

K. SMOLEŃSKI, W. WŁOSTOWSKA i A. MŁYNARSKI.

Badania nad związkami pektynowemi VIII.

Recherches sur les matières pectiques.

(Otrzymano 17.I.30).

O niektórych koloidalnych własnościach związków pektynowych.

Dotychczasowe studia nasze nad związkami pektynowemi ¹⁾ dotyczyły sprawy ich chemicznego składu i budowy, pobieżnie zaledwo potrącając o dziedzinę zjawisk, związanych z ich własnościami koloidalnymi. Tymczasem zrozumienie roli, jaką pektyny odgrywają w budowie i życiu organizmów roślinnych, tudzież zrozumienie szeregu zjawisk (że wspomnimy choćby galaretowacenie przetworów owocowych, wpływ obecności pektyn w soku buraczanym na procesy cukrownicze), zachodzących przy współudziale pektyn, wymaga koniecznie rozszerzenia badań poza zakres zagadnień wyłącznie chemicznych. Niniejsza praca stanowi właśnie pewną systematyczną próbę w tym kierunku.

Materiałem do naszych badań nie mogła być pierwotna substancja pektynowa, gdyż ta zawarta jest w mięszu w postaci nierozpuszczalnej; substancja, którą z mięszu buraczanego otrzymujemy przez wyciąganie tą czy inną metodą, t. zw. surowa substancja pektynowa rozpuszczalna w wodzie, jest układem bądź co bądź różnym od pierwotnego. W roztworze wodnym przez zadanie alkoholem daje się ona rozdzielić na grupę substancyj rozpuszczalną w 75%-ym alkoholu, zwaną sumarycznie „arabanem“, oraz na grupę substancyj, strącającą się w postaci osadu

¹⁾ K. Smoleński, Roczniki Chemji, 3, 86, (1923); Chem. Zentr. 95, 316, (1924).
K. Smoleński, Roczniki Chemji, 4, 72, (1924); Chem. Zentr. 95, 2140, (1924).
K. Smoleński i W. Włostowska, Roczniki Chemji, 6, 743, (1926).
K. Smoleński i W. Włostowska, Roczniki Chemji, 7, 633, (1927).

koloidalnego, zwaną ogólnie „galakturonidem“. Według szczegółowych badań, opisanych w Rocznikach Chemji, t. 7 str. 591 — 691, skład galakturonidu, a po części i arabanu, zależy w dużej mierze od stosowanej metody wyciągania.

W kompleksie pektynowym galakturonid stanowi układ najbardziej charakterystyczny, o złożonej wprawdzie strukturze chemicznej, ale niewątpliwie w stosunku do całości kompleksu prostszy i mniej więcej indywidualny. Dalej pozostaje on w bliskim stosunku genetycznym z badanym już przez nas pod względem własności koloidalnych kwasem poligalakturonowym. Z tych względów uważaliśmy za wskazane studia nasze nad koloidalnymi własnościami pektyn rozpocząć od galakturonidu.

Według naszych badań „galakturonidy“ są to związki złożone, których podstawą jest *ester metylowy kwasu acetylopoligalakturonowego*, złączony z arabanem i galaktanem. Galakturonid badany w pracy niniejszej, otrzymany był w następujący sposób:

100 g miąższu ogrzewano we wrzącej łaźni wodnej w ciągu 3 godzin z 2 litrami wody, zawierającej 45 cm³ n HCl ¹⁾; po zlaniu płynu pozostałość wyciśnięto pod prasą i poddano jeszcze dwukrotnemu wyciąganiu, stosując czystą wodę i skracając czas ogrzewania do 1 — 1½ godziny. Roztwór substancji pektynowych po ochłodzeniu zadano ostrożnie Na₂CO₃ w celu zobojętnienia nadmiaru użytego kwasu solnego, zagęszczono do stężenia około 20%-go i przez dolanie 400 cm³ mocnego alkoholu (mieszając) strącono „galakturonid“ w postaci drobnych kłaczek. Odcedzony i przemyty alkoholem i eterem osad galakturonidu wysuszono i oczyszczono przez wygotowanie naprzd w 55%-ym alkoholu, następnie w mieszaninie alkoholu i eteru (4:1), poczem wysuszono bardzo starannie aż do wypędzenia śladów alkoholu (80° C. w próżni).

