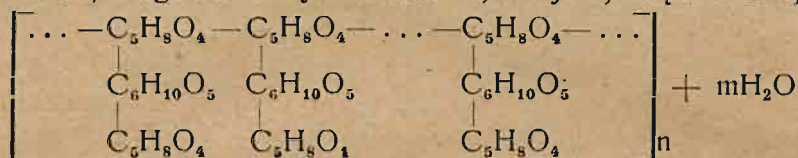
Taki pogląd na budowę kompleksu pentozanowego w pier-
wotnej substancji pektynowej zgadza się też z zasadniczym
naszym poglądem na powstawanie pentozy z heksoz przez sta-
dium przejściowe kwasów heksuronowych. Z pierwotnego hek-
sozanu, o wzorze:



wyobrażamy sobie, przez utlenienie (enzymatyczne), powstanie
podstawowej substancji pektynowej o wzorze, jak wyżej.

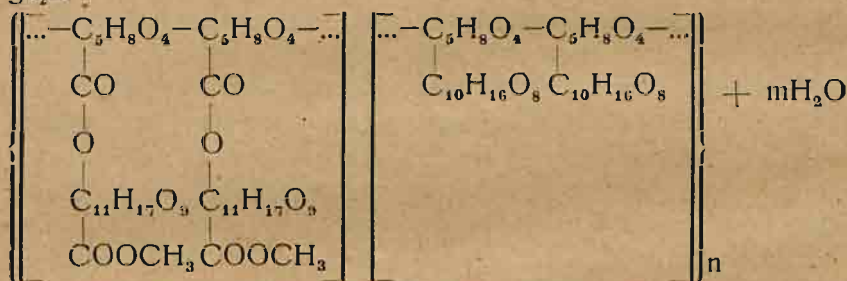


Z tej zaś substancji pektynowej przez oderwanie CO_2 z grup COOH z których w każdym „elementie” jedna jest „wolna”, druga zaś związana estrowo) otrzymuje się substancję:



Substancja taka zawierałaby obok rdzenia pentozanowego, powiązane z poszczególnymi jego resztkami pentozowymi, resztki dwucukrowca mieszanego: hekso-pento-biozy. Jest rzeczą wysoce prawdopodobną, że uda się wykryć tego rodzaju mieszane cukry wśród produktów hydrolizy pierwotnej substancji pektynowej. W każdym jednak razie obok nich niewątpliwie istnieją cukry złożone czysto pentozowe.

Na zakończenie rozdziału niniejszego podajemy przypuszczalny wzór pierwotnej substancji pektynowej, jakim go sobie wyobrażamy, na zasadzie wyluszczonych w tym rozdziale poglądów:



Kompleks galakturonido-
galakto-galakturonowy

Kompleks pentozydo-
pento-pentozyowy

Nie wdając się w dalsze tłumaczenie tego wzoru, który jest uzgodniony z poprzednio wypowiedzianymi przypuszczeniami, zwrócimy tu tylko uwagę na to, z jak wielce złożoną a zarazem ruchliwą, chemicznie „płynną”, substancją mamy tu do czynienia. Mamy tu jakby całe miasto (amerykańskiego typu) podzielone na jednakowe dzielnice, a każdą z nich rozbudowaną według tego samego ogólnego planu. Mieszkańcy tego miasta (poszczególne resztki węglowodanowe) mają (prawdopodobnie) prawo przechodzić z jednego stanu do drugiego (z resztek heksozydowych do heksuronidowych, z heksuroni-

