

KAZIMIERZ SMOLEŃSKI i WALERY PARDO.

O dwuocianie i dwuazotanie kwasu poligalakturonowego.

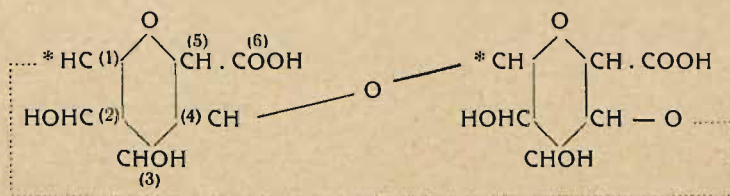
(Badania nad związkami pektynowymi. IX).

Sur le biacétate et le biazotate de l'acide polygalacturonique.

(Otrzymano 1.VIII.1932).

W świetle badań, wykonanych w ostatnich latach 15 przez Sua-reza, Fellenberga, F. Ehrlicha, K. Smoleńskiego i inn., związki pektynowe należy uważać jako pochodne kwasu poligalakturonowego. Kwas poligalakturonowy jest substancją, zbudowaną z większej liczby cząsteczek kwasu *d*-galakturonowego, w sposób podobny, jak skrobia zbudowana jest z cząsteczek *d*-glukozy.

Posiada więc kwas poligalakturonowy, prawdopodobnie, budowę następującą:



czyli wzór brutto: $n(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}) \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_n$.

Pozycja grupy OH, wiążącej się z OH glukozydowym (oznaczonym gwiazdką), wybrana jest dowolnie. Według tego wzoru w każdej cząsteczce ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) kwasu poligalakturonowego mamy dwie wolne grupy alkoholowe OH; liczba n cząsteczek kwasu galakturonowego jest nieznana.

W celu dalszego poznania własności i budowy kwasu poligalakturonowego, wydało się nam wskazane zbadanie pewnych jego pochodnych, a przede wszystkim jego estrów kwasowych. Poznanie ich ma też znaczenie dla lepszego zrozumienia budowy związków pektynowych, pod-

stawę których tworzy polimer estru jednometylowego octanu kwasu dwugalakturonowego. Wreszcie poznanie pewnych fizykochemicznych cech estrów kwasu poligalakturonowego, w zestawieniu ze zbadaniami już w naszej pracowni fizykochemicznymi cechami substancji pektynowej i kwasu poligalakturonowego¹⁾, obiecywało rzucić dalsze światło na koloidalny charakter tych związków.

1. Otrzymywanie kwasu poligalakturonowego.

Potrzebną do badań naszych większą ilość kwasu poligalakturonowego otrzymano z substancji pektynowej według opracowanej przez jednego z nas metody, opisanej już parokrotnie dawniej²⁾. Metoda polega na zmydleniu ługiem roztworu oczyszczonej substancji pektynowej (t. zw. przez nas „galakturonidu“), przez co otrzymuje się, po strąceniu kwasem, t. zw. kwas pektynowy; ten zaś po 4-godzinnem gotowaniu z $n/2$ HCl daje trudno rozpuszczalny w wodzie — kwas poligalakturonowy.

Jako materiału surowego używano wysłodków fabrycznych, z których otrzymano roztwór surowej substancji pektynowej (t. j. mieszaniny „galakturonidu“ i „arabanu“) według metody kilkakrotnie już przez nas opisanej³⁾. Zagęszczony roztwór surowej substancji pektynowej, bez oddzielania arabanu, poddano działaniu ługu użytego w pewnym nadmiarze ponad ilość, potrzebną do zubożenia grup kwasowych i do zmydlenia grup estrowych, poczem (po 24 godz.) strącono kwas pektynowy nadmiarem kwasu solnego, odsączono go i wyciśnięto w prasie, przemyto 25%-ym alkoholem i wysuszono. Otrzymany kwas pektynowy ogrzano na wrzącej łaźni wodnej przez 4 godziny z $n/2$ HCl, osad odsączono przez płótno i wyciśnięto pod prasą, zalano gorącą wodą i odcedzono po kilku godzinach, powtarzając te operacje kilkakrotnie, poczem przemyto osad 30%-ym, 70% i 96% alkoholem i wysuszono w suszarce próżniowej w 50°. Wydajność wyniosła ok. 7%, licząc na wyjściowe wysłodki.

