

we do obliczenia rubryki: czystości syropu międzykryształowego, która, w miarę biegu krystalizacji, stopniowo spada, i zawartości cukru w każdym momencie krystalizacji.

Doświadczenia wykonano: z roztworami $Q = 95$ dla współczynników przesycenia $Sp = 1,118, 1,249$ i $1,616$; dla $Q = 80$ i $Sp = 1,134, 1,290$ i $1,508$. Wykres (rys. 5) daje ilość a wykrystalizowanego cukru dla współczynnika $Q=95$; krystalizacja kończy się po upływie ok. 600 min. Wykres (rys. 6) podaje ilość a dla $Q = 80$; krystalizacja kończy się po upływie ok. 1800 min.

Wzór szybkości krystalizacji. W podstawie naszych rozważań teoretycznych kładziemy stary prosty wzór, zakładający, że szybkość krystalizacji jest proporcjonalna do powierzchni krystalizacji i do różnicy stężeń przesyconego roztworu (w danym momencie) (C_1) i nasyconego (C_0)

$$v = \frac{dx}{dt} = k F \cdot (C_1 - C_0).$$

Zamiast różnicy ($C_1 - C_0$) podstawiamy $n_0 - x = n_t -$ „nadsyconie” w danym momencie (ilość cukru zdolnego do wykrystalizowania), wyrażone w g na 100 g wody.

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot F(n_0 - x) = k \cdot F \cdot n_t.$$

Z równania tego przez całkowanie otrzymujemy:

$$k = \frac{1}{t \cdot F} \ln \frac{n_0}{n_0 - x}.$$

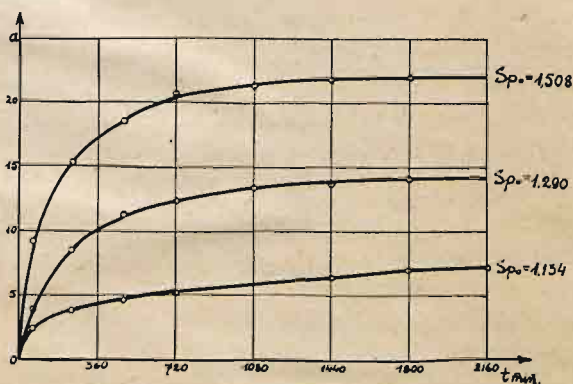
W równaniu tem: n_0 — jest początkowym „nadsyconiem”; x — ilością cukru wykrystalizowanego do danego momentu na 100 g



Rys. 5.

Ilość cukru (a), wykrystalizowanego na 100 g roztworu w czasie „ t ” min.; $Q = 95$.

Wzór szybkości krystalizacji. W podstawie naszych rozważań teoretycznych kładziemy stary prosty wzór, zakładający, że szybkość krystalizacji jest proporcjonalna do powierzchni krystalizacji i do różnicy stężeń przesyconego roztworu (w danym momencie) (C_1) i nasyconego (C_0)



Rys. 6.

Ilość cukru (a), wykrystalizowanego na 100 g roztworu w czasie „ t ” min.; $Q = 80$.

wody. Powierzchnia krystalizacji F zmienia się, wzrastając z biegiem krystalizacji. Jeżeli przypuścimy, że w czasie krystalizacji nie zachodzi powstawanie nowych kryształów, to możemy w przybliżeniu obliczyć dla każdego przypadku i dla każdego momentu powierzchnię krystalizacji w stosunku do pierwotnej. Dla roztworów o $Q = 100$ otrzymujemy z naszych doświadczeń następującą tablicę współczynników k (w tablicy mamy: $0,4343 k \cdot 10^4$)

T a b l i c a II.