dowych do pentozydowych, a może i odwrotnie: z pentozydowych do heksuronidowych i heksozydowych), mogą zawierać mieszane małżeństwa (np. resztki heksozydowe z heksuronidowymi lub pentozydowymi), przechodzić z jednego rodzaju do drugiego (np. z rodzaju rdzenia galakturonidowego do glukuronidowego) i t. d. Poszczególne działnice — mogą być z sobą (pod względem administracyjnym) związane luźniej lub ściślej, mogą się nawet od siebie odłączyć zupełnie i rządzić odrębnie. W obrębie poszczególnych działnic podobne prawo przysługuje jednostkom mniejszym, aż do poszczególnych cukrów i kwasów włącznie. W tym organizmie społecznym panuje mimo to ład i porządek; wszystkie wskazane zmiany zachodzą według określonych praw i prowadzą do określonego celu, potrzebnego w danym czasie dla państwa, którym jest organizm całej rośliny. Porządek ten ginie dopiero ze śmiercią rośliny czy jej części. Łatwo sobie wyobrazić, jak wielka w różnym czasie różnorodność panować może w takim mieście, pomimo, że ogólny plan jego pozostaje nienaruszony.

W rozdziale następnym będziemy mieli możliwość zapoznania się z dalszą genealogią mieszkańców tego miasta. W składzie ludności tego miasta wolno się domyśleć ożywionej imigracji i emigracji i stąd snuć wnioski o poważnej roli, jaką to miasto związków pektynowych odgrywać musi w życiu kraju, rośliny, czy części rośliny, w której skład wchodzi. O jednej z ich funkcji, funkcji przetwarzania heksoz(anów) na pektoz(an)y mieliśmy już sposobność kilkakrotnie mówić. Mieliśmy też już sposobność wskazania na inną funkcję, ogólnie im przyznaną: wiązania (przez „sklejanie”) poszczególnych komórek rośliny między sobą. Snucie dalszych wniosków o ich roli fizjologicznej byłoby przedwczesne. Nie możemy się jednak powstrzymać od wypowiedzenia przypuszczenia, że odgrywają one rolę poważniejszą w tak zwanem oddychaniu roślin, czy to zwykłem (przy udziale tlenu powietrza) czy to t. zw. międzykomórkowym, oraz, w związku z utlenianiem przy oddychaniu, w sprawie wytwarzania t. zw. kwasów roślinnych, jako produktów utleniania cukrów.

7. Przypuszczenie o genetycznym związku między substancjami pektynowymi a skrobią.

Na zasadzie materiału doświadczalnego, uzyskanego częściowo przez nas, a częściowo przez Fellenberga, Suarez'a i Ehrlich'a, a uzgodnionego przez nas z naszymi danymi, doszliśmy do przypuszczalnego wzoru substancji pektynowej, wyprowadzonego w końcu rozdziału poprzedniego. Wzór ten, pomijając wątpliwości, jakie nasuwa w niektórych częściach, nie daje nam jeszcze odpowiedzi na szereg pytań następujących: 1) jaka jest liczba „elementów” w poszczególnych „kompleksach”? 2) jaka jest liczba kompleksów w złożonej cząsteczce substancji pektynowej? 3) jakimi wiązaniami połączone są z sobą poszczególne „kompleksy”? 4) jaka jest budowa „rdzeni” heksuronidowych czy pentozydowych? 5) czy i jakie istnieją jeszcze inne wiązania w złożonej cząsteczce substancji pektynowej oprócz uwyrażnionych w tym wzorze? i t. d.

Uzyskanie odpowiedzi na te trudne pytania w drodze doświadczalnej nie rychło zapewne nastąpić będzie mogło.

W tym stanie sprawy zapoznaliśmy się z pracą prof. Syniewskiego „O utlenieniu amylodekstryny”³⁹⁾. Przez utlenienie amylodekstryny bromem w obecności węglanu barowego otrzymał prof. Syniewski substancję o charakterze kwasowym, w której przez próbę z naftorezorcyną oraz przez określenie ilości furfuru, wydzielanego przy gotowaniu z kwasem solnym (metodą Tollen's'a), wykazał obecność około 34% grup glukuronidowych. Analiza elementarna otrzymanego kwasu, analiza soli i połączenia z fenilohydrazyną pozwalają przyjąć dla niego wzór $C_{216}H_{348}O_{198}$, uzgodniony z przyjętym (dawniej) przez autora wzorem dla amylodekstryny: $C_{216}H_{372}O_{186}$.

