

O budowie skrobi.

Przez

Wiktora Syniewskiego.

Wniesiono na posiedzeniu Wydziału mat.-przyr. d. 1. maja 1899;
ref. czł. S. Niementowski.

WSTĘP.

Za dalekoby mnie to zaprowadziło, gdybym chciał tu przedstawiać historyczny rozwój poglądów na chemiczne własności skrobi, na wyprawdane z nich teorie o istocie tego ciała i o budowie jego drobiny. Musiałbym podać tu w streszczeniu liczny szereg rozpraw, częstokroć bez donioślejszego znaczenia dla omawianej kwestyi, gdyż teorie te i zapatrywania zostały dawno zarzucone. Nie mogę jednak pominąć milczeniem panujących dziś hipotez o budowie i rozkładzie drobiny skrobi, gdyż należy uwzględnić zapatrywania te jako do pewnego stopnia uzasadnione.

Co do składu ziarn skrobi godzą się obecnie wszyscy na jedno zapatrywanie, według którego ziarno skrobi składa się z dwóch ciał izomerycznych składu empirycznego $C_6H_{10}O_5$, z tak zwanej amylo-cellulozy i granulozy, będącej głównym składnikiem ziarna. W najnowszym czasie została ta teoria zmodyfikowana przez Artura Meyera¹⁾. Według A. Meyera składa się ziarno skrobi głównie z jednolitego ciała, które on nazwał amylozą i z niewielkich ilości ciała, zwanego amylodekstryną.

¹⁾ A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner. Jena bei G. Fischer, 1895.

Amyloza znajduje się, zdaniem jego, w ziarnach skrobi w dwóch fizycznie różnych odmianach, w jednej, krystalizującej się w bezwodne kryształy, tylko z trudnością rozpuszczające wodę. Odmianę tę nazwał Meyer α -amylozą. Druga odmiana amylozy przedstawia kryształy, zawierające i łatwo rozpuszczające wodę. Tę odmianę nazywa Meyer β -amylozą. α -Amyloza nie rozpywa się w wodzie, mającej 100°, β -amyloza zachowuje się wręcz przeciwnie. Należy tu nadmienić, że Meyer nie uważa rozpuszczonej w wodzie β -amylozy za roztwór amylozy w wodzie, lecz za roztwór wody w amylozie, który to roztwór w nadmiarze wody jest zawieszony w postaci mikroskopowo małych kropli. Według Meyera amyloza staje się w wodzie zupełnie rozpuszczalna dopiero w 138°.

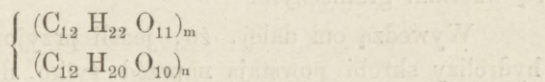
Wszelkie prace, które miały na celu zbadanie istoty skrobi, odnoszą się właściwie do granulozy, względnie do β -amylozy Meyera, tworzącej według dotychczasowych badań główny składnik ziarn skrobi.

W celu wyjaśnienia kwestyi składu chemicznego tego ciała, zwrócono przede wszystkim uwagę na proces hydrolizy diastatycznej, a z wyników odpowiednich badań wnioskowano o składzie.

Żadna jednak z tak powstałych teoryj nie zwyciężyła, gdyż każda z nich miała lub ma swoje słabe strony.

Jedną z nowszych teoryj, mającą wielu zwolenników, jest teoria Browna i Morrisa ¹⁾. Według tej teoryi drobina rozpuszczalnej skrobi, a więc niewątpliwie β -amylozy Meyera składa się z 5 grup $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$. Grupy te, nazwane przez Browna i Morrisa grupami amylinowymi są tak z sobą połączone, że cztery z nich są ugrupowane około piątej, tworzącej rdzeń.

Podczas hydrolizy tej drobinicy za pomocą diastazy, zostają według Browna i Morrisa pojedyncze grupy $C_{12}H_{20}O_{10}$ wielkiej grupy amylinowej zamienione na maltozę, jednakże tak, że w pierwszym stadium pozostają one jeszcze w związku z pozostałymi, niezhydrolizowanymi grupami $C_{12}H_{20}O_{10}$. Te, przez częściową hydrolizę mniej lub więcej zmienione grupy amylinowe nazywają Brown i Morris amyloinami i przypisują im ogólny wzór



w którym $m+n \leq 20$, stosownie do tego, czy amyloin powstał w wcześniejszym, czy w późniejszym stadium procesu scukrzenia. Zatem Brown

¹⁾ Moritz u. Morris. Handb. d. Brauwissenschaft. Berlin, bei Paul Parey 1893.

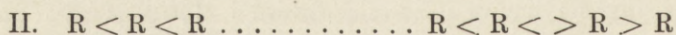
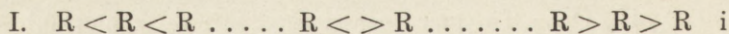
i Morris przypuszczają istnienie amyloinów różnych typów z rozmaicie wielkimi drobinami.

Z pięciu grup amylinowych, z których składa się drobina rozpuszczalnej skrobi, tylko cztery dają amyloiny i te zamieniają się podczas dalszego scukrzania się na maltozę, piąta zaś grupa amylinowa, tworząca rdzeń, pozostaje nietknięta i daje dekstrynę, pozostającą w procesie scukrzania, a posiadającą wielkość drobinową $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$; dekstryna ta według Browna i Morrisa nie redukuje płynu Fehlinga.

Późniejszą jest teoria Scheiblera i Mittelmeiera ¹⁾ o budowie rozpuszczalnej części ziarnka skrobi. W celu jaśniejszego przedstawienia swej teorii wprowadzili ci uczeni nowy i oryginalny, jakkolwiek pierwotny sposób znakowania. Na oznaczenie pojedynczych grup C_6 w drobinie skrobi, z których, jak wiadomo, podczas zupełnej hydrolizy za pomocą kwasu powstają drobinny glukozy, wprowadzili oni znak $R <$, względnie $> R$, przyczem znak $<$ ma wyrażać, że odpowiednia grupa glukozy posiada wolną grupę karbonilową. Z zachowania się skrobi wobec rozmaitych odczynników wnoszą Scheibler i Mittelmeier, że skrobia jest polisaccharydem, złożonym z bardzo wielu grup glukozy, że nie zawiera ona wolnej grupy karbonilowej i że w jej drobinie muszą dwie grupy karbonilowe być połączone w ten sposób, jak w sacharozie; ten sposób związania dwu grup karbonilowych nazwali oni wiązaniem dwukarbonilowem dla odróżnienia od wiązania zwykłego monokarbonilowego. Wiązanie dwukarbonilowe oznaczają oni znakiem $< >$.

Skoro dotychczas nie zauważono jeszcze nigdy cukru z dwiema wolnymi grupami karbonilowymi $\succ R \prec$ jako produktu hydrolizy, wnoszą z tego Scheibler i Mittelmeier, że drobina wyższego węglowodanu nigdy nie zawiera więcej nad jedno wiązanie dwukarbonilowe.

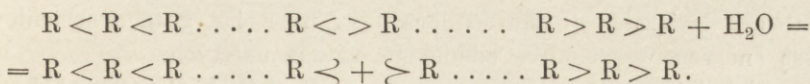
Na podstawie powyższych zapatrywań przypisują ci badacze drobinie skrobi wzory, z których



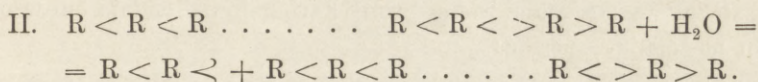
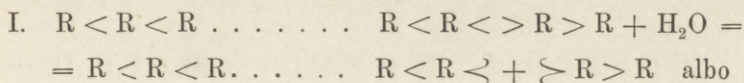
są wzorami granicznymi.

Wywodzą oni dalej, że, jeżeli przyjmujemy hipotezę, że podczas hydrolizy skrobi powstają naprzód tylko dekstryny, a z tych dopiero tworzy się cukier, można pierwszą fazę hydrolizy prawdopodobnie wyrazić za pomocą następującego równania:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, p. 3060.



Powstające przytem dekstryny musiałyby mieć charakter aldehydów. Jeżeli się jednak przyjmie hipotezę, że dekstryny i cukier powstają w czasie hydrolizy równocześnie, możnaby pierwszą fazę hydrolytycznego procesu wyrazić następującymi wzorami:



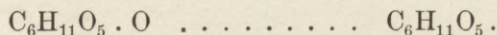
W pierwszym przypadku powstałaby maltoza i dekstryna charakteru aldehydowego, w drugim zaś maltoza i dekstryna bez wolnej grupy karbonylowej.

Scheibler i Mittelmeier badali dekstrynę handlową pod względem jej zachowania się chemicznego i stwierdzili, że badaną przez nich dekstryna posiadała charakter aldehydu.

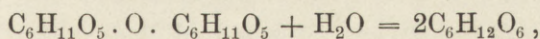
W późniejszej rozprawie ¹⁾ wyluszczyli ci badacze dokładniej swoją teorię budowy skrobi. I tu wyprowadzają ją oni z tego założenia, że pomiędzy niższymi, lepiej znanymi cukrami, jak saccharozą, maltozą, melitriozą i wyższymi, pomiędzy nimi skrobią i dekstrynami niema zasadniczej różnicy i że wyższe różnią się od niższych tylko różną liczbą grup glukozy, głównie jednak mają tę samą budowę i okazują takie same zachowanie się.

W rozprawie tej zmodyfikowali oni swój sposób znakowania.

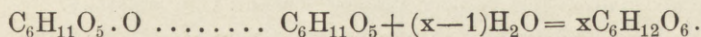
Podobnie jak wzór saccharozy może być pisany $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$, oznaczają Scheibler i Mittelmeier skrobię wzorem:



Tak, jak tworzenie się glukozy w czasie hydrolizy saccharozy pod działaniem kwasów można wyrazić wzorem



tak samo, sądzą ci badacze, można hydrolizę skrobi przedstawić za pomocą podobnego wzoru, a mianowicie:



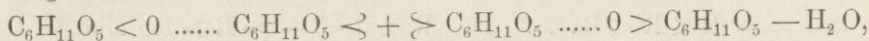
Używając znaku $< O$ na oznaczenie wiązania jednokarbonilowego,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, p. 2930.

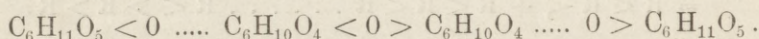
$< O >$ na wiązanie dwukarbonilowe i \lessdot na wolną grupę karbonilową piszą oni swe wzory nieco odmiennie od dawniejszych,

Tak jak wzór saccharozy może być pisany $C_6H_{11}O_5 < O > C_6H_{11}O_5$, a maltozy $C_6H_{11}O_5 < O . C_6H_{11}O_5 \lessdot$, tak samo można napisać wzór skrobi $C_6H_{11}O_5 < O \dots \dots \dots > C_6H_{11}O_5$.