Współczynniki szybkości krystalizacji sacharozy, obliczone według wzoru:

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot F (n_0 - x) = k \cdot F \cdot n_t \quad Q = 100.$$

$Sp \rightarrow$	1,114	1,164	1,222	1,298	1,449	1,514
$n_0 \rightarrow$	24,1	35,7	46,9	63,0	95,0	108,7
czas t ↓	Współczynniki $k \cdot 0,4343 \cdot 10^4$					
10 min.	190,8	203,7	193,4	186,2	204,4	(137,8)
20 "	160,3	158,8	161,2	156,8	148,2	(132,8)
40 "	117,5	121,7	119,6	116,0	112,0	102,3
60 "	102,0	103,8	111,2	94,9	93,3	85,3
120 "	70,9	70,5	67,8	64,6	65,2	60,1
180 "	55,4	61,9	49,5	57,4	55,1	53,0

Z tablicy tej widzimy przede wszystkim, że współczynnik k dla przyjętego równania podstawowego (pierwszego stopnia) nie jest wielkością stałą, lecz z biegiem krystalizacji spada; ciekawy jest fakt, że zmiana współczynnika k jest we wszystkich przypadkach jednakowa.

W poszukiwaniu innego wzoru zależności szybkości od n_t zastosowaliśmy metodę całkową podaną w dziele J. Zawadzkiego „Kinetyka reakcyj chemicznych“ (str. 47) i znaleźliśmy, że stałość współczynników k zachodzi, jeżeli zamiast poprzedniego wzoru przyjąć wzór *drugiego stopnia*:

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot F \cdot n_t^2 = k \cdot F (n_0 - x)^2$$

Ze wzoru tego mamy:

$$k = \frac{1}{F \cdot t} \left(\frac{1}{n_t} - \frac{1}{n_0} \right)$$

Ze wzoru tego obliczyliśmy tablicę następującą:

T a b l i c a III.

Spółczynniki szybkości krystalizacji sacharozy, obliczone według wzoru

$$v = \frac{dx}{dt} = k.F.(n_0 - x)^2 = k.F.n_1^2 \quad Q = 100.$$

$Sp \rightarrow$	1,114	1,164	1,222	1,298	1,449	1,514
$n_0 \rightarrow$	24,1	35,7	46,9	63,0	95,0	108,7
czas t ↓	Spółczynniki $k \cdot 10^5$					
10 min.	232	170	122	91,4	65,2	35,2
20 "	232	156	124	88,5	55,3	40,4
40 "	212	154	115	82,8	54,1	40,2
60 "	228	168	(153)	81,6	54,7	41,1
120 "	234	166	117	81,1	60,0	43,3
180 "	(235)	(233)	(156)	(152,2)	(78,4)	(69,2)
przeciętne $k \cdot 10^5$	225,6	162,8	119,5	85,1	57,9	40,0

Mamy teraz stałość k w obrębie każdego doświadczenia, natomiast k dla przypadku różnych stężeń początkowych znacznie się różni.

Łatwo jednak było zauważyć, że spółczynniki k są odwrotnie proporcjonalne do nadsycień początkowych. Jeżeli zamiast spółczynnika k wprowadzimy spółczynnik

$$K = k.n_0,$$

czyli przyjmiemy jako wzór szybkości krystalizacji:

$$\frac{dx}{dt} = K.F.\frac{n_1^2}{n_0} = K.F.\frac{(n_0 - x)^2}{n_0},$$

to znajdujemy stałą wartość K .

T a b l i c a IV.

Spółczynniki szybkości krystalizacji sacharozy, obliczone według wzoru:

$$v = \frac{dx}{dt} = K.F.\frac{(n_0 - x)^2}{n_0} = K.F.\frac{n_1^2}{n_0}$$

$Sp \rightarrow$	1,114	1,164	1,222	1,298	1,449
$n_0 \rightarrow$	24,1	35,7	46,9	63,0	95,0
$K \cdot 10^5$	548,4	581,5	560,5	536,2	549,6

Co dotyczy szybkości krystalizacji roztworów o niższych spółczynnikach czystości ($Q = 95$ lub 80), to osiągnięte przez nas dane nie dają się ułożyć ani we wzór pierwszej, ani drugiej potęgi (lepiej pasują do

wzoru drugiej potęgi). W obydwu przypadkach współczynnik k (przynajmniej w głównym okresie krystalizacji) maleje; stoi to zapewne w związku z tym faktem, że współczynnik czystości stopniowo spada, t. j. że krystalizacja zachodzi z roztworu o coraz to niższym współczynniku czystości, a więc coraz to wolniej.