Autor, na zasadzie dawniejszych swoich badań nad budową skrobi (ziemniaczanej), przyjął dla niej wzór, który w skróceniu wypisuje w sposób następujący:

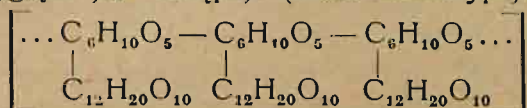
$$\left[(C_{18}) \{ > (C_{12}) \}_3 \right]_4,$$

a w którym symbol, ujęty w klamry $[\]$, oznacza resztę amylogenową; (C_{18}) —pierścień dekstrynowy, zawarty w każdej resz-

³⁹⁾ W. Syniewski, Roczniki Chemji, 2., 83 (1922).

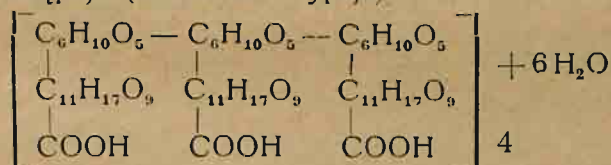
cie amylogenowej, a symbol $> (C_{12})$ reszty maltozowe, związane z tym pierścieniem.

Obszerniej rozwinięty wzór ten dla jednej reszty amylogenowej wygląda jak następuje (nasza transkrypcja):



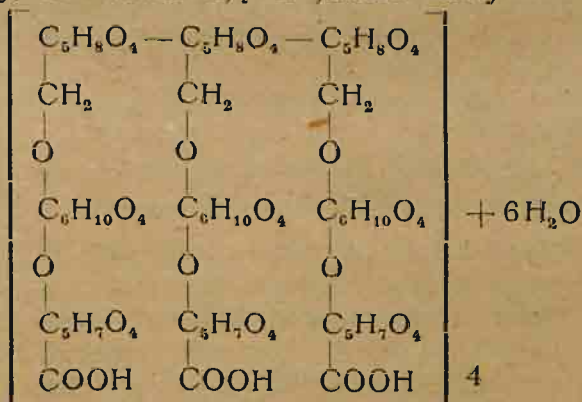
Wzór ten, jak to już na pierwszy rzut oka ocenić można, zbudowany jest analogicznie do przyjętego przez nas dla poszczególnych „kompleksów” substancji pektynowej. Mamy w nim „rdzeń heksozanowy” (pierścień dekstrynowy prof. Syniewskiego), a z każdą jego resztką heksozową związaną resztę heksobiozową (maltozową).

Kwas amylodekstrynowy, powstały przez utlenienie amylodekstryny bromem, wyobraża sobie prof. Syniewski zbudowanym jak następuje (nasza transkrypcja):

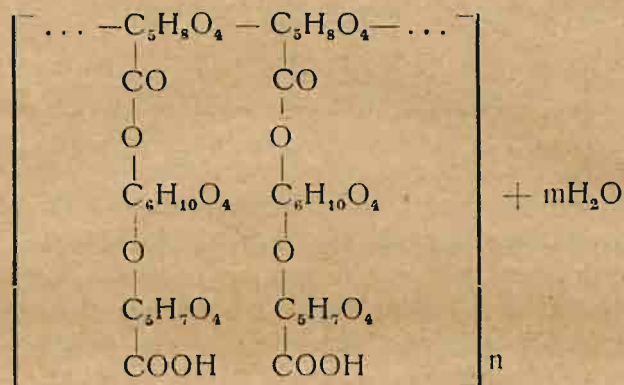


Mamy tu jeszcze bliższą analogię z budową podstawowej cząsteczki substancji pektynowej, ujętą według naszych wyobrażeń.