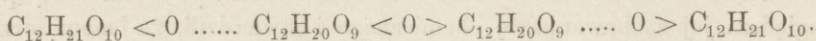
Ponieważ, według Scheiblera i Mittelmeiera, skrobię należy sobie wyobrazić jako powstałą z najwyższych dwóch dekstryn według wzoru



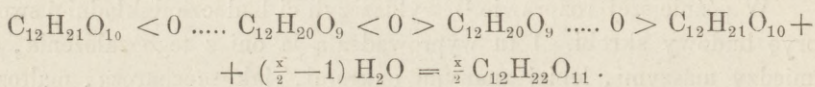
a dekstryny te posiadają wolne grupy karbonilowe, nadają oni wzorowi skrobi następującą postać:



Wskutek uwzględnienia tej okoliczności, że przez hydrolizę diastatyczną zostaje skrobia rozłożona tylko do biozy, nadają Scheibler i Mittelmeier wzorowi skrobi ostatecznie następującą postać:



Proces zaś diastatycznej hydrolizy wyrażają następującem równaniem:



Według tych uczonych, przebieg procesu hydrolitycznego, wywołanego przez kwasy lub diastazę, jest zależny w swych fazach od rozmaitości wiązań. W miejscu najsłabszego wiązania następuje pierwsze rozszczepienie; utworzone dwie dekstryny zostają w najsłabszym miejscu dalej rozszczepiane na dwie niższe dekstryny i tak postępuje proces dalej, przez działanie kwasów do glukozy, a diastazy do biozy, której grupy glukozowe tak silnie są ze sobą połączone, że ich diastaza nie może rozerwać.

Najbardziej rozpowszechnioną teorią o istocie skrobi jest teoria C. J. Lintnera i Dülla ¹⁾. Ci uczeni wyobrażają sobie skrobię naturalną jako utwór wyższego rzędu, który składa się z większej ilości kompleksów, mających wielkie drobiny. Za najprostszy taki kompleks uważa Lintner swoją amylodekstrynę, powstającą ze skrobi przez stosowne działanie na nią wody w temperaturze, odpowiadającej ciśnieniu 2.5 do 5 atmosfer, rozwodnionego kwasu albo diastazy.

Tej amylodekstrynie (niewątpliwie dawniejszej granulozie i późniejszej β -amylozie A. Meyera) przypisują Lintner i Dülla na pod-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, p. 2533.

stawie oznaczeń kryoskopowych wzór drobinowy $(C_{12}H_{20}O_{10})_{54}$. O sposobie połączenia pojedynczych grup $C_{12}H_{20}O_{10}$ w tej wielkiej drobinie nie mówią ci autorowie nic.

Przebieg procesu diastatycznego wyobrażają oni sobie w ten sposób, że pod wpływem diastazy rozpada się drobina powyższej amylodekstryny naprzód na trzy drobinę erythrodekstryny składu $(C_{12}H_{20}O_{10})_{18} + H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_{17} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$, z której każda dalej się rozpada na trzy drobinę achroodekstryny składu $(C_{12}H_{20}O_{10})_6 + H_2O = (C_{12}H_{20}O_{10})_5 \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$. Każda z tych drobin achroodekstryny daje dalej sześć drobin izomaltozy $C_{12}H_{22}O_{11}$, która potem doznaje stereochemicznej przemiany na maltozę.

Później znaleźli Lintner i Düll¹⁾ pomiędzy produktami diastatycznego rozkładu skrobi jeszcze jedną achroodekstrynę, której ciężar drobinowy oznaczyli oni na 820, podczas gdy pierwsza achroodekstryna ma ciężar drobinowy 1962.

Późniejsze prace rozmaitych uczonych obejmują tylko części tematu co do istoty skrobi o tyle, że zajmują się tylko pojedynczymi produktami diastatycznej hydrolizy tego ciała. O tych pracach będę jeszcze później miał sposobność wspomnieć.

Kiedym się przed kilku laty odważył na podjęcie pracy nad rozwikłaniem kwestyi budowy skrobi, byłem zupełnie świadom trudności, jakie na tem polu spotkać mogę. Po przejrzeniu literatury było mi jasnym, że rozpatrując kwestyę budowy skrobi, należy właściwie dwie rzeczy dokładnie rozróżniać, mianowicie kwestyę składu ziarn skrobi i kwestyę istoty tych składników, z których ziarna są złożone. Oprócz tego doszedłem do przekonania, że należy zająć się jednym tylko gatunkiem skrobi, gdyż wiele oznak przemawia za tem, że nie wszystkie gatunki tego ciała są zupełnie identyczne, jakkolwiek są do siebie bardzo podobne i pokrewne.

Badałem wyłącznie skrobię kartofli i o niej tylko jest mowa w mojej pracy.

I. Badania nad składem ziarn skrobi.

Amylocelluloza i granuloza oraz Meyera α i β amyloza.

Jeżeli do wody wrzącej wrzucimy skrobię, powstaje, jak wiadomo, w pierwszej chwili nieco mętna galareta, która niebawem staje się prawie szklisto przezroczystą, aby następnie ponownie zmętnieć. Galareta ta staje się po oziębieniu stalsza i jeszcze mniej prześwieca-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, p. 1522.

Rozprawy Wydz. mat.-przpr. T. XXXIX.

jąca. Jeżeli do takiego zimnego, z 5 — 6 gr. skrobi i 100 cc. wody sporządzonego klajstru dodamy wyciągu słodowego, to po kilku minutach rozpuszcza się większa część tego klajstru, dając przezroczysty płyn, a mała ilość kłaczkowatego ciała pozostaje nierozpuszczona. To kłaczkowate ciało można zebrać na sączku i przez przemycie wodą oczyścić.

W ten sposób otrzymali Brown i Heron ¹⁾ amylocellulozę w ilości 2—5·5% użytej skrobi. W ten sam sposób otrzymał A. Meyer ciało identyczne.

Już Brown i Heron zauważyli, że z klajstru, zawierającego tylko 1 — 1·5% skrobi, nie daje się amylocelluloza wydzielić, a Meyer ²⁾ stwierdził później, że stosownie do przestrzeganych warunków można ze skrobi otrzymać bardzo rozmaite ilości tej „amylocellulozy“, mianowicie 0·7, 2·4, 3·6, a nawet 13%. Stwierdził on nawet, że gdy do klajstru, sporządzonego z 5 gr. skrobi i 100 cc. wody, a ogrzewanego przez 3 godziny na parowej kąpieli, dodać zaraz po ochłodzeniu do 15° wyciągu słodowego, otrzymuje się 2·3% amylocellulozy, gdy się klajster ten jednak wprzód zamrozi i dopiero potem po ogrzaniu do 20° doda wyciągu słodowego, otrzymuje się 30% tego ciała.

Z tego powodu, jak też z wyglądu tej amylocellulozy pod mikroskopem wnosił Meyer, że ciało to jest nieczem innym, jak roztworem wody w β -amylozie, która początkowo w postaci kropelek zawieszonych w wodzie wypełniała płyn cały, z czasem jednak zbiła się w większe bryłki i tak zrodziła domysł o istnieniu amylocellulozy.

Jeżeli się amylozę tę kilkakrotnie zagotuje z wodą i działa na nią wyciągiem słodowym, rozpuszcza się jej większa część, a pozostaje mała reszta, nierozpuszczalna część amylocellulozy, którą Meyer nazwał α -amylozą. Meyer podaje, że ze skrobi kartoflanej otrzymanie tego ciała jest niepewne.

Już podczas czytania literatury wydał mi się dziwnym ten fakt, że z jednej i tej samej skrobi stosownie do koncentracji klajstru, a nawet z klajstru jednakowej koncentracji tylko wobec różnych warunków można otrzymać tak różne ilości amylocellulozy. Podejrywałem wskutek tego, że t. zw. amylocelluloza powstaje dopiero później z początkowo rozpuszczonej lub napęczniałej części ziarn skrobi; byłoby wtedy zupełnie naturalne, że w różnych warunkach powstania tej „cellulozy“ powstają różne jej ilości. Doświadczenie potwierdziło mój domysł.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 199, p. 165.

²⁾ l. c. p. 5.

Jeżeli klajster skrobiowy, więcej niż 5 procentowy, będziemy gotować w autoklawie pod ciśnieniem 3—4 atmosfer przez trzy godziny, powstaje, jak wiadomo, przezroczysty roztwór, który można badać polarymetrycznie, który zatem jest roztworem rzeczywistym. Jeżeli następnie pozostawimy ten roztwór przez pewien czas w spokoju w chłodnym miejscu, to on mętnieje i wydziela osad, a w końcu cała masa galaretowacieje.

Stosownie do warunków wydziela się osad prędzej albo później. Bardzo skoncentrowane roztwory wydzielają osad zaraz po ostudzeniu, około 5 procentowe po kilku dniach, a zawierające mniej aniżeli 5 procent skrobi dopiero po tygodniach, w zwykłej temperaturze pokojowej 16 — 18°. W niższych temperaturach wydziela się osad prędzej, a w 0° w kilka minut. Tak wydzielony ziarnisto kłaczkowaty osad można przez dekantację, a w końcu przez przemycie wodą na sączku zupełnie oczyścić od substancji rozpuszczonej. A. Meyer sądzi, że to wydzielone ciało jest β -amylozą, która była przedtem rozpuszczona w wodzie i w czasie obniżenia temperatury wydzieliła się w postaci kropelek β -amylozowego roztworu wody. Prostą analizą elementarną można jednak stwierdzić, że ciało, które było poprzednio rozpuszczone, różni się od wydzielonego.

Jeżeli osad, który w końcu zestalił się na galaretowatą masę, traktować będziemy wyciągiem słodowym, znika szybko własność zabarwiania się na kolor niebieski z roztworem jodu w jodku potasowym, a pozostałe nierozpuszczalne ciało ma wygląd opisywanej przez wielu autorów amylocellulozy. Jeżeli wydzieloną galaretowatą masę przemijemy, a potem zagotujemy, rozpuści się ona znowu całkowicie. Jeżeli jednak to zagotowanie i ochładzanie powtórzymy wielokrotnie, nie rozpuści się wszystko tak jak na początku, lecz pozostanie kłaczkowate ciało nierozpuszczalne pomimo długiego działania wyciągu słodowego; ciało to ma te same cechy, co α -amyloza Meyera.