Analiza otrzymanego kwasu poligalakturonowego dała co następuje: na 100 cz. substancji suchej: C—40,71% H—4,72. Obliczono dla $(C_6H_8O_6)_n$: C—40,91% H—4,55%.

Grup galakturonidowych—94,1%. Liczba kwasowa—542 cm³ n NaOH na 100 g substancji, teoretyczna—568,2⁴⁾.

$[\alpha]_D^{20} = +279,0$. Rozpuszczalność w wodzie ok. 0,10 g/100 cm³.

2. Acetylowanie kwasu poligalakturonowego:

Przekonawszy się we wstępnych próbach, że kwas poligalakturonowy jest dość oporny na czynniki acetylujące, zastosowaliśmy metodę, wzorowaną na przemysłowej metodzie otrzymywania acetylo-celulozy. Metoda polega na ogrzewaniu węglowodanu z mieszaniną lodowatego

¹⁾ W. Włostowska, Roczniki Chemji, 9, 371 (1929); K. Smoleński, W. Włostowska i A. Młynarski, Roczniki Chemji, 10, 328 (1930).

²⁾ K. Smoleński i W. Włostowska, Roczniki Chemji, 7, 633 (1927); W. Włostowska, Roczniki Chemji, 9, 371 (1929).

³⁾ K. Smoleński i W. Włostowska, Roczniki Chemji, 7, 595 (1927).

⁴⁾ Por. W. Włostowska, Roczniki Chemji, 10, 342 (1930).

kwasu octowego i bezwodnika octowego z dodaniem nieznacznej ilości stężonego kwasu siarkowego, jako katalizatora.

Pracowaliśmy według następującej recepty. Do mieszaniny kwasu octowego i bezwodnika, każdego po 35 g wsypuje się małym porcjami, ustawicznie skłócając, 10 g dobrze sproszkowanego kwasu poligalakturnonowego i dodaje się po kropli 1 g stęż. H_2SO_4 , poczem ogrzewa się z chłodnicą zwrotną przez 9 — 10 godz.¹⁾ na wrzącej łaźni wodnej, często skłócając. Utworzony octan daje gęstą galaretę, którą po ochłodzeniu koaguluje się przez dolanie ok. 300 cm^3 eteru. Odsączony i przemyty eterem strą rozpущa się w acetonie, sączy i z roztworu strąca się produkt eterem, powtarzając kilkakrotnie te operacje.

Odsączony ostatecznie strą dobrze przemywa się eterem, ażeby usunąć resztki mieszaniny acetylującej, i suszy się np. w 50° pod próżnią.

Z 10 g kwasu poligalakturnonowego otrzymuje się 9,5 g produktu, co wynosi 65% wydajności teoretycznej, liczonej na dwuocan.

Własności otrzymanego produktu. Badana substancja przedstawia prawie biały subtelny proszek, który przy ogrzewaniu w kapilarze w temperaturze ok. 300° stopniowo ciemnieje i zwęglą się bez objawów topnienia. Ogrzewana na blaszce platynowej, w momencie zapalania się zlekka się wzdyma, czego nie obserwujemy przy ogrzewaniu kwasu poligalakturnonowego; po spaleniu nie pozostawia popiołu.

Rozpuszczalność. W wodzie i w rozcieńczonym ługu substancja rozpущa się dobrze i szybko, dając czyste klarowne roztwory. Z pośród organicznych rozpuszczalników najlepiej rozpущa aceton, następnie — wodny alkohol etylowy, rozpущający tem lepiej, im więcej zawiera wody, 96%-owy alkohol rozpущa bardzo słabo. Bezwodnik octowy — rozpущa na gorąco. Fenol, pirydyna i benzen — rozpущają, nawet przy ogrzewaniu, słabo. Eter nie rozpущa zupełnie, a z roztworu w acetonie strąca substancję w postaci dobrze skoagulowanego osadu.

Chemiczne własności. Substancja daje reakcję Tollensa z naftorezorcyną, co dowodzi obecności grup galakturonidowych.