Galakturonid ten posiadał następujący skład:

na 100 g substancji organicznej suchej

Grup kwasu poligalakturonowego :	74,40	czyli	8 Moli
Alkoholu metylowego :	6,34	„	4 Mole (3,8)
Kwasu octowego :	9,13	„	3 Mole (2,9)
Arabanu. :	8,53	„	1 Mol (1,1)
Galaktanu (składnika x) z obliczenia :	7,00	„	1 Mol
Liczba kwasowa : cm ³ n NaOH . :	103,00	„	~2 Mole
Liczba estrowa : cm ³ n NaOH. . :	342,50	„	~6,5 Mola
$[\alpha]_D^{20}$:	+ 190°		

popiół (tlenki) w 100 cz. substancji suchej 3,01.

Z ogólnej liczby grup karboksylowych w badanym galakturonidzie, którą możemy przyjąć równą 8, na zasadzie przytoczonej analizy, połowa, t. j. 4 grupy związana jest estrowo z alkoholem metylowym, czwarta

1) Ilość ta odpowiada liczbie soli kwasów organicznych użytego miąższu.

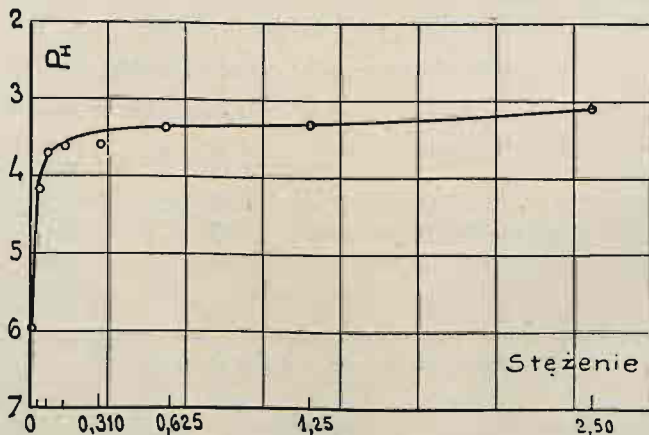
część, t. j. 2 grupy jest wolna i czwarta, t. j. 2 grupy tworzy sól (związana z *Ca* i *Mg*).

Zanim przystąpimy do przedstawienia wyników naszych badań, nie od rzeczy będzie wspomnieć na tem miejscu, że pierwsze systematyczne — z punktu widzenia nauki o koloidach — studia nasze w dziedzinie związków pektynowych dotyczą kwasu poligalakturonowego¹⁾, substancji która (w postaci soli *Ca-Mg*'owej acetylowej pochodnej estru metylowego) tworzy podstawowy element budowy kompleksu pektynowego. Genetyczna łączność, jaka zachodzi między kwasem poligalakturonowym i jego pochodną — „galakturonidem”²⁾, — każe spodziewać się, że koloidalne własności kwasu poligalakturonowego tkwią potencjalnie we własnościach jego pochodnej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

1. *pH* roztworów galakturonidu.

Dla roztworu, zawierającego 2 g suchej substancji organicznej galakturonidu w 100 cm³, *pH* wynosi 3,1. W granicach stężeń od 2,5 g/100 cm³ do 0,08 g/100 cm³ *pH* zmienia się nieznacznie (od 3 do 3,7), przy mniejszych stężeniach wartość jego wzrasta raptownie, zbliżając się do wartości *pH*, znalezionej dla wody (stosowanej jako rozpuszczalnik). Zmiany te unaocniają tablica I i wykres na rys. 1. Przytoczone wartości oznaczone zostały na drodze potencjometrycznej.



Rys. 1.

Zależność *pH* od stężenia roztworu galakturonidu.

¹⁾ W. Włostowska, Roczn. Chem. 9, 371 (1929).

²⁾ Por. określenie „galakturonidu” str. 329, wiersz 12.

T a b l i c a 1.

Zależność pH od stężenia roztworu galakturonidu.

Stężenie w g/100 cm ³	pH	Stężenie w g/100 cm ³	pH
2,500	3,07	0,155	3,63
1,250	3,33	0,0775	3,71
0,625	3,37	0,038	4,16
0,310	3,59	0,000 (woda)	5,97

Roztwór kwasu poligalakturonowego wykazuje $pH = 3,1$ już w stężeniu 0,1 g/100 cm³. W tym samym stężeniu (0,1 g/100 cm³) roztwór galakturonidu posiada $pH \approx 3,7$. Dopiero w stężeniu 2,5 g/100 cm³ roztwór galakturonidu posiada pH zbliżone do pH roztworu kwasu poligalakturonowego o stężeniu 0,1 g/100 cm³. Badany galakturonid jest więc kwasem o wiele słabszym, niż kwas poligalakturonowy, co zgadza się z tym faktem, iż w galakturonidzie wolna jest tylko czwarta część grup karboksylowych kwasu poligalakturonowego¹⁾.