Różnica polega na tem, że kwas amylodekstrynowy (I) posiada rdzeń heksozydowy, właściwa substancja pektynowa (II) — heksuronidowy, co uwiadcniają raz jeszcze wzory:



I. Kwas amylodekstrynowy pr. Syniewskiego w naszej transkrypcji.



II. Podstawowa substancja pektynowa, podług naszego wzoru.

Jest więc według tych wzorów kompleks substancji pektynowej dalszym produktem utleniania kompleksu kwasu amylodekstrynowego.

Opierając się na tej całkowitej analogii w budowie kompleksów skrobi (amylodekstryny) i produktu częściowego jej utleniania — kwasu amylodekstrynowego — z jednej strony, a kompleksu podstawowej substancji pektynowej z drugiej strony, oraz zgodnie z wypowiedzianym przez nas oddawna (w r. 1912) poglądem na heksuronidy (glukuronidy) jako na substancje przejściowe od heksozanów do pentozanów, czyli jako na produkty utleniania heksozanów, ośmielamy się wypowiedzieć tu przypuszczenie, że podstawowa substancja pektynowa jest produktem utleniania skrobi i odwrotnie, że skrobia jest produktem odtleniania podstawowej substancji pektynowej, i że obydwie te procesy tworzenia substancji pektynowych ze skrobi i odwrotnie, zachodzić mogą w roślinach pod wpływem utleniających i odtleniających enzymów.

Ujęliśmy tu sformułowanie naszej tezy w *najogólniejszej* formie, którą w dalszym ciągu odpowiednio wypadnie ograniczyć. Ograniczenie pierwsze dotyczyć musi podstawowych heksoz, które biorą udział w budowie cząsteczki skrobi z jednej strony, a substancji pektynowej z drugiej. Heksozą tą w zwykłych gatunkach skrobi jest d-glukoza, w substancjach pekty-

nowych przedewszystkiem d-galaktoza. Wiadomo nam jednak, że w całym szeregu roślin miejsce skrobi, jako substancji zapasowej, zastępują „galaktany”, węglowodany złożone, wielce zbliżone do skrobi glukozowej; z drugiej strony, według podanego przez nas wyżej w części I zestawienia danych różnych autorów substancje pektynowe zawierają oprócz kompleksów galaktozowych także kompleksy glukozowe. Istnieją też niewątpliwie kompleksy mieszane np. gluko-galaktozowe⁴⁰⁾. Wysoce prawdopodobnem jest zachodzenie w świecie roślin (i u zwierząt) reakcji przejścia od jednych heksoz do drugich; przejście to dla trójcy: d-glukoza, d-fruktoza i d-mannoza łatwe jest do urzeczywistnienia już we szkle (pod wpływem słabego stężenia jonów OH^- w roztworze wodnym⁴¹⁾); przejście od d-glukozy do d-galaktozy bezpośrednio urzeczywistnić się (dotychczas) nie udaje; pod wpływem ogrzewania odpowiednich kwasów heksonowych z pirydyną zachodzi przekształcenie kwasu d-glukonowego w d-mannonowy, kwasu zaś d-galaktonowego w d-talonowy.

W skład substancji pektynowej, jak widzieliśmy, wchodzi obok podstawowych kompleksów heksozo - heksuronidowych także kompleksy pentozone, zbudowane według tego samego planu, co pierwsze, a więc jakgdyby, w szerokim znaczeniu tego słowa, „skrobie pentozone”. Skrobia zwykła kompleksów pentozowych nie zawiera. Jednakże znamy w świecie roślin cały szereg węglowodanów złożonych o typie mieszanym: heksozano-pentozanowym (np. tak zwane hemicelulozy); substancje te w budowie swojej prawdopodobnie zbliżone są do skrobi właściwej. Substancje pektynowe są prawdopodobnie produktem przejściowym od zwykłych skrobi heksozanowych do mieszanych heksozano-pentozanowych. Przyjawszy przypuszczenie o związku genetycznym między substancjami pektynowymi a skrobiami (w szerszym znaczeniu tego słowa), moglibyśmy spróbować dać odpowiedź na pytania, postawione na

40) W nieogłoszonych drukiem badaniach naszych nad „inuloidami” bulwy ziemnej, udało nam się wykazać wśród nich sacharozę (otrzymaną przez nas w substancji, w czystym stanie), a więc element kompleksu mieszanego gluko-fruktozowego.