Jeżeli porównamy szybkość krystalizacji roztworów o różnych współczynnikach czystości, to dojdziemy do pewnych ciekawych wniosków.

Według danych naszych obliczyliśmy czasy, potrzebne do wykrystalizowania 75% zdolnego do krystalizacji cukru, przy różnych początkowych współczynnikach przesylenia Sp ; czas, potrzebny do krystalizacji roztworów czystej sacharozy przyjęto za 1,0.

T a b l i c a V.

Czas trwania krystalizacji sacharozy w roztworach o różnych początkowych współczynnikach przesylenia (Sp) i różnych współczynnikach czystości (Q).

$Sp \rightarrow$	1,10	1,20	1,30	1,40	1,45	1,50
$Q \downarrow$	Czas potrzebny do wykrystalizowania 75% cukru:					
100	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
95	4,8	2,8	2,0	1,5	1,4	1,3
80	22,2	12,6	8,9	7,4	7,0	6,6

Przy współczynniku przesylenia 1,30 szybkość krystalizacji sacharozy z roztworu o początkowym $Q = 95$ jest ok. 2,0 razy mniejsza, a przy $Q = 80$ — ok. 9 razy mniejsza, aniżeli, z roztworu o $Q = 100$. Dla roztworów o $Sp = 1,10$ mamy stosunek czasów: 1 : 5 : 22. Spadek współczynnika czystości wywołuje znaczne obniżenie szybkości krystalizacji.

Stosunek czasów krystalizacji przy tych samych współczynnikach przesylenia dla roztworów o pierwotnej czystości 80 i 95 wynosi ok. 4,5.

Jeżeli uprzytomnimy sobie, że zawartość niecukrów na 100 s. s., czyli współczynniki nieczystości tych roztworów mają się do siebie, jak $20 : 5 = 4$, to mamy prawo dojść do przekonania, że szybkość krystalizacji nieczystych roztworów sacharozy spada proporcjonalnie do wzrostu współczynnika nieczystości (zawartości niecukrów).

S t r e s z c z e n i e.

Opracowano nową metodę oznaczania szybkości krystalizacji sacharozy, polegającą na zarażaniu przesyconego roztworu pewną ilością drobnego kryształu i na refraktometrycznym oznaczaniu stężenia roztworu międzykryształowego, bez oddzielania kryształów. Zapomocą tej metody zbadano szybkość krystalizacji (w 25°) roztworów czystej sacharozy.

rozy o różnych współczynnikach przesycenia oraz roztworów o współczynnikach czystości 95 i 80. Dla czystej sacharozy ustalono następujący wzór szybkości: $v = \frac{dx}{dt} = K \cdot F \cdot \frac{n_t^2}{n_o}$, w którym F oznacza powierzchnię krystalizacji, n_t — współczynnik „nadsycenia“ w danym momencie, n_o — początkowy współczynnik nadsycenia. Roztwory o czystości 95 krystalizują około 2 razy wolniej, a roztwory o czystości 80 około 9 razy wolniej, aniżeli roztwory czystej sacharozy.

Luty 1934.

Zakład Technologji Węglowodanów
Politechniki Warszawskiej.

R é s u m é.

Les auteurs ont élaboré une nouvelle méthode pour déterminer la vitesse de cristallisation du saccharose. Cette méthode consiste en l'inoculation d'une certaine quantité de grain fin à une solution sursaturée et dans la détermination directe de la concentration du sirop-mère à l'aide d'un réfractomètre sans séparer le sirop des cristaux de sucre. Au moyen de cette méthode on a étudié la vitesse de cristallisation du saccharose (à 25°) dans des solutions pures ayant différents coefficients de sursaturation et dans des solutions de pureté 95 et 80.

On trouva pour les solutions pures que la vitesse de cristallisation suit la formule:

$$v = \frac{dx}{dt} = K \cdot F \cdot \frac{n_t^2}{n_o}$$

(F —surface de cristallisation, n_t —excédent de saturation au moment donné, n_o — excédent de saturation initiale).