Na zasadzie powyższego można powiedzieć, pomijając bardzo małe stężenia, że pH roztworu galakturonidu w słabym tylko stopniu zależy od stężenia, cz. że galakturonid zachowuje się, jako „substancja buforowa”. Z chemicznego punktu widzenia jest to usprawiedliwione — badany galakturonid stanowi w połowie (niezestryfikowanej) mieszaninę wolnego słabego kwasu i soli tego kwasu (ewentualnie kwaśną sól).

2. Elektromianowanie galakturonidu ługiem i kwasem.

Przebieg elektromianowania galakturonidu ługiem przypomina w wysokim stopniu elektromianowanie kwasu poligalakturonowego (porówn. wykres na rys. 2) i również przemawia za buforowym charakterem galakturonidu.

Wynik elektromianowania (tabl. 2) daje nam również wartość liczby kwasowej: 67 cm³ n NaOH na 60 g substancji suchej organicznej (do pH około 8), cz. 111,7 cm³ na 100 g, podczas kiedy mianowanie przy użyciu fenoloftaleiny dało 103 cm³.

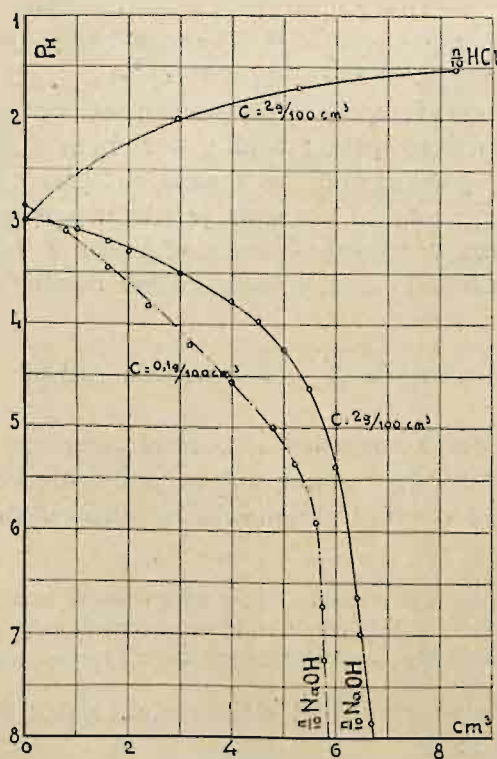
Przytaczamy również wyniki elektromianowania galakturonidu kwasem solnym: tabl. 3.

Wykres krzywej znajduje się na rys. 2.

¹⁾ $[H^+]$ dla kwasu poligalakturonowego $= 10^{-3,1} = 8 \cdot 10^{-4}$, dla galakturonidu w stężeniu 0,1 g/100 cm³ $= 10^{-3,7} = 2 \cdot 10^{-4}$, więc kwas poligalakturonowy jest 4 razy mocniejszy od galakturonidu.

T a b l i c a 2.
Elektromianowanie galakturonidu ługiem.

	$\frac{n}{10}$ NaOH cm ³	pH	$\frac{n}{10}$ NaOH cm ³	pH
Do 30 cm ³ roztworu, zawierających 0,6 g suchej substancji organicznej galakturonidu, dodawano	0	3,00	5,0	4,24
	0,2	3,00	5,25	4,39
	0,5	3,00	5,50	4,63
	1,0	3,08	5,75	4,91
	1,6	3,19	6,00	5,38
	2,0	3,29	6,14	6,01
	2,5	3,39	6,27	6,29
	3,0	3,50	6,34	6,56
	3,5	3,62	6,40	6,65
	4,0	3,77	6,47	7,00
	4,5	3,98	6,70	7,87
	4,75	4,13	6,90	8,33



Rys. 2.

Elektromianowanie galakturonidu ługiem i kwasem (—) oraz elektromianowanie kwasu poligalakturonowego ługiem (---)¹).

¹) Wykres dla kwasu poligalakturonowego wzięto z pracy: W. Włostowska, Roczn. Chemji, 10, 345, (1930).

T a b l i c a 3.

Elektromlanowanie galakturonidu kwasem.