Skład elementarny. Znalezione C — 45,86; 45,92; H — 4,76; 4,72. Obliczono dla dwuocanu C — 46,15, H — 4,62.

Liczba kwasowa, na 100 g substancji. Znalezione 385,4 cm^3 . Obliczono dla dwuocanu 384,6 cm^3 n NaOH.

Liczba estrowa, oznaczona przez zmydlenie zubożonego roztworu substancji nadmiarem n/5 NaOH w temperaturze ok. 50° i odmianowanie niezubożonego ługu. Znalezione 768,7 cm^3 . Obliczono dla dwuocanu 769,2 cm^3 n NaOH.

Oznaczenie kwasu octowego wśród produktów zmydlenia. Po zmydleniu pewnej ilości substancji i dodaniu nadmiaru kwasu fosforowego destylowano (pod próżnią) lotne kwasy, mianując otrzymane destylaty roztworem ługu. W ten sposób oznaczono raz jeszcze „liczbę estrową“ substancji. Znalezione np.: odważka 0,3970 g — zużyto n/5 NaOH 15,1 — obliczono 15,26.

¹⁾ Czas ogrzewania można zapewne skrócić przez zastosowanie ciągłego mechanicznego mieszania reagującej masy.

Zobojętnione destylaty zagęszczono do małej objętości i z otrzymanego roztworu soli sodowej, przez dodanie nadmiaru stężonego roztworu AgNO_3 , strącono trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie octan srebra, łatwy do zidentyfikowania z charakterystycznego (pod mikroskopem) wyglądu kryształów i z oznaczenia zawartości Ag (znaleziono 64,4%; obliczono — 64,6%).

Zdolność redukcyjna, przy gotowaniu z płynem Fehlinga — bardzo słaba. Ilościowe oznaczenie dało prawie te same wyniki, co dla pierwotnego kwasu poligalakturonowego (ok. 7—8% w przeliczeniu na galaktozę). Wynik ten świadczy o tem, że w trakcie acetylowania kwas poligalakturonowy nie uległ hydrolizie.

Regenerowanie kwasu poligalakturonowego. Ok. 2,0 substancji zmydlono nadmiarem ługu, a z otrzymanego roztworu strącono domniemany kwas poligalakturonowy nadmiarem kwasu solnego i alkoholem. Otrzymano ok. 90% teoretycznej wydajności substancji, która wykazała następujące własności.

Substancja jest mało rozpuszczalna w wodzie, a dobrze rozpuszczalna w słabym roztworze ługu. Daje reakcję Tollensa z naftorezorcyną.

Zregenerowana substancja ma skład elementarny: C — 40,64; 40,74; H — 4,71; 4,79; liczbę kwasową — 545,0, skręcalność właściwą $[\alpha]_D: + 279,3^\circ$. Pierwotny kwas poligalakturonowy zawiera: C 40,71, H 4,72; liczbę kwasową 542, skręcalność właściwą $+ 279,0$.

Z danych tych widzimy, że zregenerowana substancja jest kwasem poligalakturonowym, nie różniącym się od pierwotnego.

Z całości zaś opisanych własności chemicznych produktu acetylowania wynika niezbicie, że jest on bardzo czystym *dwuocianem kwasu poligalakturonowego*, o wzorze: $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{CH}_3\text{CO})_2]_n$.

Oznaczenia fizyko-chemiczne.

Skręcalność właściwa oznaczona została dla roztworów wodnych i acetonowych.

Znaleziono dla roztworu wodnego: $c = 0,764 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$, $[\alpha]_D^{20^\circ} = + 251^\circ$. $c = 0,373 \text{ g}$ $[\alpha]_D^{20^\circ} = + 250^\circ$; dla roztworu acetonowego: $c = 1,656 \text{ g}$ $[\alpha]_D = + 251,8$, $c = 0,836 \text{ g}$ $[\alpha]_D = + 252,8$, $c = 0,410 \text{ g}$ $[\alpha]_D = + 250,6$.

Niema więc wyraźnej różnicy między skręcalnością w roztworze wodnym i acetonowym.