Z roztworu więc, który według Meyera zawierał tylko β -amylozę, otrzymuje się przez odpowiednie doświadczenie początkowo wyłącznie tylko „amylocellulozę“, którą otrzymali Brown i Heron i inni chemicy, a w razie dłuższego gotowania tego ciała z wodą pod zwykłym ciśnieniem także α -amylozę Meyera. Amylocelluloza i α -amyloza powstają więc z początkowo rozpuszczonej substancji ziarn skrobi dopiero później.

Proste to doświadczenie, które udowadnia, że z rozpuszczalnego, z ziarn skrobi powstałego ciała, otrzymuje się bądź amylocellulozę, bądź α -amylozę, każe przypuszczać, że także ze zwykłego klajstru otrzymana amylocelluloza i α -amyloza są produktami drugorzędnymi, które po-

wstały dopiero później, z początkowo jednolitej, napęczniałej masy, a mianowicie przez utratę wody; eo też stwierdzają analizy.

Mamy jeszcze jeden dowód na to, że substancja ziarn skrobi jest jednolita, i że nie zawiera ani amylocellulozy, ani też α -amylozy; dowód ten jest znany od dawna, przynajmniej w technice. Na α -amylozę wyciąg słodowy nie działa, można przeto przypuszczać, że jeżeli α -amyloza znajduje się w ziarnach skrobi już od początku, powinna podczas seukrzania kłajstru ze skrobi pozostać nienaruszona. Można jednak proces seukrzania tak prowadzić, że przytem oprócz niewielkiej ilości błon komórkowych z kartofla, które zawsze są przymieszane do skrobi, nie pozostanie nic nierozpuszczonego. Jeżeli mianowicie dodamy wyciągu słodowego do skrobi, rozrobionej z wodą i tę mieszaninę wlejemy do tak wysoko ogrzanej wody, aby temperatura po zmieszaniu tych płynów wynosiła 65—70°, nie będą istniały warunki, potrzebne do powstania amylocellulozy lub α -amylozy; każde ziarnko skrobi jest otoczone roztworem diastazy tak, że w czasie pęcznienia z wodą zostaje natychmiast przez diastazę rozpuszczone, zanim się może utworzyć amylocelluloza lub α -amyloza.

Dotychczas więc nic za tem nie przemawia, że ziarnko skrobi składa się z dwóch ciał, przeciwnie okoliczność ta, że w 138°, a więc w temperaturze nie sprzyjającej tworzeniu się produktów drugorzędnych, ziarna zupełnie jednolicie w wodzie się rozpuszczają, każe przyjmować za pewnik, że ziarna skrobi składają się z jednej jednolitej substancji.

Jak analizy elementarne rozmaitych, z nierozpuszczalnej skrobi przez działanie wody otrzymanych, z jodem na niebiesko się barwiących produktów okazują, nie posiada żaden z tych produktów składu $C_6H_{10}O_5$; są one wszystkie hydrolitycznymi produktami właściwej substancji ziarn skrobi, która tylko sama ma skład empiryczny $C_6H_{10}O_5$, stwierdzony przez wielu autorów.

Działaniem wody w rozmaitych temperaturach i przez niektóre inne odczynniki można z tej jednolitej substancji ziarn skrobi otrzymać produkty hydrolityczne właściwej skrobi. Produkty te nie redukują płynu Fehlinga, chociaż, jak wiadomo, podczas wszelkich procesów hydrolitycznych w grupie węglowodanów występuje zawsze ciało, redukujące płyn Fehlinga. Powstawanie redukujących ciał tłumaczymy sobie tem, że składniki drobiny wody wywołują hydrolizę w tem miejscu drobinny złożonego węglowodanu, w którym związane są ze sobą dwie grupy karbonilowe, albo też jedna grupa karbonilowa z grupą karbinolową. Uwzględniając terminologię wiązań Scheiblera i Mittelmeiera ¹⁾, można

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, p. 3060.

takie hydrolizy nazwać hydrolizami karbonilowemi, a w szczególności jedno- i dwukarbonilowemi.

Jeżeli podczas hydrolizy powstają ciała, nie redukujące płynu Fehlinga, nie mogą one zawierać wolnych grup karbonilowych, a hydroliza, w czasie której one powstały, nie może być hydrolizą karbonilową. Wtedy tylko to przypuszczenie będzie możliwe, że składniki drobiny wody wywołują rozszepienie w tem miejscu drobiny, złożonego węglowodanu, w którym połączenie eterowe istnieje pomiędzy dwiema grupami karbinolowemi. Taką hydrolizę, podczas której żadna grupa karbonilowa nie staje się wolną i produkty hydrolityczne płynu Fehlinga redukować nie mogą, nazywam dla odróżnienia od powyższych wymienionych hydroliz hydrolizą karbinolową.

Działanie wrzącej wody na skrobię pod zwykłym ciśnieniem.

Przez działanie wrzącej wody na skrobię w t. zw. temperaturze klajstrowania otrzymuje się ciało, tworzące z wodą gęstą masę. Ciała tego nie wydzielono jeszcze w stanie odpowiednim do analizy tak, że o składzie jego nie wiemy jeszcze nic. Ciało to zamienia się po dłuższym gotowaniu powoli na ciało rozpuszczalne w wodzie w wyższej temperaturze. Po oziębieniu klajstru tworzy się z ciała pierwotnie powstałego inne, nie dające już z wodą ciągłego klajstru. To drugorzędnie powstałe ciało można przemyć przez dekantowanie wodą.

Analiza elementarna wykazała następujący skład tego ciała:

$$C = 43.41, \quad 43.45\% \quad H = 6.58, \quad 6.54\%.$$

Jest to zatem produkt hydrolizy skrobi, która ma skład procentowy:

$$C = 44.44\% \quad H = 6.17\%.$$

Ponieważ jednak nie ulega wątpliwości, że ciało to powstało drugorzędnie z pierwotnie powstałego ciała, dającego klajster, uzasadnione jest przypuszczenie, że to pierwotnie powstałe ciało jest także hydrolitycznym produktem skrobi.

Działanie wrzącej wody na skrobię pod wyższym ciśnieniem.

Jeżeli 5—10 procentowy klajster skrobi poddamy gotowaniu pod ciśnieniem 3 atmosfer, rozpuszcza się, jak wiadomo, skrobia zupełnie. Rozpuszczone ciało można alkoholem strącić. Jeżeli je strącamy za pomocą wielkiej ilości 95—96 procentowego alkoholu, i to w 5 procento-

wym roztworze zaraz po jego wyjęciu z autoklawu, a stracone ciało szybko i wielokrotnie przemijemy absolutnym alkoholem tak, że zostanie ono uwolnione od wody, zanim się drugorzędne produkty mogą utworzyć, otrzymuje się po szybkim wysuszeniu w ogrzanej próżni białe, bezkształtne ciało, rozpuszczalne w wodzie zimnej, które, przechowane w szczelnie zamkniętym naczyniu albo w ekzykatorze, zdaje się zachowywać swoją rozpuszczalność nieograniczenie długo. Posiadam taki przed rokiem otrzymany preparat, który dotychczas w zimnej wodzie jest rozpuszczalny, oczywiście do pewnej i to nie wielkiej koncentracji. Podnoszę ten szczegół dlatego, bo niektórzy badacze powątpiewają, jakoby można było przez działanie na skrobię wody wrzącej pod ciśnieniem otrzymać stale rozpuszczalną w wodzie skrobię.

Analiza tego ciała wykazała następujący jego skład :

$$C = 43.72, 43.64\% \quad H = 6.51, 6.59\%.$$

Jest to zatem także produkt hydrolizy skrobi. Jeżeli otrzymany w autoklawie roztwór tego ciała, albo też roztwór, otrzymany przez rozpuszczenie suchego ciała w większej ilości wrzącej wody, pozostawimy na jakiś czas w zwykłej temperaturze, wydziela się ciało, nierozpuszczalne w wodzie zimnej, rozpuszczające się bardzo łatwo w wodzie gorącej i różniące się tem zasadniczo od podobnego ciała, otrzymanego z kłajstru pod zwykłym ciśnieniem.

Analiza tego ciała wykazała następujący jego skład :

$$C = 43.91\% \quad H = 6.61\%.$$

I to ciało jest zatem produktem hydrolitycznym pierwotnej skrobi, a produktem rewersyjnym ciała rozpuszczalnego, otrzymanego przez działanie wody wrzącej pod ciśnieniem.

Działanie wodnika potasowego na skrobię.

Jeżeli skrobię, rozmąconą z wodą, wprowadzimy do silnego roztworu wodnika potasowego, otrzymamy, jak wiadomo, ciągnącą się galaretę. Galaretę tę rozrobiłem z wodą, do której dodałem tyle kwasu octowego, aby reakcja była po zmieszaniu słabo kwaśna. Kłaczkwate ciało przemyłem wielokrotnie wodą przez dekantację, roztarłem następnie z silnym alkoholem w celu dokładnego rozdrobienia, wprowadziłem znowu do wody i wymyłem dokładnie od rozpuszczonej części skrobi. Potem zebrałem delikatne kłaczki na sączek, przemyłem ostatecznie wodą, alkoholem, a w końcu absolutnym eterem i wysuszyłem w ogrzanej próżni.

Suszone przez kilka godzin w aparacie Habermanna - Zulkowsky'ego w 115—120° okazało to ciało skład następujący:

$$C = 43.65\% \quad H = 6.48\%.$$

Był to zatem także produkt hydrolizy skrobi. Już podczas krótko trwającego działania wodnika potasowego na skrobię otrzymano oprócz powyższego, w zimnej wodzie nierozpuszczalnego ciała także inne ciało, rozpuszczające się w wodzie, od którego trzeba było ciało pierwsze wymyć. Naturalnem przeto było przypuszczenie, że wodnik potasowy działa na skrobię jeszcze dalej hydrolizująco i wytwarza ciało, którego drobina jest już tak mała, że ono się w wodzie rozpuszcza. Wywnioskowałem z tego, że w razie długotrwałego działania wodnika na początkowo powstałą galaretę przemienia się nierozpuszczalna skrobia całkowicie na ciało rozpuszczalne.

Pozostałem galaretę skrobi z wodnikiem w zamkniętem naczyniu w spokoju. Z czasem galareta coraz bardziej stawała się rzadka, co zresztą dawniej już było wiadome, a w końcu stała się zupełnie płynną, ale podczas mieszania widać w niej było jeszcze smugi. Z czasem znikły i te smugi, lecz pomimo to nie można jeszcze było wydzielić ciała, któreby było zupełnie w wodzie rozpuszczalne. Skoro jednak mieszanina alkaliczna powstała w spokoju przez 4 miesiące, postąpiła hydroliza tak daleko, że wydzielone ciało rozpuszczało się w zimnej wodzie całkowicie, lecz, co prawda, w niewielkiej tylko koncentracji.