	$\frac{n}{10}$ HCl	pH	$\frac{n}{10}$ HCl	pH
Do 30 cm ³ roztworu, zawierających 0,6 g suchej substancji or- ganicznej galakturo- nidu, dodawano	0	3,08	2,65	2,10
	0,22	2,98	2,95	2,03
	0,44	2,92	3,25	1,98
	0,66	2,84	3,50	1,91
	0,88	2,75	3,80	1,86
	1,18	2,62	4,57	1,77
	1,48	2,50	5,30	1,70
	1,77	2,41	6,10	1,63
	2,06	2,29	8,30	1,53
	2,36	2,17	11,90	1,40
			19,30	1,34

3. *Badanie własności koloidalnych galakturonidu.*

a) *Lepkość*. Lepkość oznaczano zapomocą wiskozymetru Ostwald a. Jako lepkość danego roztworu podajemy lepkość względną, t. j. stosunek czasu wypływu pewnej objętości roztworu do czasu wypływu czystej wody w tej samej objętości, w tej samej temperaturze: 35°.

Podane niżej tabelki i wykresy przedstawiają lepkość roztworów galakturonidu, jako funkcję stężenia z jednej strony i wykładnika wodorowego z drugiej.

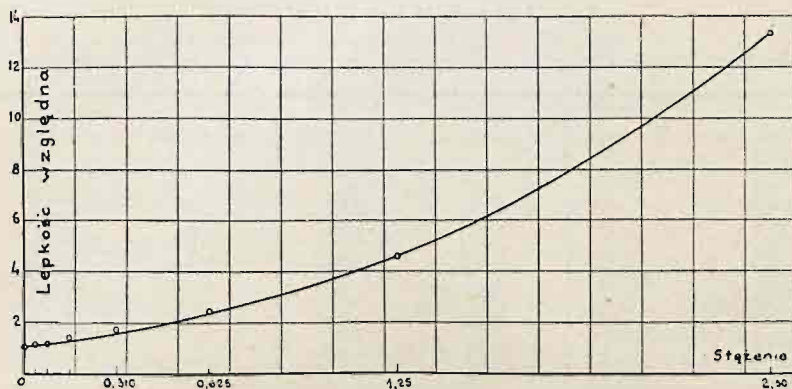
Zależność lepkości od stężenia: Przygotowano roztwory, zawierające 2,500 — 1,250 — 0,625 — 0,310 — 0,155 — 0,0775 — 0,038 g w 100 cm³ roztworu.

T a b l i c a 4.

Zmiana lepkości roztworów galakturonidu w zależności od stężenia (35°)¹⁾.

Stężenie w g/100 cm ³	Lepkość względna	Stężenie w g/100 cm ³	Lepkość względna
2,500	13,31	0,155	1,37
1,250	4,56	0,0775	1,16
0,625	2,47	0,038	1,11
0,310	1,66	0	1,00

¹⁾ Czas wypływu wody = 80''; roztworu 2,5 g/100 cm³ = prawie 3 godziny, roztworu 1,25/100 już tylko niespełna godzinę, ostatniego roztworu (0,038/100) = 90''. Pomiaru były powtarzane przynajmniej 3-krotnie.



Rys. 3.

Zmiana lepkości roztworów galakturonidu w zależności od stężenia.

Dla 0,1%-ego roztworu kwasu poligalakturonowego znaleziono w takich samych warunkach pomiaru 1,03, dla 1,0 — 0,5 — 0,1%-ych roztworów soli sodowej powyższego kwasu odpowiednio 1,56 — 1,29 — 1,09. Z danych tych oraz z danych tablicy 4-ej widać, że roztwory galakturonidu są o wiele bardziej lepkie, niż roztwory kwasu poligalakturonowego i jego soli sodowej.

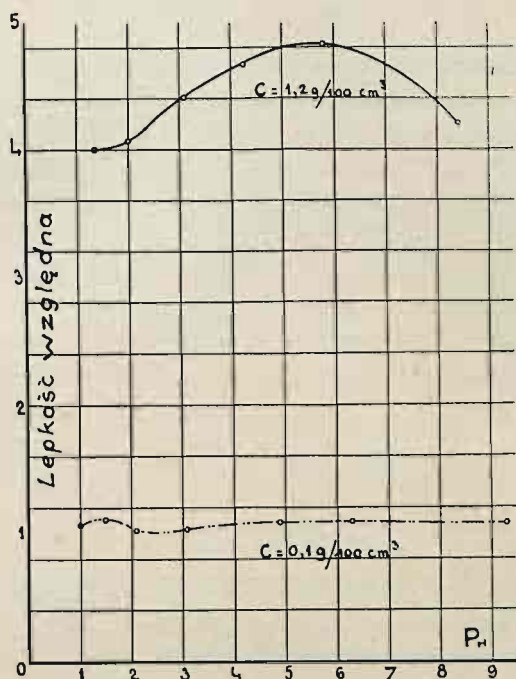
Zależność lepkości od pH . Wykładnik wodorowy roztworu zmieniano przez dodawanie $\frac{n}{10}$ HCl względnie $\frac{n}{10}$ NaOH do roztworu, zawierającego 0,3 g suchej organicznej substancji galakturonidu w ok. 10 cm³ wody, i dopełniono do 25 cm³ ($c = 1,20$ g/100 cm³). Co do ilości ługu lub kwasu, potrzebnych do osiągnięcia pożądanego pH , informowała nas tablica 1 (wykres 1). Dokładną wartość pH roztworu oznaczono elektrometrycznie.