41) C. A. Lobry de Bruyn i W. Alberda von Ekenstein, Ber., 28, 3078 (1895).

początku niniejszego rozdziału, opierając się na badaniach i wnioskach pr. Syniewskiego co do budowy skrobi ziemniaczanej ⁴²⁾.

Uważamy jednak za przedwczesne snucie dalszych wniosków o budowie związków pektynowych w tem stadium badań, kiedy nawet najprostszy podstawowy wzór, sformułowany na str. 114, nie może być uważany za dostatecznie pod względem doświadczalnym udowodniony. Cały szereg „przypuszczeń”, wątpliwości oraz rozbieżności pomiędzy danymi naszymi, a innych autorów, musi uprzednio być usunięty. Nowy materiał doświadczalny musi być w dalszym ciągu zebrany według pewnego planu, do ułożenia którego dopomogą nam wystawione przez nas przypuszczenia i wzory.

Badania nasze nad związkami pektynowymi prowadzimy dalej w kierunku poznania budowy tych ciał przez badanie produktów odbudowy pierwotnej substancji na drodze hydrolizy (przez kwasy, alkalja i enzymy) oraz produktów odtlenienia.

Warszawa, Politechnika, w Grudniu 1922 r.

Streszczenie.

Wstęp. Po wykryciu w buraku cukrowym glukuronidu kwasu żywcowego autor w r. 1911 wypowiedział przypuszczenie o domniemanej roli kwasu glukuronowego w roślinach, jako produktu przejściowego od heksoz do pentoz, popierając później tę hipotezę przez otrzymanie metyloglukuronidu jako produktu utlenienia metyloglukozydu. W r. 1912 autor wykazał obecność w oczyszczonej substancji pektynowej otrzymanej z buraka, obok heksoz i pentoz, grupy kwasu glukuronowego, zaznaczając w ten sposób drogę do poznania budowy związków pektynowych i wyjaśnienia ich roli fizjologicznej.

Część I, wykonana wspólnie z p. Eug. Smoleńską.

1) Podany jest stan chemii związków pektynowych do r. 1913. Omówione są szczegółowiej prace Frémy i Chod-

⁴²⁾ W. Syniewski, *Rozprawy Akad. Um. A.*, 39, 28 i 42, 216.

new'a, Scheibler'a, Herzfeld'a, Tollens'a i inn. Prace te naogół nie prowadzą do określonych wniosków ani co do sposobów otrzymywania związków pektynowych ani tembardziej co do ich składu i budowy.

2) Opisane są liczne próby, wykonane przez autora w celu opracowania metody otrzymywania związków pektynowych, możliwie mało zmienionych, z wysłodków buraczanych. Jako kryterjum do ocenienia stopnia zmiany służyły wiskozymetryczne określenia lepkości. Próby te doprowadziły do wniosków następujących: a) stosowanie roztworów alkalicznych daje produkty dalszej odbudowy, o niskiej lepkości; b) stosowanie wody lub rozcieńczonych kwasów daje lepsze rezultaty; c) najlepsze rezultaty daje stosowanie rozcieńczonych roztworów mocnych kwasów mineralnych (H_2SO_4 , HCl), użytych w takiej ilości, ażeby po zobojętnieniu soli słabych kwasów organicznych, zawartych w wysłodkach, otrzymać nieznaczny nadmiar wolnego kwasu mineralnego; d) otrzymane roztwory substancji pektynowych przed zagęszczeniem winny być zobojętnione w takim tylko stopniu, ażeby usunąć wolny kwas mineralny; dalsze zobojętnianie prowadzi do otrzymania substancji o niskiej lepkości. Według metody, opartej na tych wnioskach, autor otrzymuje surową substancję pektynową w ilości 45-50% na wagę suszonych wysłodków, o lepkości roztworów znacznie przewyższającej roztwory gumy arabskiej i o wysokiej sile klejącej.