La cristallisation du saccharose dans des solutions d'une pureté 95 est près de 2 fois, dans des solutions d'une pureté 80 près de 9 fois plus lente que dans des solutions pures.

Février 1934.

Warszawa, Institut de la Technologie des Hydrates
de Carbone de l'École Polytechnique.

O kwaśnej saponinie buraczanej.

Sur la saponine acide du jus de la betterave à sucre.

(Otiżym. 18.XI. 1935.)

Substancję, o której tu będzie mowa, wykryłem w 1903 r., pracując jako chemik w cukrowni Sumsko-Stepanówka.

Mając wtedy zamiar zbadania substancyj białkowych soku buraczanego, próbowałem otrzymać je z soku dyfuzyjnego przez ogrzewanie tego soku po dodaniu pewnej ilości kwasu mineralnego. Otrzymany strął przemyty i wysuszony, ekstrahowałem w celu oczyszczenia spirytusem.

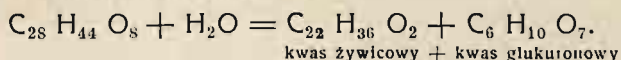
Z ekstraktu, po odparowaniu spirytusu, otrzymałem substancję, rozpuszczalną w roztworze NaOH, z którego można ją było strącić zpowrotem przez dodanie kwasu; substancja ta miała punkt topnienia ok. 200°, Sposób otrzymania i pewne barwne reakcje zbliżały tę substancję do kwasu buraczano-żywicowego, otrzymanego na parę lat przedtem z soku buraczanego przez Andrlík'a i Votočka¹⁾). Większą ilość tej substancji otrzymałem z osadów, powstających w cukrowniach podczas ogrzewania soku dyfuzyjnego w specjalnych zagrzewaczach rurkowych do 80°—85°. Surową substancję udało się rozdzielić na zasadzie różnej rozpuszczalności w eterze i t. p. na dwa składniki: 1) dobrze rozpuszczalny w eterze, benzenie i chloroformie, a nierozpuszczalny w rozcieńczonym wodnym NaOH *kwas buraczano-żywicowy*, o p. t. ok. 300° i 2) nierozpuszczalną w eterze, benzenie i chloroformie, dobrze rozpuszczalną w zimnym alkoholu etylowym oraz w roztworze NaOH „nową” substancję o p. t. ok. 212°. Obydwie substancje dawały pewne barwne reakcje, właściwe kwasom żywicowym, przy ogrzewaniu między szkiełkami zegarkowymi dawały białą „sublimat” i t. p., co zdawało się świadczyć o zachodzącym między nimi pokrewieństwie.

Główne badania, które doprowadziły do rozpoznania nowej substancji, jako związku sprzężonego z kwasu żywicowego i kwasu glukuronowego, wykonane były w 1907—1910 r. w pracowni technologii węglowodanów Petersburskiego Instytutu Technologicznego, którego byłem wtedy docentem. Wyniki ogłoszone zostały jako komunikat tymczasowy w 1911 r.²⁾.

Badania prowadzone były dalej, aż do 1915 r. i dalsze wyniki częściowo podane zostały do wiadomości publicznej na Mendelejewskim Zjeździe Chemików Rosyjskich w 1912 r.²⁾.

Całość pracy referowana była w krótkości na posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w 1921 r.⁴⁾

W wyniku tych badań przypisałem nowej substancji wzór $C_{28}H_{44}O_8$, a hydrolizę jej wyraziłem równaniem:



1. Otrzymywanie i oczyszczanie substancji.

Dobrym i łatwo dostępnym materiałem do otrzymywania kwaśnej saponiny buraczanej są osady, które tworzą się w rurkach zagrzewaczy soku dyfuzyjnego w cukrowniach. Przy czyszczeniu tych rurek otrzymuje się czarny, mazisty osad, składający się, według moich analiz⁵⁾, głównie z substancyj białkowej i z magnezowej soli kwaśnej saponiny, której zawartość w osadach tych (po odmyciu resztek soku) wynosi zwykle 20—30%.