T a b l i c a 5.

Zmiana lepkości galakturonidu w zależności od pH .
 $c = 1,2$ g/100 cm³

pH	Lepkość względna	pH	Lepkość względna
1,35	4,00	4,23	4,56
1,99	4,06	5,80	4,82
3,08	4,39	8,40	4,20

Rzut oka na krzywą lepkości roztworu galakturonidu wskazuje na wyraźną zależność lepkości od pH roztworu. Najniższe wartości lepkości zaobserwowano dla roztworów wyraźnie zakwaszonych względnie zalkalizowanych, a najwyższą lepkość przy $pH = \sim 6$. Z ogólnego przebiegu



Rys. 4.

Zmiana lepkości roztworu galakturonidu (—) i kwasu poligalakturonowego (- - -) w zależności od pH.

krzywej i przez porównanie z krzywą lepkości kwasu poligalakturonowego (w granicach pH między 2 i 9)¹⁾ wolno wnioskować, że właściwy punkt kulminacyjny krzywej przypada prawdopodobnie koło $pH=7$ (między 7 i 7,5²⁾).

Zależność lepkości od temperatury. Dla roztworów, zawierających 5 g suchej organicznej substancji galakturonidu w 100 cm³ i 1,25 g w 100 cm³ roztworu, badano zależność lepkości od temperatury.

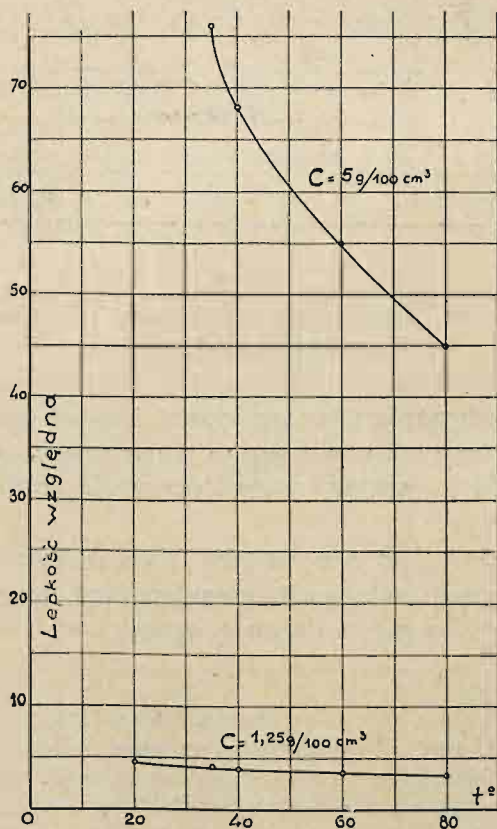
¹⁾ Z pracy W. Włostowskiej, *Rocz. Chemji*, 9, 379 (1929).

²⁾ Między $pH=6$ i $pH=8$ bardzo trudno osiągnąć pożądaną wartość pH zarówno w przypadku galakturonidu, jak i kwasu poligalakturonowego. Jeżeli weźmiemy ilość ługu, która w d. danych wykresu 2 potrzebna jest dla danej ilości substancji, by osiągnąć $pH=$ np. 7, to oznaczając następnie elektrometrycznie pH , znajdziemy pH mniejsze, np. 6. Biorąc nieco więcej ługu możemy utrafić szczęśliwie, lecz możemy i przeholować. Przyczyna tego narazie niezrozumiałego zjawiska wyjaśniła się po ostatnio wykonanych doświadczeniach W. Włostowskiej. Polega ona prawdopodobnie na tym, że część (ok. 6%) grup kwasowych nie zobojętnia się odrazu, lecz dopiero po pewnym czasie, zużywając ług (wolny nadmiar jego), którego obecność, przy szybkim mianowaniu, powoduje nieco wyższą wartość pH (*Rocz. Chem. praca następną*).

T a b l i c a 6.

Zmiana lepkości w zależności od temperatury.