3) Surową substancję pektynową, oczyszczono przez strącanie wodnego roztworu 3-4 krotną ilością alkoholu i przez dializę. Oczyszczona substancja (wydajność ok. 60% od surowej), otrzymana w postaci białego suchego proszku, posiada w roztworach bardzo wysoką lepkość, przewyższającą wielokrotnie lepkość gumy arabskiej; płynu Fehling'a nie redukuje; daje wyraźną reakcję z naftorezorcyną na kwas glukuronowy; z $NaOH$ w roztworze daje charakterystyczne żółte zabarwienie, a przy większem stężeniu ścina się na galaretę.

4) Przez hydrolizę oczyszczonej substancji pektynowej z 1%-ym H_2SO_4 (po uprzednim działaniu $NaOH$) w autoklawie w 125-130° i strącenie roztworu, po usunięciu H_2SO_4 , przez zasadowy octan ołowiu otrzymano nierozpuszczalną sól ołowiową, która rozłożona siarkowodorem dała roztwór, odleniający

płyn Fehling'a i dający silną i czystą reakcję z naftorezorcyną na kwas glukuronowy. W ten sposób ostatecznie udowodniona została obecność w oczyszczonej substancji pektynowej kwasu glukuronowego i opracowana metoda do otrzymania tego kwasu.

Część II-ga, opracowana wspólnie z p. A. Komornicką i p. W. Stypińskim.

Przez rozważania natury teoretycznej, uwzględniające budowę przestrzenną d-galaktozy i l-arabinozy oraz d-glukozy i l-ksylozy, wobec znacznej zawartości w substancjach pektynowych d-galaktozy i l-arabinozy, autor doszedł do wniosku, że w substancji pektynowej obecny jest z kwasów heksuronowych głównie kwas d-galakturnowy.

1) Surowa substancja pektynowa, otrzymana z wysłodków buraczanych, według metody, opracowanej w I części, została rozdzielona przez strącenie alkoholem z wodnego roztworu na: a) część nierozpuszczalną w 75% alkoholu („oczyszczona substancja pektynowa”), w ilości 60% od substancji surowej, i b) część rozpuszczalną w alkoholu, w ilości ok. 40%. Pierwsza zawiera całą prawie ilość kwasu galakturonowego, jest więc „galakturonidem”, druga kwasu galakturonowego nie zawiera prawie zupełnie, a składa się prawie wyłącznie z resztek arabinozy, jest więc „arabanem”. Ten „araban” badany jest w dalszym ciągu przez p. A. Komornicką. Jest to cukier złożony, skręcający wlewo; z łatwością ulega hydrolizie, po której skręca wprawo, i daje głównie l-arabinozę.

2) Podane jest zestawienie nowych (1914—1919) prac nad związkami pektynowymi, nieznanymi autorowi przy wykonaniu poprzednich części pracy. Z prac tych najważniejsze wykonane zostały: a) przez Th. v. Fellenberg'a, który wykazał obecność w rozmaitych związkach pektynowych alkoholu metyloвого w postaci estru kwasowego; b) przez Suarez'a, który otrzymał (1917 r.) kwas d-galakturnowy, jako produkt hydrolizy substancji pektynowej z cytryny i c) przez F. Ehrlich'a, który wśród produktów odbudowy związków pektynowych wykrył kwas galakto-galakturnowy i tetragalakturnowy.