Płyn dokładnie zneutralizowano i strącono alkoholem skrobię. Strącanie i rozpuszczanie powtarzano kilkakrotnie z zachowaniem ostrożności, aby roztwór nie był więcej aniżeli 5 procentowy.

Otrzymane w końcu ciało było białym proszkiem, rozpuszczającym się w zimnej wodzie.

Analiza wykazała następujący skład tego ciała:

$$C = 43.35, 43.42\% \quad H = 6.35, 6.48\%.$$

Było ono zatem tak samo produktem hydrolitycznym skrobi, jak ciała przedtem opisane.

Teoretyczne wnioski z powyższych badań.

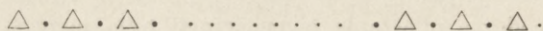
Wszystkie powyżej wyliczone produkty, które powstały ze skrobi przez karbinolową hydrolizę, gdyż nie redukują płynu Fehlinga, zachowują się wobec roztworu jodu jednakowo, dają z nim charakterystyczne, indygowo-niebieskie zabarwienie.

Ponieważ ciała te powstały z pierwotnej skrobi przez hydrolizę, musimy je uważać za elementy drobin skrobi pierwotnej. Można sobie

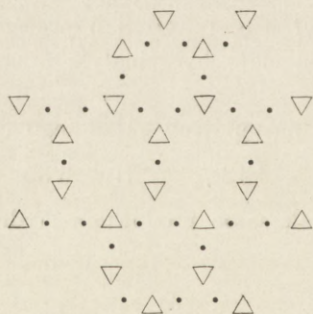
teraz wyobrazić, że istnieją takie najprostsze elementy drobiny skrobi, które, połączone ze sobą wiązaniami karbinolowemi, tworzą dopiero właściwą wielką drobinę skrobi. Taki element będzie się, przypuszczalnie, zachowywał pod względem chemicznym jak skrobia sama, tylko właściwości fizyczne będą zapewne odmienne. Można przypuścić, że najprostszy element drobiny skrobi będzie w wodzie łatwiej rozpuszczalny, aniżeli sama substancya pierwotnej skrobi.

Najprostszy taki element, któryby można jeszcze otrzymać przez hydrolizę karbinolową, nazwę amylogenem. Nazwę tę nadał Delffs¹⁾ ciału, o którym sądził, że go roślina do wytworzenia ziarenek skrobi używa. Delffs mniemał, że jego amylogen ma ten sam skład, co skrobia i że on jest jej izomerem.

Jeżeli na oznaczenie najprostszego elementu drobiny skrobi czyli amylogenu, użyję znaku \triangle , a na oznaczenie wszystkich, pomiędzy dwoma elementami zachodzących wiązań karbinolowych przyjmę znak \cdot , mogę skład drobiny skrobi oznaczyć przez następujący schemat:



Można już teraz przypuścić, że jeżeli taki element będzie posiadał wielką ilość grup hydroksylowych, to te elementy będą nie tylko po dwa ze sobą złączone, lecz, że przeciwnie, każdy z nich może być złączony z kilkoma innymi elementami tak, że powstanie cała sieć połączonych ze sobą elementów drobiny skrobi. O części takiej siatki w jednej płaszczyźnie możeby mógł dać wyobrażenie następujący schemat:



Jak z powyższego widzimy, mój amylogen jest czemś podobnem do tego, za co Lintner i Düll uważali swoją amylodekstrynę. Tak samo jak ci uczeni uważają amylodekstrynę za najprostszy kompleks wielkiej drobiny skrobi, która według nich jest utworem wyższego rzędu, tak samo wyobrażam sobie mój amylogen jako kompleks naj-

¹⁾ Poggend. Ann. 1860. 109, p. 648.

prostszy, z których składa się złożona drobina skrobi. Lintner i Dülla sądzą jednak, że elementarny skład takiego najprostszego kompleksu da się wyrazić za pomocą takiego samego wzoru $C_6H_{10}O_5$ jak skrobia właściwa, ja zaś uważam, że mój amylogen jako produkt hydrolizy ciała składu $C_6H_{10}O_5$ nie może mieć tego samego składu. Istnieje zatem pomiędzy moim amylogenem, a najprostszym kompleksem, przyjętym przez Lintnera i Dülla, t. j. ich amylodekstryną, zasadnicza różnica.

Jak to jednak poniżej wykażę, istnieje pomiędzy amylodekstryną Lintnera i Dülla, a przezemnie przyjętym i rzeczywiście otrzymanym najprostszym kompleksem drobin skrobi znaczniejsza jeszcze różnica, a mianowicie ta, że amylodekstryna Lintnera nie jest jeszcze najprostszym elementem, podczas, gdy mój amylogen nie da się więcej przez hydrolizę karbinolową rozłożyć.

Własności amylogenu.

Jak to niedawno temu wykazałem ¹⁾, można przez działanie dwutlenku sodowego na skrobię kartoflaną, rozmąconą z wodą, otrzymać ciało, które wówczas nazwałem skrobią rozpuszczalną.

Analiza tego ciała wykazała następujący jego skład:

$$C = 42.90, \quad 42.76\% \quad H = 6.56, \quad 6.59\%,$$

wskutek czego przypisałem temu ciału najprostszy wzór:

$$C_{18}H_{32}O_{16}, \text{ wymagający } C = 42.85\% \text{ i } H = 6.34\%.$$

Później oznaczyłem skręcalność tego ciała w dziesięcioprocentowym roztworze $[\alpha]_D^{20} = 195.3^{\circ}$. Przez polaryzację przekonałem się, że ciało to powstaje ze skrobi ilościowo. Płynu Fehlinga ciało to nie redukuje. Wówczas podałem też, że zachowuje się ono wobec diastazy tak samo, jak klajster skrobiowy. A Wróblewski ²⁾, który przez działanie rozwodnionego, wrzącego roztworu wodnika potasowego na skrobię otrzymał skrobię rozpuszczalną, zrobił zarzut, że przezemnie za pomocą dwutlenku otrzymana skrobia rozpuszczalna, jest zapewne produktem utlenienia skrobi. Zarzut podobny przewidywałem i sam początkowo przypuszczałem, że mam do czynienia z produktem utlenienia. Pominąwszy jednak okoliczność, że moja rozpuszczalna skrobia nie ma charakteru kwasu lub aldehydu i temsamem już za produkt utlenienia uważaną być nie może, przemawia za produktem hydrolizy ten jeszcze fakt, że przez

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 30, p. 2415 i tamże 31, p. 1791.

²⁾ Chem. Ztg. 22, 375.

hydrolizę za pomocą kwasu solnego otrzymałem z niej 99·3% glukozy, co byłoby niemożliwe, gdyby kilka grup glukozy w drobinie skrobi miało uleść utlenieniu. Moją skrobię musiałem więc wówczas już uważać za produkt hydrolizy. Skoro jednak, jak już powiedziano, ciało to nie redukuje płynu Fehlinga, musiało ono powstać przez hydrolizę karbinolową.

Oznaczyłem ciężar drobinowy tego ciała metodą Raoult'a przez zmrzanie wodnego roztworu. Otrzymałem przytem następujące rezultaty:

g	G	Δ	$m = 100 K \frac{g}{\Delta G}$ ($K = 18.9$)
0.3213	4.6924	0.087	1487
0.5450	10.7840	0.064	1492
0.1872	4.6945	0.050	1507
0.4095	15.4365	0.034	1474

średnio więc 1490, która to liczba wskazuje, że ciało to ma wzór drobinowy $3(C_{18}H_{32}O_{16}) = C_{54}H_{96}O_{48}$, wymagający liczby 1512 drobinowego ciężaru.

Muszę tu nadmienić, że do oznaczenia ciężaru drobinowego użyłem substancji, zawierającej jeszcze popiół, gdyż podczas powtarzanego wielokrotnie rozpuszczania i strącania alkoholem w celu uwolnienia ciała od części mineralnych tworzyły się produkty rewersyjne i preparat stawał się nieprzydatny do oznaczeń ciężaru drobinowego. Rozumie się samo przez się, że popiół uwzględniano podczas obliczania jako octan sodowy i wstawiano w odpowiednim rachunku odpowiednią poprawkę.

Ponieważ ciało powyższe, jak to z dalszego ciągu wynika, nie może uleść dalszej hydrolizie karbinolowej i wogóle nie może już być rozszerepione na prostsze kompleksy, okazujące jeszcze główne jakościowe reakcje skrobi, a, jak powiedziałem już, że skrobi powstaje ilościowo, musimy je uważać za najprostszy element złożonej drobinie skrobi, powstały z niej przez hydrolizę karbinolową. Ciało to jest zatem moim amylogenem.

Oprócz powyżej wymienionych, ma amylogen jeszcze tę charakterystyczną własność, że utrzymuje się w stanie niezmienionym tylko w takich roztworach, które nie zawierają więcej aniżeli 5 — 6% tego ciała; z silniej skoncentrowanych roztworów wydziela się bezkształtny produkt rewersyjny, który okazał skład następujący:

$$C = 43.91, 43.84\% \quad H = 6.61, 6.79\%.$$

Pozostawiłem w lecie 5 procentowy roztwór tego ciała w kolbce, zatkanej tylko watą, w temperaturze pokojowej; po kilku dniach już zaczął się wydzielać na dnie biały osad w ziarnach. Ilość tego osadu zwiększała się coraz bardziej, a w mikroskopie widać było ziarna jako dobrze wykształcone sferokryształy, podobne do kryształów inuliny. Po czteromiesięcznym staniu odsączyłem powstały osad i wymyłem go dokładnie zimną wodą. W nierozwodnionym przesączu znalazłem 5·61% substancji suchej, z czego wnoszę, że roztwory tej koncentracji nie wydzielają już produktu rewersyjnego.

Zebrany na sączku osad przemyłem absolutnym alkoholem i eterem i wysuszyłem w próżni. Analiza wykazała następujący jego skład:

$$C = 43\cdot91, 43\cdot80\% \quad H = 6\cdot44, 6\cdot44\%.$$

Liczby te mogą odpowiadać wzorowi $C_{54}H_{96}O_{48} - 2H_2O = C_{54}H_{92}O_{46}$, wymagającemu $C = 43\cdot90\%$ a $H = 6\cdot23\%$, albo też mniej dokładnie wzorowi $2C_{54}H_{96}O_{48} - 3H_2O = C_{108}H_{186}O_{93}$, wymagającemu $C = 43\cdot63\%$, a $H = 6\cdot26\%$.