Roztwór 5 g/100 cm ³				Roztwór 1,25 g/100 cm ³			
t°	Czas wypływu wody	Czas wypływu roztworu	Lepkość względna	t°	Czas wypływu wody	Czas wypływu roztworu	Lepkość względna
20	101,5''	—	—	20	101,5''	461,0''	4,54
35	77''	5834''	75,8	35	77''	324,0''	4,20
40	69''	4715''	68,3	40	69''	279,0''	4,04
60	52''	2855''	55,0	60	52''	192,5''	3,70
80	39,5''	1803''	45,0	80	39,5''	133,3''	3,33



Rys. 5

Zmiana lepkości roztworów galakturonidu ($c = 5$ g/100 cm³ i $c = 1,25$ g/100 cm³) w zależności od temperatury.

Pomiaru lepkości roztworu 5 g/100 cm³ w temperaturze 20°C nie wykonano, gdyż w tej stosunkowo niskiej temperaturze pomiar trwałby

niesłuchanie długo. Roztwór 5%-wy galakturonidu jest już w zwykłej temperaturze obdarzony niezmiernie wysoką lepkością.

Jak widać z wykresu 5-go, zmiana temperatury wpływa na zmianę lepkości stężonego roztworu w daleko wyższym stopniu, niż na lepkość rozcieńczonego roztworu.

b) *Napięcie powierzchniowe.* Pomiaru napięcia powierzchniowego przeprowadzono zapomocą tensjometru du Noüy¹⁾. Roztwory galakturonidu stosowano te same, co do pomiarów lepkości. Pierwsza serja obejmuje pomiary, ilustrujące zmianę napięcia powierzchniowego w zależności od stężenia, druga zaś — w zależności od *pH*. Wyniki wyrażone są jako napięcie σ w dyn/cm oraz jako napięcie względne w $\frac{0}{0}$ w stosunku do napięcia wody.

Zależność napięcia powierzchniowego od stężenia.

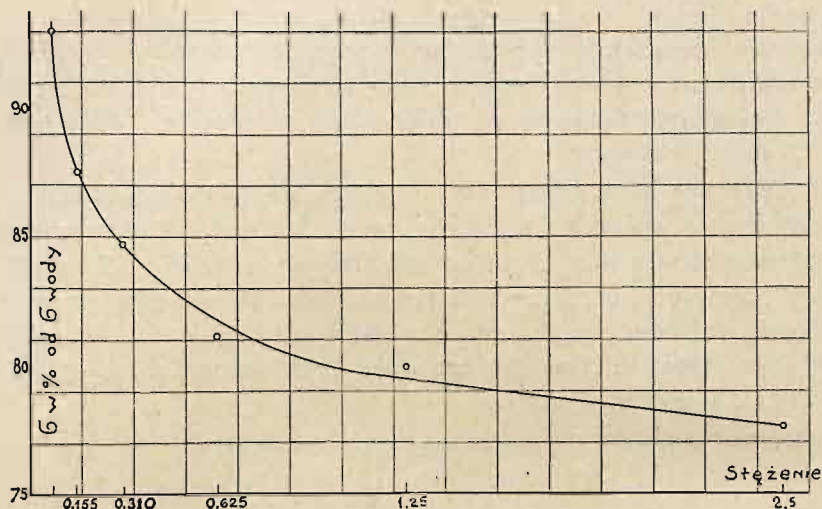
T a b l i c a 7.

Zmiana napięcia powierzchniowego roztworów galakturonidu w zależności od stężenia.
 σ wody : 72 dyn/cm = 100; temp. 22 — 23°.

Stężenie w g/100 cm ³	σ w dyn/cm	Nap. pow. względne	Stężenie w g/100 cm ³	σ w dyn/cm	Nap. pow. względne
2,500	55,9	77,6	0,155	63	87,5
1,250	57,5	79,9	0,0775	67	93,0
0,625	58,5	81,1	0,0380	69	95,9
0,310	61,0	84,7			

Wzrost stężenia substancji powoduje, jak to widać z tablicy 7-ej i właściwego wykresu, spadek napięcia powierzchniowego początkowo szybki, potem coraz to powolniejszy. Krzywa na wykresie 6 (str. 338) posiada kształt charakterystyczny, jak wiadomo, dla roztworów typowych substancji, dających roztwory powierzchniowo czynne. Podane wyżej wartości odpowiadają wartościom statycznym napięcia, t. j. wartościom napięcia warstwy powierzchniowej układów zrównoważonych. Do osiągnięcia tych wartości wystarczał w przypadku roztworów bardziej stężonych okres czasu 20—30 minut, gdy w przypadku roztworów rozcieńczonych potrzeba było 120—210 minut.

¹⁾ Szczegóły, dotyczące pomiarów tensjometrycznych, można znaleźć w artykule: K. Smoleński i M. Werkenthinówna, Gaz. Cukr. 62, 401 (1928)



Rys. 6.