3) Podane są dalsze próby otrzymywania surowej substancji pektynowej z wysłodków buraczanych, prowadzące do

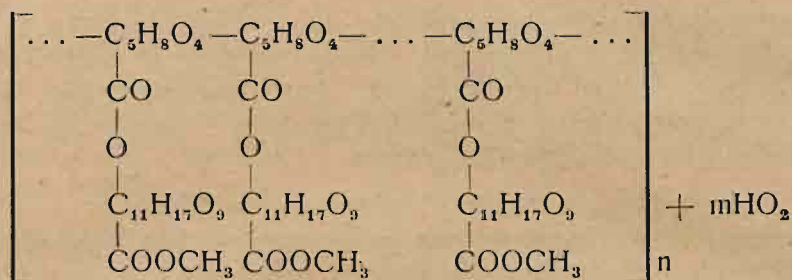
następującego wniosku: przejście do wodnego roztworu pierwotnej substancji pektynowej, nierozpuszczalnej w wodzie, jest wynikiem procesu hydrolitycznego, do osiągnięcia którego wystarczy krótkotrwale ogrzewanie wysłodków z wolnym kwasem mineralnym o stężeniu ok. $\frac{1}{200}$ norm.

4) Podane są rezultaty ilościowego określenia w oczyszczonej substancji pektynowej, z dwóch gatunków wysłodków, głównych grup składowych: popiołu, kwasowości, liczby estrowej, grup pentozydowych, gr. galaktozowych, gr. heksuronidowych, gr. metoksyłowych, oraz lepkości roztworów. Na 100 cz. suchej bezpopiołowej substancji otrzymano przeciętnie: kwasowość—70 cm.³ $\frac{n}{1}$ NaOH, liczba estrowa—321 cm.³ $\frac{n}{1}$ NaOH grup pentozydowych—22,3%, grup galaktozowych—42,5%, grup heksuronidowych—50,0%, —CH₃O—4,1%.

5) a) zbadano przebieg zmydiania substancji pektynowej rozcieńczoniny roztworem NaOH, na zimno i na gorąco (75°). Otrzymane dane prowadzą do wniosku, że zmydianie następuje z wielką łatwością, z ilością ługu nieznacznie przewyższającą teoretycznie niezbędną, w rozcieńczeniu ok. $\frac{n}{50}$: w 75°—po kilkunastu minutach, w 20°—po 2—3 godzin; b) określono zawartość alkoholu metylowego w wysłodkach, wynoszącą 0,8—0,9%; znaleziono, że substancja pektynowa, otrzymana z wysłodków, poddanych działaniu NaOH, wskutek dalekiej odbudowy, posiada nieznaczną lepkość; c) otrzymano przez zmydianie znaczniejszej ilości wysłodków alkohol metylowy w substancji, w ilości ok. 0,7% na wysłodki, o p. wrz. 64,5—65°, $n_D^{15} = 1,3306$ i $d_{15}^{40} = 0,7959$, a więc w postaci chemicznie czystej.

6) Na zasadzie dotychczasowych badań własnych nad związkami pektynowymi, autor dochodzi do następującego najprostszego wzoru dla podstawowej substancji pektynowej (bez-pentozydowej):

$$[(C_5H_8O_5 \cdot CO) \{ (C_6H_{10}O_5) (C_6H_7O_4 \cdot CO) (O \cdot CH_3) \}]_n mH_2O$$
 a z uwzględnieniem badań Ehrlich'a nad produktami odbudowy — do wzoru:



w którym rdzeń galakturonidowy związany jest estrowo z metoksylowanymi resztkami kwasu galakto-galakturonowego.

Obok kompleksów galakto-galakturonidowych należy przypuścić istnienie kompleksów gluko - glukoronidowych oraz w pierwotnej cząsteczce kompleksów pentozydowych. Kompleksy hekso - heksuronidowe (właściwe kompleksy pektynowe) są przejściowymi od heksozydowych do pentozydowych.

7) Przez porównanie przypuszczalnego wzoru budowy dla podstawowej substancji pektynowej ze wzorami, przyjętymi przez Syniewskiego dla skrobi, oraz uwzględniając otrzymanie przez Syniewskiego przez utlenienie amylodekstryny kwasu „amylodekstrynowego”, zawierającego grupy glukuronidowe, wolno dojść do wniosku, że substancje pektynowe są produktem utlenienia heksozanów typu skrobi.