Rozumie się, że wzory te mogłyby być uważane za najprostsze wzory tylko empiryczne, gdyż, jak na teraz, musi pozostać niewiadome, z wielu kompleksów amylogenowych powstało powyższe ciało przez wydzielenie drobin wody.

Ciało to jest w zimnej wodzie zupełnie nierozpuszczalne, lecz rozpuszcza się ono w ogrzanej wodzie zupełnie, dając przezroczysty roztwór, który z jodem tak samo pięknie niebiesko się barwi, jak amylogen.

II. Badania nad diastatycznym procesem scukrzania skrobi w celu poznania jej budowy.

Teorya Browna i Morrisa budowy drobiny skrobi rozpuszczalnej opiera się na tem, że w pewnej temperaturze ustaje po pewnym czasie zwiększanie się siły redukcyjnej scukrzanej mieszaniny, albo też zwiększanie się to staje się nadzwyczaj powolne. Ten okres procesu scukrzania następuje wtedy, gdy siła redukcyjna mieszaniny wskazuje nam obecność mniej więcej 80% maltozy, obliczonej w stosunku do pierwotnej ilości skrobi. Skoro według zdania tych chemików, powstająca w tym procesie dekstryna nie redukuje płynu Fehlinga, przypuszczają oni, że drobina skrobi składa się z pięciu grup amylinowych, z których tylko cztery dają podczas diastatycznej hydrolizy maltozę, piątą zaś, centralną, pozostaje niezmienną i daje nam nieredukującą dekstrynę. Ze swoich badań kryoskopowych wnoszą oni dalej, że po-

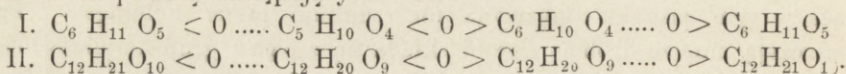
zostająca dekstryna posiada wzór drobinowy $(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$, wskutek czego przyjmują oni wzór drobinowy rozpuszczalnej skrobi $= 5(C_{12}H_{20}O_{10})_{20}$.

Jednakże już Küster¹⁾ zauważył, omawiając wykonane przez Lintnera oznaczenia ciężaru drobinowego, że nie można do podobnych oznaczeń ciężaru drobinowego tak wielkiej drobinowy przywiązywać wielkiego znaczenia, gdyż obniżenie się punktu zmrężania jest zanadto małe, aby mogło być z dostateczną dokładnością oznaczone, wskutek czego powyższy wzór, podany przez Browna i Morrisa jest wielce problematyczny.

Oprócz tych wątpliwości podnosili rozmaici uczeni także i tę, że właściwie niema dekstryny nieredukującej płynu Fehlinga, że zatem siła redukcyjna mieszaniny po jej scukrzeniu nie może pochodzić wyłącznie od maltozy, z czego dalej wynika, że podział drobinowy skrobi na pięć grup, z których cztery zostają zamienione na maltozę, jest niedopuszczalny. Brown i Morris otrzymali wprawdzie dekstrynę, nieredukującą płynu Fehlinga, lecz zarzucono im, że ich sposób otrzymywania tej dekstryny przez zniszczenie domieszanego do pierwotnej dekstryny cukru jest niewłaściwy, gdyż tak jak cukier zostaje niszczone, tak dobrze może uleść zniszczeniu i wolna grupa karbonilowa redukującej dekstryny, że więc otrzymana tym sposobem nieredukująca dekstryna jest właściwie już zmienionem ciałem.

Najlepszy dowód przeciwko twierdzeniu Browna i Morrisa istnienia nieredukującej dekstryny, byłiby dostarczyli Scheibler i Mittelmeier²⁾ przez otrzymanie połączeń dekstryny z fenilhydrazyną oraz produktów utlenienia i redukcji dekstryny. Dowód ich był o tyle niedostateczny, że do badań swoich użyli oni dekstryny handlowej, wskutek czego pozostawało jeszcze do wykazania, że dekstryny diastatyczne są identyczne z otrzymanymi za pomocą kwasów. Miał wprawdzie Mittelmeier³⁾ pod ręką podczas późniejszych prób achroo-dekstrynę diastatyczną, która się wobec fenilhydrazyny tak samo zachowywała jak dekstryna handlowa, której on przeto tak samo przypisał charakter aldehydowy; spostrzeżenia swego jednak Mittelmeier nie wyzyskał do ostatecznego obalenia teorii Browna i Morrisa.

Tak samo nie do przyjęcia, jak teorya Browna i Morrisa jest teorya Scheiblera i Mittelmeiera. Uczeni ci wyrażają skład skrobi za pomocą następujących wzorów:



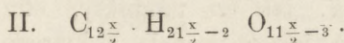
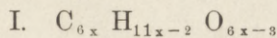
¹⁾ A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner p. 34.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 23, p. 3060.

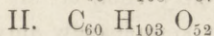
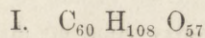
³⁾ Mitth. d. österr. Vers. Station für Brauerei Heft VII.

Wzory te nie odpowiadają po prostu empirycznemu wzorowi skrobi, którym jest niewątpliwie wzór $C_6H_{10}O_5$.

Mianowicie, jeżeli przyjmiemy, że drobina skrobi, dla której Scheibler i Mittelmeier podają powyższe wzory, składa się z x grup glukozywych i ilość atomów zsumujemy, otrzymamy zamiast powyższych następujące wzory:



Żaden z tych wzorów nie jest wielokrotnością wzoru $C_6H_{10}O_5$, a jeden nie odpowiada drugiemu. Wstawmy bowiem n. p. $x = 10$, to otrzymamy:



a więc wzory zupełnie różne.

Krótkie te rozpatrywania dowodzą dostatecznie, że wzory Scheiblera i Mittelmeiera są nie do przyjęcia.

Teorya Lintnera i Dülla o budowie a raczej rozkładzie drobin rozpuszczalnej skrobi, względnie ich amylodekstryny, odpowiadałaby mniej więcej wszystkim dotychczas zauważonym faktom.

Wyjaśnienie tego procesu, podczas którego według tych uczonych powstają z amylodekstryny trzy drobin erythrodekstryny, rozkładające się dalej każda na trzy drobin achroodekstryny, z których powstają w końcu izomaltoza, względnie maltoza, dałoby się przyjąć, gdyby mogło wytłomaczyć nam, dlaczego proces ten wstąpiwszy w pewne stadium zatrzymuje się i powstaje dekstryna stała, na którą diastaza prawie nie działa.

Lintner i Düll¹⁾ mniemają, że objaw zatrzymania się procesu diastatycznego w tem stadium, w którym około $\frac{2}{3}$ achroodekstryny zostało zamienione na maltozę, można może tem przypuszczeniem wytłomaczyć, że w tej chwili, gdy erythrodekstryna rozpada się na trzy drobin achroodekstryny przy sprzyjających warunkach dwie takie drobin zamieniają się dalej na izomaltozę, względnie maltozę, a trzecia drobina achroodekstryny przybiera postać stałą, na którą diastaza nie działa.

Jak więc widzimy, żadna z dotychczasowych teoryj budowy i rozkładu skrobi nie może mieć pretensyi do ogólnego przyjęcia, chociaż z drugiej strony przyznać trzeba, że wytaczane przeciwko nim fakta nie mogły ich dotychczas całkowicie obalić.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, p. 2533.

Sądę, że wykrycie najprostszego elementu złożonej drobinny skrobi, mianowicie amylogenu, raz na zawsze usunie dotychczasowe teorie, gdyż żadna z nich nie da się pogodzić z istnieniem ciała, zachowującego się jeszcze podobnie jak skrobia, lecz posiadającego ciężar drobinowy 1512.

Musimy szukać nowego tłumaczenia diastatycznego procesu i budowy drobinny skrobi.

Tak skrobia właściwa, jak też produkty, otrzymywane z niej przez hydrolizę karbinolową, jak n. p. ciało, z którego się składa klajster skrobi, β -amyloza Meyera, amylodekstryna Lintnera i Dülla i rozpuszczalna skrobia innych autorów mają drobinny tak wielkie, że ich wielkość, mojem zdaniem, nie da się oznaczyć metodą Raoula. Drobinny tych ciał, różniące się pomiędzy sobą co do wielkości, składają się z wielkiej ilości jednakowych kompleksów amylogenowych, połączonych ze sobą wiązaniami karbinolowymi. Ponieważ dwa tak ze sobą połączone kompleksy amylogenu nie mogą dać biozy przez taki ich rozkład, żeby jedna grupa glukozowa biozy pochodziła z jednego kompleksu a druga z drugiego, gdyż musielibyśmy wtedy otrzymać heksobiozę o dwu wolnych grupach karbonilowych, jest pewnikiem, że podczas diastatycznej hydrolizy skrobi, cukier może wtedy tylko powstać, gdy wewnątrz kompleksu amylogenu następują rozszczepienia karbonilowe. Można przeto proces diastatycznej hydrolizy wszystkich dotychczas przytoczonych produktów, powstałych ze skrobi przez karbinolową hydrolizę, uważać jako sumę wszystkich rozszczepień hydrolytycznych we wnętrzu wszystkich kompleksów amylogenu, składających drobinny tych ciał. Jest więc zrozumiałem, że proces hydrolytyczny złożonej drobinny skrobi można odnieść do hydrolizy kompleksu amylogenowego, względnie do wolnej drobinny amylogenu.

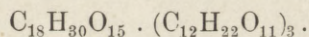
Jak może się zachować w czasie hydrolizy diastatycznej drobinna amylogenu wzoru $C_{54}H_{96}O_{48}$?

Z wzoru powyższego możemy łatwo wywnioskować, że ciało takiego składu nie będzie mogło być rozłożone na samą tylko maltozę, gdyż grupa C_{54} nie jest wielokrotnością grupy C_{12} . Z drobinny amylogenu mogłyby powstać tylko 4 drobinny maltozy. Musielibyśmy jednak wtedy przyjąć, że powstaje przy takiej hydrolizie jeszcze ciało o 6 atomach węgla w drobinie, a więc w naszym przypadku glukoza. Przypuszczenie zatem, że amylogen daje podczas hydrolizy 4 drobinny maltozy jest niemożliwe, gdyż, jak wiadomo, powstaje w razie hydrolizy diastatycznej obok maltozy dekstryna, która zawiera niewątpliwie więcej aniżeli dwie grupy C_6 w drobinie.