Wysuszony osad poddaje się przedewszystkiem ogrzewaniu na łaźni wodnej przez ok. 1 godz. z ok. 5% kwasem solnym, użytym w ok. 10-krotnej ilości. Celem tej operacji jest odmycie resztek soku oraz otrzymanie nierozpuszczalnego w wodzie wolnego kwasu (saponiny) z jego soli magnezowej. Nierozpuszczony osad substancyj białkowych i kwaśnej saponiny starannie przemywa się gorącą wodą aż do zaniku kwaśnego odczynu, poczem osad suszy się, ekstrahuje parokrotnie wrzącym 95% spirytusem. Po odpędzeniu spirytusu i wysuszeniu otrzymuje się surową saponinę.

Zanieczyszczeniami są w niej: kwas żywicowy, tłuszcze i kwasy tłuszczowe, fosfatydy (lecytyna), fitosteryna i inne lipoidy, które można usunąć, gotując parokrotnie proszek surowej saponiny z mieszaniną eteru i benzenu, w tych bowiem rozczynnikach wymienione zanieczyszczenia są dobrze rozpuszczalne⁶⁾). Wśród zanieczyszczeń możliwa jest też obecność: obojętnej saponiny buraczanej i estru etylowego kwaśnej saponiny.

W pewnych przypadkach oczyszczaliśmy saponinę dodatkowo, ogrzewając ją na łaźni wodnej z wodą, zakwaszoną niewielką ilością (0,1%) kwasu solnego.

Otrzymana i oczyszczona wskazanymi metodami saponina jest prawie chemicznie czysta. Otrzymanie jej w krystalicznym stanie jest dość trudne i wymaga utrafienia na pewne warunki, które niezawsze udaje się odtworzyć. W absolutnym alkoholu saponina nawet na zimno jest bardzo silnie rozpuszczalna; roztwór, otrzymany na gorąco, po dłuższym stanie zastyga na żelatynową masę, z której niesposób jest oddzielić saponinę. Ze słabszego alkoholu (np. 50—60%) saponina „wykryształizo-

*) Dobre rezultaty daje też uprzednie, przed ogrzewaniem z roztworem kwasu, wygotowywanie osadów z zagrzewaczy z 95% spirytusem, ewentualnie jeszcze z eterem i benzenem.

wuje" się w postaci „napęczniałej"; z jeszcze słabszego (np. 30—40%) zastęga w postaci kłajstru (gelu).

Po dodaniu wody do roztworu w alkoholu lub acetonie wypada objętościowy, gelowaty osad, nie nadający się również do oddzielenia.

Znośną krystalizację otrzymuje się dopiero, jeżeli do rozpuszczania na gorąco użyć 90% C_2H_5OH , licząc na 100 cm^3 ok. 20 g substancji, i przesącz, zabezpieczony od szybkiego stygnięcia, pozostawić na 24 — 48 godz.

Otrzymane, drobno-krystaliczne preparaty dobrze jest raz jeszcze poddać oczyszczeniu eterem w celu usunięcia niewielkiej ilości estru, jaki tworzy się przy długotrwałem działaniu C_2H_5OH na kwaśną saponinę.

2. Fizyczne własności kwaśnej saponiny.

Zachowanie się względem rozpuszczalników. W zachowaniu się tem uwydatnia się dwulicowy charakter saponiny, jako substancji, której jedna połowa, kwas żywiczny, jest typowym lipidem, nierozpuszczalnym w wodzie, a dobrze rozpuszczalnym we właściwych lipidom (np. tłuszczom) rozpuszczalnikach, jak to: w benzenie, chloroformie, eterze — druga zaś połowa, kwas glukuronowy, posiada właściwości cukrów — nie rozpuszcza się w benzenie, eterze i t. p., dobrze natomiast rozpuszcza się w wodzie. Kwaśna saponina nie rozpuszcza się, w zwykłym znaczeniu tego słowa, w czystej wodzie. Jeżeli jednak zupełnie czystą saponinę w postaci subtelnego proszku rozcierać przez czas pewien z ciepłą (30—40°) wodą, to można otrzymać mleczną zawiesinę lub emulsję saponiny w wodzie, przechodzącą przez filtr. Dodanie do takiej emulsji elektrolitów, np. HCl, powoduje koagulację. Jeszcze łatwiej otrzymać taką koloidalną emulsję, jeżeli do wody dodać bardzo nieznaczny ilość NaOH. Nie rozpuszcza się również saponina, w zwykłym znaczeniu tego słowa, w węglowodorach, np. w zimnym benzenie, toluenie i t. p. Jeżeli jednak ogrzewać ją przez czas pewien z wysokowrzącymi węglowodorami lub pewnymi ich pochodnymi, np. z nitrobenzenem, to część saponiny przechodzi do roztworu, z którego po dłuższem staniu wydziela się w postaci gelu. Mamy tu więc, podobnie jak w przypadku użycia wody, do czynienia z koloidalnymi roztworami. Koloidalny charakter kwaśnej saponiny uwiadcza się także w pęcznieniu, jakiemu ulega ona w zetknięciu z wodą (ciepłą) i z węglowodorami.