Zmiana napięcia powierzchniowego roztworów galakturonidu
w zależności od stężenia.

T a b l i c a 8.

Zmiana napięcia powierzchniowego roztworów galakturonidu w czasie (w dyn/cm.)

σ wody : 72—73 dyn/cm; temp. 22—23°.

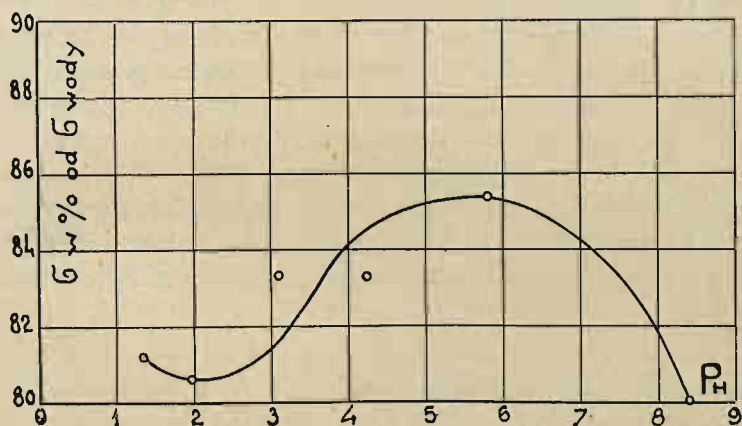
Stężenie w g/100 cm³	C z a s w m i n u t a c h														
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	150	180	210
2,500	55	55,8	56	56											
1,250	57	57,5	57,5	57,5											
0,625	54,7	56,5	58	58,5	58,5										
0,310	57	58,4	59,7	61,0	61,0										
0,155	53	56	57	57,5	59,5	60	61,5	63	63						
0,0775	55	—	—	56	—	—	57	—	—	59		63	65	67	67
0,038	53	—	—	58	—	—	62	—	—	64		67	68	69	69

Zależność napięcia powierzchniowego od pH. Badano te same roztwory, które służyły do studjów nad zależnością lepkości od pH.

T a b l i c a 9.

Zmiana napięcia powierzchniowego roztworu galakturonidu w zależności od pH
 temp. 21° ; $c = 1,20$ g/100 cm^3 .
 σ wody : 72 dyn/cm = 100.

pH	σ w dyn/cm	Nap. pow. względne	pH	σ w dyn/cm	Nap. pow. względne
1,35	58,5	81,2	4,23	60	83,3
1,99	58	80,6	5,80	61,5	85,4
3,08	60	83,3	8,40	57,5	80,0



Rys. 7.

Zmiana napięcia powierzchniowego roztworu galakturonidu w zależności od pH .

Wolno przypuszczać, że maximum napięcia powierzchniowego winno przypadać koło $pH = 7-7,5$.

Omówienie wyników.

Na tem, na razie, zakończono badania nad koloidalnymi własnościami galakturonidu (właściwej substancji pektynowej). W połączeniu ze spostrzeżeniami, czynionymi podczas wieloletniej pracy nad pektynami¹⁾ dają one możliwość pewnego ujęcia omawianych substancyj z punktu widzenia nauki o koloidach.

Lepkość roztworów galakturonidu jest, jak to widać z tablic 4 i 6, bardzo duża; zawartość w 100 cm^3 roztworu wodnego zaledwie 0,038 g

¹⁾ Porównaj: K. Smoleński, Gaz. Cukr. 59, 1264 (1926) i 60, 196 (1927).

substancji powoduje lepkość, dającą się wyrazić cyfrą 1,11. Wzrost stężenia roztworów pociąga za sobą znaczny wzrost lepkości, która przy stężeniu $2,5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ dochodzi do ogromnej wartości 13,3. Te wartości lepkości odnoszą się do temp. 35°C w temperaturach niższych są one jeszcze znacznie większe (porówn. tabl. 6).

Na wartość lepkości dość znaczny wpływ wywiera odczyn roztworu, t. zw. *pH*. Maximum lepkości galakturonidu przypada, analogicznie jak dla kwasu poligalakturonowego, prawdopodobnie koło $\text{pH} = 7 - 7,5$, t. j. w punkcie, odpowiadającym zobojętnieniu galakturonidu. Tu zapewne stosuje się to samo wyjaśnienie, jakie zostało wyprowadzone dla kwasu poligalakturonowego, t. j.: przez dysocjację zobojętnionego galakturonidu powstają jony przypuszczalnie w większej ilości, niż przez dysocjację galakturonidu niezobojętnionego, a że jony naogół hydratyzują się silniej, niż cząsteczki niezdisocjowane, więc odciągają część wody, powodując przez to wzrost stężenia roztworu i zarazem wzrost jego lepkości.