Ciężar cząsteczkowy. W dawniejszych naszych badaniach nad związkami pektynowymi czyniliśmy kilkakrotnie usiłowania oznaczenia ciężaru cząsteczkowego zarówno oczyszczonej substancji pektynowej („galakturonidu”) jak kwasu poligalakturonowego (jego soli sodowej). Ponieważ substancje te nierozpuszczalne są w organicznych rozpuszczalnikach, oznaczenia ciężaru cząsteczkowego można było wykonać tylko dla roztworów wodnych metodą krjoskopową. Oznaczenia te, z różnych względów, wydały się nam niepewne i przeważnie nie były przez nas podawane w pu-

blikacjach naszych. Posiadając obecnie pochodną kwasu poligalakturonowego, rozpuszczalną zarówno w acetonie jak w wodzie, mogliśmy się pokusić o oznaczenie jej ciężaru cząsteczkowego zarówno metodą ebuljoskopową jak krjoskopową.

Oznaczenia ebuljoskopowe wykonano w ebuljoskopie różnicowym systemu W. Świętosławskiego, stosując (w celu wprowadzenia poprawki na zmianę ciśnienia barometrycznego) jednocześnie pracujące dwa ebuljoskopy, z których jeden zawierał czysty rozpuszczalnik, a drugi — badany roztwór. Stosując jako rozpuszczalnik czysty aceton, otrzymano następujące wyniki:

Stężenie substancji g subst. na 100 g acetonu	Podwyższenie punktu wrzenia	Obliczony ciężar cząsteczkowy
2,22	0,019°	2009
2,83	0,021°	2183
4,24	0,035°	2083
5,49	0,044°	2145

Przeciętnie $M = 2105$.

Przyjmując dla dwuoctanu kwasu poligalakturonowego wzór: $C_6H_6O_6(CH_3CO)_2)_n$ a więc ciężar cząsteczkowy: $260n$, znajdziemy, że $n=8,1$ czyli ok. 8,0 i ciężar cząsteczkowy dwuoctanu wynosi teoretycznie $260 \times 8 = 2080$.

Taką samą wielkość dla n znaleźliśmy też dla dwuazotanu kwasu poligalakturonowego, o czym będzie jeszcze mowa dalej.

Metodę krjoskopową zastosowano dla roztworu wodnego i znaleziono następujące wyniki:

Stężenie substancji g subst. na 100 g wody	Obniżenie punktu zamarzania	Obliczony ciężar cząsteczkowy	n
0,67	0,006°	2056	7,91
0,67	0,006°	2076	7,98
1,40	0,013°	1992	7,66
1,52	0,014°	2008	7,72
2,07	0,022°	1747	6,72
2,93	0,038°	1334	5,13
3,96	0,086°	851	3,27

Z wyników tych widzimy, że wielkość ciężaru cząsteczkowego badanego dwuoctanu, oznaczona metodą krjoskopową dla wodnego roz-

tworu substancji, znaleziona być może różna w zależności od stężenia roztworu, przyczem dla niskich stężeń [0,7—1,5%] znajdujemy $n \approx$ ok. 8, z dalszym zaś wzrostem stężenia— n stopniowo spada.

Nie wdając się w szukanie wytłumaczenia tego rodzaju zmiany ciężaru cząsteczkowego ze zmianą stężenia, zauważymy tylko, że znajdowanie dawniej przez nas różnych ciężarów cząsteczkowych dla substancji pektynowej (galakturonidu) i kwasu poligalakturonowego przy zastosowaniu wodnych ich roztworów i krjoskopowej metody, znajduje prawdopodobnie wytłumaczenie również w zastosowaniu różnych stężeń tych substancji.

Stężenie jonów wodorowych dla wodnych roztworów badanego dwuocianu oznaczone zostało metodą potencjometryczną z następującym wynikiem:

Stężenie g/100 cm ³	0,6	1,2	2,4
p_H	2,40	2,25	2,20

Z danych tych wnioskujemy, że dwuocian kwasu poligalakturonowego jest kwasem słabym, lecz mocniejszym aniżeli kwas octowy.

Lepkość wodnych roztworów badanej substancji oznaczono wiskozymetrem Ostwalda z temp. 35°.