Najlepiej rozpuszcza się saponina w organicznych rozpuszczalnikach, zajmujących pośrednie miejsce między wodą a węglowodorami, w rozpuszczalnikach, dobrze rozpuszczalnych w wodzie, jako to: w etylowym i metylowym alkoholu (najlepiej), w acetonie, w lodowatym kwasie octowym, słabiej w bezwodniku octowym, w fenolu. W eterze i chloroformie prawie nie rozpuszcza się.

W rozcieńczonych NaOH, NH_3 i t. p. saponina przechodzi do roztworu jako sól; przez zakwaszenie np. HCl strąca się jako bezposta-

ciowy osad. Dobrze się rozpuszcza w ogrzanych: pirydynie, anilinie, chinolinie i innych zasadach organicznych.

Saponina, strącona z roztworu, np. kwasem z roztworu w NaOH, daje bezpostaciowy osad, który pochłania z roztworu pewne jego składniki, np. jod (barwiąc się przytem na brunatno-czerwony kolor), barwniki, szczególniejsze zasadowe i barwne ciała, co utrudnia otrzymanie zupełnie czystych, bezbarwnych preparatów.

Ogrzewana w rurce saponina w temperaturze powyżej 200° topi się i jednocześnie rozkłada, z wydzieleniem gazów, szybko ogrzewana w kapilarze daje *punkt topnienia* dla najczystszych preparatów 216—218°. Szybko zaś ogrzana bez dostępu powietrza, np. między szkiełkami zegarkowymi, daje sublimującą, białą, krystaliczną substancję, podobnie jak kwas żywicowy Andrlika, ale pozostawia przytem smolistą resztę. Pali się silnie kopcącym płomieniem, wydzielającym charakterystyczny, aromatyczny zapach, podobnie jak kwas żywicowy. *Skręcalność właściwą* oznaczaliśmy z roztworu w absolutnym alkoholu. Dla najczystszych (krystalicznych) preparatów znaleźliśmy:

$$[\alpha]_D^{20} = + 24^{\circ},7 - 24^{\circ},9 \text{ dla } c = 5-10 \text{ g/100 cm}^3.$$

Mniej czyste preparaty dają wyższe $[\alpha]_D$, dochodzące do 27° — 30°, zapewne z powodu obecności kwasu żywicowego. *Ciężar cząsteczkowy*. oznaczaliśmy bądź metodą krioskopową, z roztworów w bezwodnym kwasie octowym, fenolu, naftalenie, nitrobenzenie, bądź metodą ebulioskopową, z absolutnego alkoholu etylowego i acetonu. Roztwory w C₂H₅OH i w acetonie dały wysokie ciężary cząsteczkowe, ok. 1000 do 2000; roztwory w naftalenie i nitrobenzenie nie dały uchwytne go obniżenia punktu zamarzania, były to więc roztwory koloidalne. Roztwory w fenolu dały $M = \text{ok. } 500$, a więc zgodny z najprostszym przyjętym wzorem C₂₂H₄₄O₈. Roztwory w bezwodnym kwasie octowym, które dla kwasu żywicowego C₂₂H₃₆O₂ dały normalne $M = \text{ok. } 350$, dla saponiny dały ciężar cząsteczkowy znacznie poniżej normalnego, mianowicie ok. 300.