Możnaby, co prawda, sądzić, że w czasie diastatycznej hydrolizy całego kompleksu grup amylogenu pomimo powstania 4 drobin maltozy z każdej takiej grupy, może jeszcze i dekstryna powstać, gdyż pozostające z każdego kompleksu amylogenu grupy glukozy mogą być jeszcze i po odszczepieniu maltozy ze sobą połączone. Takie przypuszczenie wymagałoby, aby dekstryna była prawie tak silnie redukująca, jak sama glukoza, gdyż pojedyncze grupy glukozy w tej dekstrynie byłyby ze sobą połączone wiązaniami karbinolowymi, a wszystkie grupy karbonilowe byłyby wolne. Oprócz tego wymagałoby to przypuszczenie, aby mieszanina scukrzona zawierała 89% maltozy. Jak nam jednak wiadomo, nie można tych przypuszczeń pogodzić z dotychczas zauważonymi faktami, gdyż nie znamy tak silnie redukującej dekstryny ani też nie zauważono nigdy wytworzenia się 89% maltozy w tym czasie, w którym proces diastatyczny prawie ustaje.

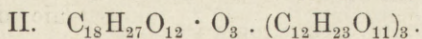
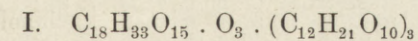
Możemy co do diastatycznego rozszczepienia grupy amylogenu przypuścić dalej ewentualność drugą, że mianowicie z grupy C_{54} oddzielają się 3 grupy maltozy C_{12} , a pozostałe 3 grupy glukozy pozostają ze sobą połączone i tworzą grupę dekstryny.

Jeżeliby to przypuszczenie było z prawdą zgodne, wtedy możemy dalej przyjąć, że drobina amylogenu zawiera kompleks dekstrynowy C_{18} , z którym są połączone 3 kompleksy maltozy. Możnaby to tymczasowo wyrazić następującym wzorem drobin amylogenu:

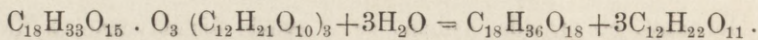


Wzór taki jest jednakże z powodu postaci swej niewłaściwy, gdyż $C_{12}H_{22}O_{11}$ jako nasycony kompleks nie może się jeszcze z innym połączyć.

Jeżeli uwzględnimy to, że trzy grupy maltozy muszą być z grupą dekstryny w ten sposób połączone, że każda grupa maltozy złączona jest z grupą dekstryny za pośrednictwem atomu tlenu, musimy powyższemu wzorowi nadać jedną z dwu postaci:

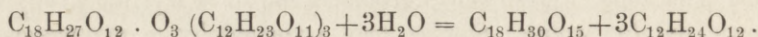


Łatwo teraz wywnioskować, że z powyższych wzorów tylko wzór II może być prawdziwy. Jeżeli bowiem uwzględnimy to, że podczas hydrolizy następuje rozszczepienie pojedynczych części w ten sposób, że składniki drobin wody zostają związane w miejscu eterowego połączenia i tem samym powodują rozpadnięcie się drobin złożonej, nie możemy przyjąć wzoru I, gdyż hydrolizę drobin amylogenu musielibyśmy wyrazić przez równanie następujące:



Równanie to wyobrażałoby nam łatwo, co prawda, tworzenie się maltozy, lecz musielibyśmy przyjąć, że w razie hydrolizy powstaje kompleks dekstryny $C_{18}H_{36}O_{18} = (C_6H_{12}O_6)_3$, co jest niemożliwe.

Łatwiej można wytłumaczyć proces hydrolityczny, przyjmując drugi wzór amylogenu. Hydrolizę trzeba by wtedy wyrazić przez równanie:



Wzór ten tłumaczyłby nam powstanie kompleksu dekstryny $C_{18}H_{30}O_{15} = (C_6H_{10}O_5)_3$. Musimy jednakże wtedy przyjąć, że oprócz kompleksu dekstryny powstają jeszcze 3 drobiny ciała składu $C_{12}H_{24}O_{11}$, który, jak wiadomo, nie jest składem maltozy. Jeżeli jednak uwzględnimy to, że maltoza posiada wolną grupę aldehydu $-COH$, a aldehydy muszą być uważane jako ciała składu $R.HC(OH)_2 - H_2O$, będziemy skłonni do przypuszczenia, że w czasie hydrolizy kompleksu amylogenowego powstaje ciało składu $C_{12}H_{24}O_{12}$, a więc alkohol, zawierający grupę $-HC(OH)_2$, który zaraz po powstaniu traci wodę i grupa $-HC(OH)_2$ zamienia się na grupę $-COH$; alkohol przemienia się w maltozę.

Zresztą nie jest niemożliwe, że maltoza, krystalizująca się z wody, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, mająca zawierać wodę krystaliczną, jest właściwie dziesięciobudowym alkoholem, a więc ciałem tem samym, które według powyżej przytoczonego równania powstaje z amylogenu wzoru II.

Jeżeli teraz powyżej wyluszczone przypuszczenie co do hydrolizy kompleksu amylogenu zastosujemy do drobiny ciała, składającego się z n kompleksów amylogenowych, a więc n . p. rozpuszczalnej skrobi, β -amylozy Meyera, albo też Lintnera amylodekstryny, musimy uwzględnić to, że kompleksy amylogenu w tych ciałach są połączone ze sobą za pomocą wiązań karbinolowych i że wskutek tego po odszczepieniu kompleksów maltozy pozostające kompleksy dekstryny mogą być jeszcze ze sobą i nadal połączone za pomocą wiązań karbinolowych. Jest możliwe, że po oddzieleniu grup maltozy pozostanie dekstryna, składająca się z n albo $\frac{n}{m}$, (gdyż diastaza oprócz hydrolizy karbonylowej wywołuje niewątpliwie także hydrolizę karbinolową) grup dekstryny $C_{18}H_{30}O_{15}$.

Rozpatrywania te zmusiły mnie do doświadczeń nad przebiegiem procesu scukrzania skrobi i do oznaczenia ilości maltozy i dekstryny, jakie podczas tego procesu powstają.

roztworu przesączono go i rozcieńczono. Wyciąg słodowy sporządzono w zwykłej temperaturze z 50 g. siodu, wysuszonego na powietrzu i 200 cm³ wody. Digerowanie zmielonego siodu z wodą trwało 2 godziny, poczem wyciąg przesączono.

Scukrzanie przeprowadzano w sposób następujący. Do 250 cm³ pierwotnego roztworu, który zawierał w 10 cm³ tyle suchej substancji, że ilość ta odpowiadała 0·31968 g. amylogenu, dodano 10 cm³ wyciągu słodowego w temperaturze pokojowej (16°). Równocześnie dodano dla kontroli 10 cm³ tego wyciągu do 250 cm³ czystej wody. W 10 cm³ tego roztworu skrobiowego zawarta sucha substancja odpowiadała 0·30738 g. amylogenu.

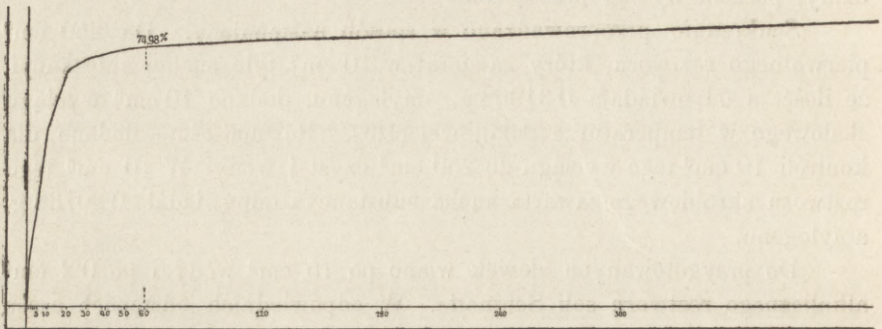
Do przygotowanych zlewek wiano po 15 cm³ wody i po 0·2 cm³ alkalicznego roztworu soli Seignetta. W odpowiednich odstępach czasu wyjmowano tak ze scukrzanego roztworu skrobi, jak też z roztworu, którym kontrolowano doświadczenie, po 10 cm³ płynu i wlewano go do zlewki z alkalicznym roztworem. W osobnych zlewkach ogrzewano po 50 cm³ płynu Fehlinga i po zawrzeniu wlewano do roztworu cukru w pojedynczych zlewkach, poczem gotowano jeszcze przez 4 minuty.

Od tak otrzymanej ilości miedzi odciągano tę jej ilość, jaką wydała próbka kontroli, a różnica była tą ilością miedzi, która została zredukowana przez scukrzoną skrobię.

W poniżej zamieszczonej tablicy zestawione są otrzymane rezultaty:

Scukrzanie trwało minut	Otrzymano miedzi g.	Odpowiada maltozie w g.	Otrzymano maltozy w % amylogenu
1	0·0439	0 03731	12·13
2	0·0613	0·05241	17·07
3	0·0735	0·06315	20·54
4	0·0848	0·07304	23·76
5	0·1045	0·09055	29·45
10	0·1785	0·15695	51·06
20	0·2377	0·20973	68·23
30	0·2483	0·21927	71·33
40	0·2545	0·22495	73·18
50	0·2580	0·22800	74·17
60	0·2604	0·23010	74·98
120	0·2677	0·23673	77·01
180	0·2702	0·23898	77·74
240	0·2723	0·24087	78·36
300	0·2775	0·24555	79·88
1050	0·2889	0·25571	83·19

Jeżeli wykreślimy według tych liczb odpowiednią krzywą, otrzyma ona kształt następujący:



Z kształtu tej krzywej widzimy, że scukrzanie odbywa się w pierwszych minutach bardzo szybko, aby jednakowoż rychło prawie ustać. Zupełnie jednak proces scukrzania nie ustaje, jak to widzimy z kształtu krzywej, która po 60 minutach stała się linią prawie prostą, lecz nieco wznoszącą się ku górze.

Podobnych graficznych przedstawień przebiegu procesu scukrzania używali pierwsi Brown i Morris i podawali odpowiednie krzywe jako charakterystyczne przebiegu procesu diastatycznego w rozmaitych temperaturach.