Stężenie g/100 cm ³	0,6	1,2	2,4
Lepkość względna	1,12	1,22	1,50

Ciekawą jest rzeczą porównanie lepkości roztworów wodnych dwuocianu kwasu poligalakturonowego z oznaczonymi dawniej przez nas lepkościami: „galakturonidu” i soli sodowej kwasu poligalakturonowego.

<i>Badany związek.</i>	<i>Stężenie roztworu.</i>	<i>Lepkość względna</i>
„Galakturonid”	2,5	13,31
Sól sodowa kw. poligalakt.	—	—
Dwuocian kw. poligalakt. .	2,4	1,50
„Galakturonid”	1,25	4,54
Sól sodowa kw. poligalakt.	1,00	1,56
Dwuocian kw. poligalakt. .	1,2	1,22
„Galakturonid”	0,62	2,47
Sól sodowa kw. poligalakt.	0,50	1,29
Dwuocian kw. poligalakt. .	0,60	1,12

Z porównania przytoczonych danych widzimy, że „galakturonid” (który jest polimerem estru metylowego kwaśnej soli wapniowo-magnezowej kwasu acetylo-dwugalakturonowego, złączonym z arabanem i galaktonem), posiada lepkość wielokrotnie przewyższającą lepkość zarówno kwasu poligalakturonowego (jego soli sodowej), jak lepkość dwuocianu kwasu poligalakturonowego. Między dwoma ostatnimi związkami różnica lepkości jest nieznaczna.

Napięcie powierzchniowe wodnych roztworów dwuocianu kwasu poli-

galakturonowego oznaczono, podobnie jak dawniej dla kwasu poligalakturonowego i „galakturonidu“, zapomocą tensjometru D u-N o ü y.

Otrzymano następujące wyniki:

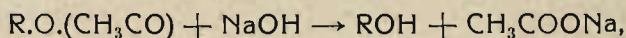
Stężenie g/100 cm ³	0,6	1,2	2,4
τ dyn/cm	63,2	59,4	58,1
σ_w w % o wody . .	85,8	80,7	79,0

Na zasadzie tych wyników należy zaliczyć badany dwuocian w roztworze wodnym do grupy koloidów powierzchniowo czynnych, ponieważ nieznaczne nawet stężenie substancji wywołuje wybitne obniżenie napięcia powierzchniowego i spadek napięcia ze wzrostem stężenia staje się coraz słabszy. Podobne własności znaleźliśmy w dawniejszych badaniach dla kwasu poligalakturonowego i jego soli sodowej oraz dla „galakturonidu“. Dla porównania przytaczamy napięcia dla zbliżonych stężeń.

<i>Badany związek.</i>	<i>Stężenie roztworu.</i>	<i>Napięcie względne.</i>
„Galakturonid“	2,5	76,6
Sól sodowa kw. poligalakt.	—	—
Dwuocian kw. poligalakt.	2,4	79,0
„Galakturonid“	1,25	78,8
Sól sodowa kw. poligalakt.	1,00	81,8
Dwuocian kw. poligalakt.	1,20	80,7
„Galakturonid“	0,62	80,7
Sól sodowa kw. poligalakt.	0,50	83,5
Dwuocian kw. poligalakt.	0,60	85,8

Z porównania wyników dochodzimy do wniosku, że wszystkie trzy substancje (których podstawą jest kwas poligalakturonowy) posiadają dla zbliżonych stężeń zbliżone napięcia powierzchniowe, przyczem „galakturonid“ daje napięcia nieco niższe, niż pozostałe dwie substancje.

Szybkość przebiegu reakcji zmydlania dwuocianu roztworem ługu zbadano w temperaturze ok. 20°, po dodaniu do roztworu 2 g substancji w 500 cm³ wygotowanej wody teoretycznej ilości n/5 NaOH, równej: liczbie kwasowej + liczba estrowa (razem 115,3 cm³). Co pewien czas pobierano 50 cm³ roztworu i mianowano 1/5 n HCl. Wyniki mianowania przeliczano na %-ową wydajność reakcji. W przytoczonej tablicy podane są też współczynniki szybkości k , obliczone w przypuszczeniu, że reakcja jest dwucząsteczkową t. j. że szybkość zmydlania obydwu grup estrowych jest jednakowa, czyli dla reakcji:



a więc według wzoru:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)^2$$

skąd

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

Czas od po- czątku reakcji t	Ilość NaOH, który nie wszedł w reakcję $a - x$	Ilość NaOH, który wszedł w reakcję x	Spółczynnik k	%-wa wydajność reakcji
5 min.	5,00	1,25	(0,0080)	20,0%
15	4,00	2,25	(0,0060)	36,0%
30	3,40	2,85	0,0045	45,6%
45	2,80	3,45	44	55,2%
60	2,50	3,75	40	60,
90	1,95	4,30	39	68,8
120	1,60	4,65	39	74,4
240	1,10	5,15	31	82,2
1440	0,20	6,05	34	96,8
2880	0,10	6,15	34	98,4
4320	0,05	6,20	46	99,2

Pomijając dwie pierwsze wartości stałej k , widzimy, że pozostałe wartości odpowiadają reakcji dwucząsteczkowej.

Opierając się na udowodnionym przez opisane badanie otrzymaniu przy energicznym acetylowaniu kwasu poligalaktureonowego, jego dwuocianu, dochodzimy do wniosku, że kwas poligalaktureonowy zawiera w każdej resztkę kwasu galakturonowego *dwie* wolne grupy wodorotlenowe, przez co potwierdzony zostaje przyjęty na wstępie do niniejszej pracy jego wzór budowy.

Próby otrzymania wyższych octanów kwasu poligalaktureonowego. Ażeby się upewnić jeszcze lepiej, że kwas poligalaktureonowy zawiera tylko dwie wolne grupy wodorotlenowe, a nie więcej, wykonano kilka doświadczeń, w których przez jeszcze bardziej energiczne acetylowanie próbowano wprowadzić trzecią grupę acetylową. Kwas poligalaktureonowy poddano przedewszystkiem acetylowaniu na dwuocian według wyżej podanej recepty, poczem, nie wyodrębniając produktu reakcji, prowadzono acetylowanie dalej, ogrzewając przez dalsze 3 godz. w temperaturze łaźni ok. 140°, tak iż mieszanina reakcyjna znajdowała się w stanie wrzenia. Z produktów reakcji, po rozpuszczeniu w acetonie i strąceniu eterem, udało się wyodrębnić znów tylko dwuocian, zidentyfikowany dokładnie przez oznaczenie liczby kwasowej i estrowej, przez analizę elementarną i oznaczenie $[\alpha]_D$. Jednakże wydajność tego octanu była znacznie mniejsza, aniżeli przy zwykłym sposobie otrzymywania dwuocianu. Główna część produktów reakcji była dobrze rozpuszczalna w mieszaninie acetonu i eteru; zawierała ona, prawdopodobnie, produkty acetolizy kwasu poligalaktureonowego.

3. „Nitrowanie” kwasu poligalaktureonowego.

W pierwszych próbach „nitrowania” kwasu poligalaktureonowego stosowano mieszaninę dymiącego kwasu octowego i stężonego kwasu siar-

kowego, wzorując się na nitrowaniu celulozy. Reakcja „nitrowania“ zachodziła, lecz wydzielenie produktu reakcji przedstawiało trudności, których nie udało się pokonać. Lepsze skutki osiągnięto przez „nitrowanie“ samym dymiącym HNO_3 , stosując ostatecznie następujący sposób postępowania.

Do 45 cm³ czystego dymiącego HNO_3 ($d = 1,52$), zawartego w cylindrycznym naczyniu i chłodzonego lodem, dodawano małemi porcjami 10 g starannie sproszkowanego kwasu poligalakturonowego, stosując przytem energiczne mieszanie. Po upływie godziny od chwili ukończenia dodawania kwasu poligalakturonowego mieszaninę chłodzącą usuwano i prowadzono proces w dalszym ciągu w temperaturze pokojowej przez 9—10 godzin, wciąż energicznie mieszając. Następnie, zaprzestawszy mieszania, pozostawiano mieszaninę reagującą na noc, poczem znaczną część kwasu azotowego usuwano przez dekantację, a resztę wraz z produktem reakcji wylewano na 200 g lodu. Otrzymany roztwór zawierał lekką słabo widoczną zawiesinę. Dodając do niego 2—3 g saletry potasowej i 200 cm³ alkoholu, strącano dobrze skoagulowany osad, który następnego dnia odsączano i dobrze przemywano znaczną ilością 80% alkoholu. Otrzymany produkt rozpuszczano w acetonie, sączono i z przesączu strącano eterem jasny osad, który odsączano i przemywano eterem. Po wysuszeniu na powietrzu a następnie w suszarce próżniowej w 35° otrzymano 9,6 g produktu (co stanowi 65% teoretycznej wydajności, liczonej na dwuazotan).