3. Chemiczne własności saponiny.

Reakcje jakościowe. Kwaśna saponina daje cały szereg barwnych reakcyj, z których pewne przypisać należy kwasowi żywicowemu, inne—kwasowi glukuronowemu. Do pierwszych należy zaliczyć np. następującą: do roztworu saponiny w bezwodniku octowym dodaje się ostrożnie stężonego kwasu siarkowego tak, ażeby otrzymać dwie warstwy: przy ostrożnem ich mieszaniu w miejscu zetknięcia się warstw ukazuje się barwny pierścień, początkowo różowy, następnie coraz to bardziej karminowy, później szybko zmieniające się barwy: fioletowa, niebieska, zielona. Reakcje na kwas glukuronowy lepiej się dają wykonać po uprzedniej hydrolizie, np. po gotowaniu roztworu w alkoholu lub kwasie octowym z do-

daniem stężonego kwasu solnego lub H_2SO_4 . Zresztą, najważniejszą z tych reakcji, znaną dziś powszechnie reakcję Tollensa z naftorezorcyną (intensywne błękitno-fioletowe zabarwienie warstwy eterowej, charakterystyczne dla kwasów heksuronowych), można wykonać bezpośrednio z saponiną. Roztwór, otrzymany przez hydrolizę np. w kwasie octowym, silnie redukuje płyn Fehlinga i daje prócz reakcji z naftorezorcyną znane reakcje pentozowe: z floroglucyną i orcyną. Gdy wykonywać hydrolizę w roztworze alkoholowym z 10% H_2SO_4 , otrzymuje się łatwy do rozpuszczania kwas żywicowy i przesącz, dający reakcję kwasu glukuronowego, jednak nie redukujący płynu Fehlinga (powstaje etyloglukuronid).

Spalanie organiczne najczystszych preparatów, wysuszonych w 100°, wielokrotnie powtórzone, dało,

$$\text{C} = 66,09; 66,12; 66,00$$

$$\text{H} = 8,58; 8,60; 8,65$$

co dobrze zgadza się z wzorem $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_8$.

Krystaliczne preparaty, wysuszone na powietrzu, traciły po suszeniu w 100°—6,7%, co prowadziłoby do prawdopodobnego wzoru $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Warto zauważyć, że saponina, podobnie jak kwas żywicowy, należy do substancji, trudno poddających się spalaniu.

Saponina, o której tu cały czas mówimy, jest kwasem. Mianowanie w alkoholowym roztworze wobec fenoloftaleiny daje 32 cm³ 0,1 n KOH na 1 g substancji. Wzór $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_8$ w założeniu, że substancja zawiera jedną kwasową grupę — COOH (kw. glukuronowego), wymagałby 19,7 cm³ 0,1 n KOH. Świadczy to, zdaniem naszym, o tem, że kwas żywicowy Andriika o wzorze $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_2$ zawiera nie karboksylową grupę — COOH, lecz dwie grupy OH, z których jedna (alkoholowa) ulega sprzęgnięciu z kwasem glukuronowym, druga (fenolowa) — pozostaje wolna i ulega mianowaniu, z powodu jednak wielkiej słabości tej kwasowej (fenolowej) grupy zużywa (wobec fenoloftaleiny) tylko ok. 12,5 cm³ zamiast 19,7 cm³. Przypuszczenie to zgadza się z wynikiem mianowania kwasu żywicowego.

Sole sodowa, potasowa i amonowa saponiny są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Roztwory ich posiadają napięcie powierzchniowe znacznie niższe od wody i wstrząsane silnie się pienią. Sole wapniowe, barowe i metali ciężkich, otrzymane przez podwójną wymianę z soli sodowej, są w wodzie prawie nierozpuszczalne i strącają się w postaci bezpostaciowych osadów lub gelów. Można też otrzymać sole z zasadami organicznymi, np. z pirydyną, aniliną, z alkaloidami.