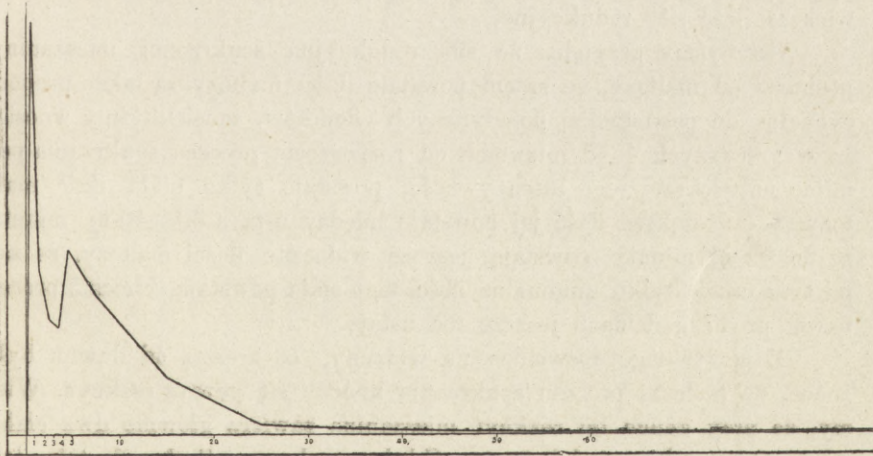
Tak z tej krzywej, jak też z dat powyższej tablicy widzimy, że początkowo szybkie scukrzanie staje się bardzo powolne wtedy, gdy około 74.98% maltozy w płynie powstało¹⁾. Stadium to następuje po 1 godzinie od rozpoczęcia scukrzania.

Jaśniej przedstawi nam się przebieg procesu scukrzania, jeżeli weźmiemy na uwagę intensywność reakcyi w pojedynczych punktach czasu. Intensywność tę możemy mierzyć ilością miedzi redukowanej w odpowiednich odstępach czasu. W poniżej umieszczonej tablicy zestawiono odpowiednie liczby.

¹⁾ W rozprawie mojej o rozpuszczalnej skrobi (Berl. Ber. 31. 1795) podałem szereg danych, odnoszących się do doświadczenia nad scukrzaniem rozpuszczalnej skrobi za pomocą wyciągu słodowego. Z odpowiedniej tablicy dowiadujemy się, że po 60 minutach powstało wtedy także 74.98% maltozy. Zgodność tę uważam jednakowoż jako przypadkową.

Po minutach	Powstało miedzi g.	Różnica	W jednej minucie powstało przeciętnie g.		Zabarwienie z jodem
1	0·0439	0·0439	0·04390	maxim. I.	niebieskie
2	0·0613	0·0174	0·01740		
3	0·0735	0·0122	0·01220		
4	0·0848	0·0113	0·01130	maxim. II.	"
5	0·1045	0·0197	0·01970		
10	0·1785	0·0740	0·01480		
20	0·2377	0·0592	0·00592		
30	0·2483	0·0106	0·00106		
40	0·2545	0·0062	0·00062	maxim. III.	ślady zabarwienia niema
50	0·2580	0·0035	0·00035		
60	0·2604	0·0024	0·00024		
120	0·2677	0·0073	0·000121		
180	0·2702	0·0025	0·000041		
240	0·2723	0·0021	0·000035		
300	0·2775	0·0052	0·000086		

Jeżeli z czasów i w odpowiednich minutach powstałych ilości miedzi wykreślimy krzywą, to ona będzie miała kształt następujący:



Widzimy z tego zestawienia, że intensywność procesu scukrzania nie jest przez cały przeciąg trwania jego zawsze jednakowa i nie jest też proporcjonalnie zmienna. Intensywność ta ma 3 maxima; pierwsze

przypada na pierwszą minutę, drugie na piątą minutę, a trzecie na jakąś chwilę po 300 minutach od rozpoczęcia się procesu.

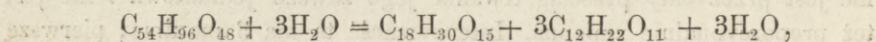
Gdyby podczas scukrzania zachodziła tylko jedna reakcja, mogłaby krzywa, jakikolwiekby ona kształt miała, posiadać tylko jedno maximum. Jeżeli więc krzywa posiada więcej maximów, musimy wnioskować, że odbywa się więcej reakcyj równocześnie, a mianowicie co najmniej tyle, ile jest maximów. Mówię „co najmniej“, gdyż może zachodzić równocześnie kilka reakcyj, a pomimo to mogą ich maxima być ukryte, jeżeli przypadają na tę samą chwilę.

Krzywa intensywności, która nam przedstawia zwiększanie się siły redukcyjnej w pojedynczych okresach czasu, jest znacznie więcej pouczająca, aniżeli krzywa pierwsza. Okazuje ona nam bowiem nie tylko, że podczas procesu scukrzania odbywają się co najmniej trzy reakcje, lecz wskazuje także i na to, podczas której z tych reakcyj przybywa największa ilość siły redukcyjnej.

Rzędna każdego punktu tej krzywej jest proporcjonalna do zwiększenia się siły redukcyjnej w danym nieskończenie małym okresie czasu. Z tego wynika, że powierzchnia, zawarta pomiędzy krzywą a osią odciętych jest proporcjonalna do ilości siły redukcyjnej, jaka powstała podczas procesu scukrzania. Jeżeli tę powierzchnię podzielimy pionowymi prostymi na części, to powierzchnie tych części będą proporcjonalne do ilości siły redukcyjnej, wytworzonej w danych okresach czasu. To daje nam możliwość ocenienia, w którym okresie czasu przybyła największa ilość siły redukcyjnej.

Gdybyśmy przyjęli, że siła redukcyjna scukrzanej mieszaniny pochodzi od maltozy, że zatem powstałe ilości maltozy są także proporcjonalne do powierzchni pojedynczych odcinków, musielibyśmy wnosić, że w pierwszych 4—5 minutach od rozpoczęcia procesu scukrzania pomimo największej jego intensywności powstaje tylko mała ilość maltozy, że największa ilość jej powstaje między 5-tą a 30—40-tą minutą, że do 60-tej minuty powstają jeszcze widoczne ilości maltozy, że zaś po tym czasie tylko minimalne ilości tego ciała powstają, chociaż proces nawet po 17 godzinach jeszcze nie ustaje.

Z powyższego doświadczenia widzimy, co zresztą od dawna było znane, że podczas procesu scukrzania kończy się pewna reakcja. Wiemy, że przy końcu tej reakcji mieszanina zawiera głównie dwa ciała, mianowicie maltozę i dekstrynę. Gdyby reakcja odbyła się tak, jak to powyżej o drobinie amylogenu przypuściłem, mianowicie według równania:



a w mieszaninie siła redukcyjna pochodziła od samej tylko maltozy, powinny by ze 100 cz. amylogenu powstać 67·85 cz. maltozy. Z tablicy widzimy jednak, że w końcu reakcyi powstało znacznie więcej maltozy. Można wprawdzie przypuszczać, że mogą tu zachodzić reakcyje uboczne, z których powodu siła redukcyjna mieszaniny będzie nieco odmienna, oraz że dekstryna już w ciągu pierwszych 60 minut ulega dalszej hydrolizie, co jest tembardziej niewykluczone, że ona i po 17 godzinach postępuje dalej. Różnica jednak pomiędzy 67·85%, które wymaga teorya, a 74·98%, które wykazało doświadczenie, jest zanadto wielka, aby mogła się wytłumaczyć reakcyami ubocznymi.

Niezgodność tę pomiędzy przypuszczeniem teoretycznym a wynikiem doświadczenia można tylko w dwojaki sposób tłumaczyć. Albo przypuszczenia co do hydrolitycznego rozkładu drobin amylogenu są błędne, albo powstająca podczas tego procesu dekstryna redukuje także płyn Fehlinga tak, że mieszanina po scukrzeniu zawdzięcza swoją siłę redukcyjną nie tylko samej maltozie, lecz także dekstrynie i pozornie okazuje większą zawartość maltozy. Musiałem wskutek tego wydzielić z płynu scukrzonego maltozę i oznaczyć siłę redukcyjną pozostałej dekstryny.

Otrzymanie dekstryny i jej własności.

Klajster skrobiowy scukrzono za pomocą wyciągu słodowego w 70—75° tak, że jod barwił roztwór na fioletowo. Roztwór został zagotowany w celu zabicia diastazy i pozostawiony do oziębienia się. Po oziębieniu dodano świeżego wyciągu słodowego i scukrzano przez 2 godziny w zwykłej temperaturze. Po tym czasie ogrzano znowu do zawrzenia, przesączono, podgęszczono, strącono alkoholem i następnie kilkakrotnie wygotowano alkoholem 90 procentowym w celu oddzielenia maltozy. Aby resztki cukru usunąć, rozpuszczono dekstrynę w wodzie, dodano drożdży prasowanych i poddano na trzy dni fermentacyi w 24°. Po odsączeniu drożdży zobojętniono roztwór dokładnie, podgęszczono na kąpieli parowej, strącono alkoholem i powtórzono strącenie kilka razy. W końcu zebrano osad na sączku, odwodniono alkoholem absolutnym i eterem, a wreszcie wysuszono w ogrzanej próżni nad kwasem siarkowym.

Tak otrzymana dekstryna jest ciałem niezupełnie czysto białem, zawierającym jeszcze popiół.

Skręcalność dekstryny, obliczona co do wolnej od popiołu substancyi, oznaczono na $[\alpha]_D^{20} = 179\cdot60^\circ$. Siła redukcyjna w jednoprocetowym roztworze wynosiła $R = 17\cdot65\%$ R maltozy.

Z fenilhydrazyną nie daje dekstryna połączenia nierozpuszczalnego w gorącej lub zimnej wodzie.

Analiza wykazała następujący skład tego ciała:

$$C = 43.46, \quad 43.69\% \quad H = 6.68, \quad 6.72\%.$$

Zastosowanie wyników doświadczeń do wytlomaczenia hydrolizy amylogenu.

Jeżeli tymczasowo weźmiemy na uwagę równanie:

$$C_{18}H_{27}O_{12} \cdot O_3 (C_{12}H_{23}O_{11})_3 + 3H_2O = C_{18}H_{30}O_{15} + 3C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O,$$

obliczymy z niego, że ze 100 cz. amylogenu powinno powstać 67.85 cz. maltozy i 32.14 cz. dekstryny. Mieszanina, któraby te dwa ciała zawierała w powyższym stosunku, okazywałaby wobec płynu Fehlinga taką siłę redukcijną, jak gdyby zawierała 67.85 + $\frac{32.14 \times 17.65}{100} = 73.52\%$ maltozy.

W rzeczywistości wykazuje mieszanina po 60 minutowem scurkzaniu pozorną zawartość 74.98% maltozy. Uwzględniając tę okoliczność, że w czasie, gdy reakcyja powyższa już się skończyła, mogła pewna część dekstryny uleść dalszej hydrolizie, wynik ten może być uważany za doskonałe stwierdzenie mego przypuszczenia o hydrolizie kompleksu amylogenowego.