Własności otrzymanego produktu. Jest to jasny zlekka szary proszek. Przy próbie spalania na blaszce platynowej już po bardzo słabem ogrzaniu (na wysokości 5—10 cm nad palnikiem) spala się gwałtownie (wybuchowo), odrazu w całej masie. Jest to związek nietrwały: przechowywany ulega powolnemu rozkładowi (nawet w temperaturze pokojowej), wydzielając tlenki azotu; w temperaturze wysokiej (np. około 200°) następuje energiczne wydzielanie się tych tlenków.

Rozpuszczalność badanej substancji. W wodzie zimnej czy gorącej jest nierozpuszczalna, w wodnym roztworze ługu rozpuszcza się łatwo.

Z pomiędzy organicznych rozpuszczalników najlepiej rozpuszcza się w acetonie; 20%-owy roztwór acetonowy jest bardzo lepki. Również dobrze (ale wolniej) rozpuszcza octan etylowy. Słabiej rozpuszcza alkohol metylowy, jeszcze gorzej — lodowaty kwas octowy. Słabym rozpuszczalnikiem jest też mieszanina alkoholu absolutnego i eteru, w stosunku od 1 : 1 do 2 : 1; jeżeli stosunki ilościowe odbiegają dalej w jednym lub drugim kierunku, zdolność rozpuszczania słabnie.

Chemiczne własności. Substancja daje reakcję Tollensa z naftorezorcyną, co dowodzi obecności grup galakturonidowych, oraz reakcję z dwufenyloaminą, co dowodzi obecności grup kwasu azotowego. Własności redukcyjne posiada podobnie jak pierwotny kwas poligalakturonowy, wyrażone w stopniu bardzo słabym. Przez utlenianie kwasem azotowym rozcieńczonym otrzymano znaczną ilość kwasu śluzowego (charakterystyczny wygląd pod mikroskopem, p. topliwości 213°—214°, sól talowa).

Zawartość wilgoci oznaczono przez suszenie w suszarce próżniowej w tempera-

turze 50° i 70°. Znalezione: 2,79%. Przy suszeniu w wyższej temperaturze np. w 90° związek ulega stopniowemu rozkładowi.

Oznaczenie *popiołu* było również trudne do wykonania z powodu wybuchowych własności substancji. W celu osłabienia wybuchu dodawano znaczną ilość wyprażonej czystej krzemionki. Znalezione 0,42% popiołu.

Analiza elementarna. Oznaczenie *N* wykonano według metody Devarda, stosowanej przy analizie prochów bezdymnych. Znalezione 10,40%; 10,33%. Obliczono dla dwuazotanu 10,53%.

Oznaczenie *C i H* było wysoce utrudnione przez wybuchowe własności substancji. Substancję mieszano ze znaczną ilością wyprażonego chromianu ołowiu i spalano w długiej łódce, podzielonej przegródkami na kilkanaście części. Znalezione: C 28,48; 28,29; H 2,71; 2,61; Obliczono dla dwuazotanu: C 27,07%; H 2,26.

Wyniki spalania są niedostatecznie zgodne z obliczonymi dla dwuazotanu. Jednakże wszystkie inne dane świadczą zgodnie, iż substancja była dwuazotanem kwasu poligalakturonowego.

Liczba kwasowa, na 100 g substancji: znaleziono 373,8; obliczono dla dwuazotanu 375,9 cm³ n NaOH.

Liczba estrowa: 725,6; obliczono 751,9 cm³ n NaOH.