Hydroliza kwaśnej saponiny. Hydroliza saponiny zapomocą wodnego roztworu mineralnych kwasów zachodzi dość opornie, głównie zapewne z powodu nierozpuszczalności w wodzie. Np. kilkugodzinne gotowanie z 10% H_2SO_4 daje zaledwie ok. 4—5% cukrów redukujących; nieco

lepszy skutek otrzymuje się, jeżeli saponinę strącić, np. z roztworu w NaOH lub w spirytusie, w postaci silnie rozproszonej. Większą szybkość hydrolizy osiąga się dopiero przez gotowanie saponiny pod ciśnieniem, np. z 1% H_2SO_4 w $130^\circ - 135^\circ$ w przeciągu 2 — 3 godz. Ponieważ kwas glukuronowy jest substancją, względnie łatwo ulegającą rozkładowi pod wpływem ogrzewania w wysokiej temperaturze w kwaśnym roztworze, lepiej jest zamiast gotować jednym ciągiem 3 — 4 godziny, po upływie 1 godz. przerwać gotowanie, odcedzić roztwór, a pozostałość zalać świeżą porcją kwasu, powtórnie ogrzewać 1—1½ godz., odcedzić i powtórzyć to samo raz jeszcze. Przez taką hydrolizę kwasową pod ciśnieniem otrzymuje się jako pozostałą część nierozpuszczalną dość czysty kwas buraczano-żywicowy w ilości 60 — 65%, który po wysuszeniu wyekstrahowany eterem uzyskuje się w czystej krystalicznej postaci. Łatwo go było po wysuszeniu w 100° zidentyfikować: z punktu topnienia, ok. 300° , ze skręcalności właściwej $[\alpha]_D^{20} = +78^\circ,5$, z analizy elementarnej i z charakterystycznych barwnych reakcyj.

Z przesączu, zagęszczonego (pod próżnią) po uprzednim usunięciu H_2SO_4 zapomocą $\text{Ba}(\text{OH})_2$ i zarażonego pyłkiem gotowego laktonu kwasu glukuronowego, po paru dniach stania w eksykatorze, wykrystalizowała się znaczna ilość glukuronu, t. j. laktonu kwasu glukuronowego. Glukuron został zidentyfikowany przede wszystkim z niezwykle charakterystycznej, pod mikroskopem, postaci kryształów, z silnej zdolności do redukcji płynu Fehlinga i z charakterystycznych reakcyj barwnych z naftorezorcyną, floroglucyną i t. p. Po przekrystalizowaniu z wody otrzymano zupełnie czysty glukuron o p. t. $175 - 176^\circ$ i skręcalności $[\alpha]_D^{20} = +19^\circ,1$; przy spalaniu otrzymano $\text{C} = 40,8\%$, $\text{H} = 4,6\%$, zgodnie z wzorem $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Utlenianie kwasem azotowym dało kwas cukrowy. Wydajność czystego glukuronu wynosiła zaledwie 7—9%; z mianowania zaś uzyskanego roztworu płynem Fehlinga wyliczono ok. 15—18%. O wiele łatwiej hydroliza zachodzi, jeżeli zamiast w środowisku wodnym prowadzić ją w roztworze saponiny w alkoholu etylowym lub kwasie octowym.

1- 2-godzinne gotowanie pod chłodnicą zwrotną 10 g saponiny z 100 cm³ 90% alkoholu, do którego dodano 5—10 g H_2SO_4 , wystarcza, ażeby hydrolizę doprowadzić do końca. Z ochłodzonego roztworu po 10 — 12 godz. wykrystalizowuje się znaczna ilość kwasu żywicznego, a przesącz daje charakterystyczne reakcje z naftorezorcyną i t. d., jednakże nie redukuje płynu Fehlinga, gdyż grupa aldehydowa ulega etylowaniu.

Również łatwo zachodzi hydroliza w roztworze kwasu octowego około 90%-go, zawierającego przytem nieznaczną ilość stężonego H_2SO_4 lub kwasu solnego; 15—20 min. ogrzewanie w $70 - 80^\circ$ wystarcza, ażeby doprowadzić hydrolizę do końca. Po czterokrotnym rozcieńczeniu wodą odfiltrowuje się po pewnym czasie nierozpuszczalny, krystaliczny osad,