Roztwory galakturonidu dzięki swej lepkości (a także dzięki powodowanemu przez substancję obniżeniu napięcia powierzchniowego) posiadają zdolność *plenienia się*, niekiedy w stopniu bardzo wysokim. Powstająca piana jest naogół dość trwała.

Wpływ wysokiej lepkości roztworów zaznacza się przy różnych czynnościach mechanicznych, np. podczas cedzenia przez bibułę, które dla cokolwiek bardziej stężonych roztworów jest prawie niemożliwe do wykonania.

Przeprowadzenie galakturonidu, znajdującego się w roztworze wodnym, w stan *gelu* lub *koagulatu* może być uskutecznione przez dodanie odczynników mineralnych, takich jak zwykły i zasadowy octan ołowiu, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, woda wapienna etc; najbardziej charakterystyczne gele otrzymuje się z soli wapniowej kwasu poligalakturonowego — mogą one w postaci dość stałej galaretki zawierać od 95 do 99% wody! Strącenie samego galakturonidu najlepiej jest wykonać przez dodanie dużej ilości alkoholu. Początkowo, skutkiem odciągania przez alkohol wody z roztworu, powstaje gęsta masa galaretowata — gel, z której po dodaniu dalszych ilości alkoholu tworzy się właściwy koagulat — kłaczkę, dającą się dobrze odcedzić.

Jako następną wybitną cechę substancji pektynowych należy rozpatrzeć wpływ ich na *napięcie powierzchniowe* wody. Już rozpuszczenie bardzo nieznacznej ilości galakturonidu w wodzie powoduje znaczny spadek napięcia powierzchniowego; spadek ten zaznacza się coraz mocniej przy większych stężeniach roztworu, dla roztworu $2,5 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ napięcie spada o $\sim 25\%$ pierwotnego napięcia wody. Zmiana odczynu roztworu (*pH*) ma wyraźny wpływ na jego napięcie powierzchniowe — por. tabl. 9 i, rys. 7.

Obniżenie napięcia powierzchniowego związane jest z nagromadzeniem się cząstek koloidu na powierzchni roztworu. Adsorbcja tych cząstek powinna zatem powodować, w miarę upływu czasu, dalszy spadek napięcia powierzchniowego roztworu, tymczasem obserwujemy tu zjawisko odwrotne: napięcie statyczne (końcowe) jest większe od napięcia dynamicznego. Przyczynę tego zjawiska należy przypuszczalnie upatrywać w opadaniu większych (skoagulowanych) cząstek koloidu, pociągającym za sobą zubożenie warstwy powierzchniowej w substancję rozpuszczoną.

Koloidalny charakter galakturonidu przejawia się również w zdolności jego do działania *peptyzującego* i *ochronnego*. Jeżeli do 1—2%-ego roztworu galakturonidu dodać BaCl_2 i odpowiednią ilość Na_2SO_4 , to zamiast strącenia BaSO_4 utworzy się tylko mleczny roztwór, z którego BaSO_4 w ciągu długiego czasu nie osiada na dno. Podobnie po dodaniu CaCl_2 i Na_2CO_3 na zimno osad CaCO_3 nie strąca się, a otrzymuje się tylko mleczną zawiesinę, przechodzącą przez sączek.

Z przytoczonego opisu zachowania się galakturonidu (właściwej substancji pektynowej) wynika, że należy go zaliczyć do grupy koloidów hydrofilowych powierzchniowo-czynnych, a więc do tej samej grupy, w której umieszczono kwas poligalakturonowy. Głęboka analogia, jaka we własnościach fizyko-chemicznych zachodzi między galakturonidem i kwasem poligalakturonowym, stwierdza ostatecznie słuszność przypuszczenia, wypowiedzianego już dawniej¹⁾, że koloidalny charakter pektyny wspiera się na koloidalnym charakterze kwasu poligalakturonowego.

Grudzień 1929 r.

Zakład Technologji Węglowodanów
Politechniki Warszawskiej.

R é s u m é .

En se basant sur les résultats de ses études sur les propriétés colloïdales du galacturonide (substance pectique pure), les auteurs considèrent que le galacturonide appartient au groupe des substances colloïdales hydrophiles à surface active. On a constaté que le galacturonide a beaucoup d'analogie avec l'acide polygalacturonique.

¹⁾ W. Włostowska, Roczn. Chemji, 9 378, (1929).