Regenerowanie kwasu poligalakturonowego wykonano przez zmydlenie badanego dwuazotanu alkoholowym roztworem wodorosiarczku amonowego, wzorując się na redukcji nitrocelulozy. Otrzymano z 0,75 g dwuazotanu 0,47 g kwasu poligalakturonowego (95% ilości teoretycznej).

Otrzymamy produkt nie dawał reakcji z dwufenyloaminą (nieobecność grup — O.NO₂), natomiast dawał reakcję Tollensa. Rozpuszczalność w wodzie nieznaczna (ok. 0,1 g w 100 cm³), w ługach rozpuszcza się dobrze, w organicznych rozpuszczalnikach — nierozpuszczalny.

$[\alpha]_D^{20}$ wyniosła + 278,5°. Liczba kwasowa — 552,3 cm³ (teoretycznie 568,2 cm³).

Analiza elementarna: Znalezione C — 40,75, 40,82; H — 4,78, 4,89. Obliczono: C 40,91%; H 4,55%.

Z danych tych widzimy, że zregenerowana substancja jest kwasem poligalakturonowym, nie różniącym się od pierwotnego.

Z całości zaś opisanych własności chemicznych produktu „nitrowania” wynika, że jest on *dwuazotanem kwasu poligalakturonowego*, o wzorze: $[C_6H_6O_6(NO_2)_2]_n$.

Skręcalność właściwa dwuazotanu oznaczona została dla roztworów w różnych rozpuszczalnikach z następującym wynikiem:

Rozpuszczalnik	Stężenie	$[\alpha]_D^{20}$
Aceton	0,388 g/100 cm ³	+ 294,8°
Aceton	0,970 g	+ 295,2°
Octan etylowy . . .	0,388 g	+ 288°
Kwas octowy lodow.	0,388 g	+ 278,6°
Alkohol metylowy .	0,388 g	+ 276,4°

Ciężar cząsteczkowy oznaczono metodą ebuljoskopową dla roztworów w acetonie. Stosowano ebuljoskop różnicowy W. Świętosławskiego.

Stężenie g subst. na 100 g acetonu	Podwyższenie punktu wrzenia	Ciężar cząsteczkowy
0,59	0,005°	2022
1,81	0,015°	2080
2,40	0,020°	2066
4,84	0,040°	2082

Przeciętne M wynosi 2062,5, skąd dla wzoru $[C_6H_6(NO_2)_2]_n$ otrzymujemy $n = 7,75$ czyli $n = \text{ok. } 8$.

Znaleziona liczba cząsteczek kwasu galakturonowego w dwuazotanie kwasu poligalakturonowego zgadza się dobrze ze znalezioną wyżej dla dwuoctanu.

Opierając się na otrzymaniu przy energicznym nitrowaniu kwasu poligalakturonowego jego dwuazotanu, dochodzimy do wniosku, że kwas poligalakturonowy zawiera w każdej resztce kwasu galakturonowego *dwie* wolne grupy wodorotlenowe, przez co potwierdzony zostaje przyjęty we wstępie do niniejszej pracy jego wzór budowy.

Streszczenie.

Zbadano produkty energicznego: a) acetylowania i b) „nitrowania” kwasu poligalakturonowego, które okazały się: a) dwuoctanem i b) dwuazotaniem tego kwasu. Wyniki tego badania potwierdzają przyjęty dawniej dla kwasu poligalakturonowego wzór $[C_6H_8O_6]_n$, zawierający dwie wolne grupy wodorotlenowe (alkoholowe); liczba cząsteczek n , według oznaczeń ciężaru cząsteczkowego, wynosi 8. Dwuoctan kwasu poligalakturonowego jest w roztworze wodnym koloidem hydrofilowym powierzchniowo czynnym.

Marzec 1932 r.

Zakład Technologji Węglowodanów
Politechniki Warszawskiej.

Résumé.

On a étudié les produits de l'acétylation et de la „nitration” de l'acide polygalacturonique, nommément: a) le biacétate et b) le biazotate de cet acide. Les résultats obtenus confirment la formule de l'acide polygalacturonique $[C_6H_8O_6]_n$ contenant 2 groupes OH libres; le nombre n d'après la détermination du poids moléculaire est égal à 8. Le biacétate de l'acide polygalacturonique en solution aqueuse est un colloïde hydrophile superficiellement actif.