W powyższem równaniu przyjęliśmy, że dekstryna ma skład empiryczny $C_{18}H_{30}O_{15}$, że zatem kompleks dekstrynowy w kompleksie amylogenowym zmienił się przez hydrolizę o tyle tylko, że się powiększył o trzy hydroksyle w tych miejscach, w których przyczepione były do niego grupy maltozowe. Analiza elementarna poucza nas jednak, że kompleks ten musiał przybrać jeszcze w innym miejscu składniki wody. Ponieważ kompleks $C_{18}H_{30}O_{15}$ nie mógł przybrać mniej od jednej drobiny wody, przypisuję mu wzór $C_{18}H_{32}O_{16}$. Drobina wody, o którą kompleks dekstrynowy się powiększył, wywołała niewątpliwie hydrolizę wewnątrz tego kompleksu, gdyż nie moglibyśmy sobie takiego przybrania składników wody inaczej wytłomaczyć. Hydroliza ta jest niewątpliwie hydrolizą karbonilową, gdyż dekstryna zawiera wolną grupę karbonilową, redukuje bowiem płyn Fehlinga.

Równanie, uzmysławiające nam hydrolizę kompleksu amylogenowego po 60 minutach, musi zatem przybrać kształt następujący:

$$C_{18}H_{27}O_{12} \cdot O_3 (C_{12}H_{23}O_{11})_3 + 4H_2O = C_{18}H_{32}O_{16} + 3C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O,$$

z czego potem obliczamy, że powinno powstać nie 32.14%, lecz 33.33%.

dekstryn, a siła redukcyjna mieszaniny scukrzanej powinna wykazywać pozornie obecność 73·73% maltozy.

Przedstawione dotąd zapatrywanie moje co do hydrolizy skrobi otrzymuje, jak wyżej powiedziałem, silne poparcie w fakcie, że scukrzona mieszanina zawiera po ukończeniu pierwszego stadyum scukrzania pozornie 74—75% maltozy. Zapatrywanie to zostaje jeszcze silniej poparte przez to, że przy jego pomocy można w bardzo prosty i niewymuszony sposób wytlomaczyć powstawanie podczas procesu scukrzania dekstryn pośrednich, leżących pomiędzy pierwotną skrobią a dekstryną końcową.

Możemy sobie bowiem łatwo wyobrazić, że kompleksy maltozowe amylogenu nie zostaną podczas hydrolizy wszystkie naraz odszczepione, że przeciwnie najniewątплиwiej będą one odszczepiane po kolei, wskutek czego powstaną dekstryny wyższe, nie będące już amylogenem, lecz jeszcze nie będące czystą dekstryną końcową. Te stadya procesu scukrzania mogą być uzmysłowione przez następujące równania:

1. $C_{18}H_{27}O_{12} \cdot O_3 (C_{12}H_{23}O_{11})_3 + H_2O = C_{18}H_{28}O_{13} \cdot O_2 (C_{12}H_{23}O_{11})_2 + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
2. $C_{18}H_{28}O_{13} \cdot O_2 (C_{12}H_{23}O_{11}) + H_2O = C_{18}H_{29}O_{14} \cdot O (C_{12}H_{23}O_{11}) + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$
3. $C_{18}H_{29}O_{14} \cdot O \cdot C_{12}H_{23}O_{11} + H_2O = C_{18}H_{30}O_{15} + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$

Nie zapominając, że kompleks dekstrynowy sam jeszcze uległ hydrolizie i dlatego redukuje płyn Fehlinga, a biorąc na uwagę tę okoliczność, że nie tylko końcowa dekstryna redukuje płyn Fehlinga, lecz także dekstryny wyższe, jak to wykazali: Scheibler i Mittelmeier o dekstrynie handlowej, a Mittelmeier i później Lintner i Düll o dekstrynach diastatycznych, musimy przyjąć, że hydroliza karbonilowa w grupie dekstrynowej nastąpiła zaraz na początku procesu hydrolitycznego.

Tej hydrolizie karbonilowej kompleksu dekstrynowego odpowiada zapewne pierwsze maximum wykreślonej krzywej intensywności reakcji, a pierwsza reakcja, o której istnieniu nas to maximum naucza, jest zapewne ta, podczas której następuje oprócz odszczepienia pierwszej grupy maltozowej także hydroliza w grupie dekstrynowej.

Powyższym trzem równaniom nadaję przeto następujący kształt ostateczny:

1. $C_{18}H_{27}O_{12} \cdot O_3 \cdot (C_{12}H_{23}O_{11})_3 + 2H_2O = C_{18}H_{30}O_{14} \cdot O_2 (C_{12}H_{23}O_{11})_2 + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O,$

- $$2. \quad C_{18}H_{30}O_{14} \cdot O_2 (C_{12}H_{23}O_{11})_2 + H_2O = \\ = C_{18}H_{31}O_{15} \cdot O \cdot C_{12}H_{23}O_{11} + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$$
- $$3. \quad C_{18}H_{31}O_{15} \cdot O \cdot C_{12}H_{23}O_{11} + H_2O = \\ = C_{18}H_{32}O_{16} + C_{13}H_{22}O_{11} + H_2O.$$

Dekstrynę pośrednią, składającą się z kompleksów $C_{18}H_{30}O_{14} \cdot O_2 (C_{12}H_{23}O_{11})_2$ nazwę tymczasowo dekstryną I, a tę, która składa się z kompleksów $C_{18}H_{31}O_{15} \cdot O \cdot C_{12}H_{23}O_{11}$ dekstryną II. Dekstrynę, pozostającą po odszczepieniu wszystkich grup maltozowych, nazwę dekstryną III.

Powyżej wyłuszczone zapatrywania tyczą się hydrolizy jednego kompleksu amylogenowego. Nie zapominajmy jednak, że drobina ciała tego, które poddajemy hydrolizie, składa się z wielu takich kompleksów, a mianowicie co najmniej 12, jeżeli zechcemy uznać za dobre oznaczenie ciężaru drobinowego amylodekstryny Lintnera.

Według tego, co dotychczas powiedziałem, można ogólny wzór wszystkich, ze skrobi przez karbinolową hydrolizę otrzymanych produktów napisać następująco:

$$[C_{18}H_{27}O_{12} \cdot O_3 (C_{12}H_{23}O_{11})_3]_n - (3n - x) H_2O,$$

w którym x może się zmieniać od $0 - 3n$.

Wzór ten obejmuje wszystkie możliwe ciała pomiędzy właściwą skrobią, a amylogenem.

Jeżeli wstawimy w ten wzór $x = 0$, otrzymamy wzór skrobi, jeżeli zaś wstawimy $x = 3n$, otrzymamy wzór amylogenu.

Powyższy wzór rozwinięty może mieć kształt następujący:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{18}H_{27}O_{12} \cdot O_3 \left\{ \begin{array}{l} C_{12}H_{23}O_{11} \\ C_{12}H_{23}O_{11} \\ C_{12}H_{23}O_{11} \end{array} \right. \\ \\ C_{18}H_{27}O_{12} \cdot O_3 \left\{ \begin{array}{l} C_{12}H_{23}O_{11} \\ C_{12}H_{23}O_{11} \\ C_{12}H_{23}O_{11} \end{array} \right. \\ \\ \vdots \\ \\ C_{18}H_{27}O_{12} \cdot O_3 \left\{ \begin{array}{l} C_{12}H_{23}O_{11} \\ C_{12}H_{23}O_{11} \\ C_{12}H_{23}O_{11} \end{array} \right. \end{array} \right\} - (3n - x) H_2O$$

Wskaźnik n ma tu oznaczać, że drobina zawiera n grup amylogenowych.

Za pomocą powyższego wzoru możemy sobie łatwo wyobrazić, że podczas hydrolizy złożonej drobiną skrobi powstaną nie tylko te produkty pośrednie, które zawierać będą same grupy dekstryny I, same grupy dekstryny II, albo też same grupy dekstryny III. Gdyby tylko takie ciała miały powstać, musiałyby hydroliza w każdej grupie amylogenowej złożonej drobiną skrobi posunąć się równomiernie daleko, t. zn. musiałyby każda grupa amylogenowa utracić jedną, dwie albo wszystkie grupy maltozowe. Można łatwo przewidzieć, że tak się nie stanie. W pewnym stadium procesu będą złożone drobiną skrobi tak n. p. zmienione, że niektóre z ich grup amylogenowych będą jeszcze niezmienione, niektóre będą jeszcze posiadały dwie grupy maltozowe, niektóre tylko jedną taką grupę, a inne nie będą już miały żadnej grupy maltozowej. W takim stadium procesu hydrolitycznego będziemy mieli w mieszaninie scukrzanej wielką ilość dekstryn pośrednich, stosownie do tego, jak daleko hydroliza postąpiła.

Jeżelibyśmy przyjęli za Lintnerem wielkość drobiną jego amylodekstryny około 17500, a więc przyjęli w drobinie tej amylodekstryny 12 grup amylogenowych, możemy ocenić, że pomiędzy tą amylodekstryną a dekstryną końcową możemy mieć około 1200 dekstryn pośrednich. Można już z tego wnosić, jak trudno będzie wydzielić z mieszaniny scukrzanej do pewnego stadium pojedyncze ciała w stanie czystym; własności ciał, stojących w tym szeregu blisko siebie, będą tak mało różne, że nie będą mogły służyć do rozdzielenia tych produktów.

Tak samo, jak trudne jest wydzielenie pojedynczych węglowodórów z nafty przez frakcyonowaną destylację, tak samo trudnym będzie wydzielenie pojedynczych dekstryn z mieszaniny przez frakcyonowanie alkoholem. Moglibyśmy sobie tę pracę co najwyżej w ten sposób ułatwić, że przeprowadzalibyśmy scukrzanie tak, aby tylko pewna część z całego szeregu dekstryn powstała, a ilość innych obniżona została znacznie, albo też sprowadzona do zera.

Z wszystkich tych dekstryn będą najbardziej interesujące dekstryna I i dekstryna II. Będą to typowe, wyższe dekstryny, a wszelkie inne będą się około nich grupować.

Próbowałem dekstryny te otrzymać w stanie praktycznie możliwej czystości, aby się z ich własnościami zapoznać.

Lecz po jakich cechach poznać, czy dana dekstryna jest tą lub ową dekstryną typową? Pod tym względem posiadałem tylko jedną pewną wskazówkę.

Z wzoru kompleksu dekstrynowego I. $C_{18}H_{30}O_{14} \cdot O_2 \cdot (C_{12}H_{23}O_{11})_2$ wynika, że w każdym kompleksie pozostały jeszcze dwie grupy maltozowe, z wzoru kompleksu dekstrynowego II. zaś wynika, że pozostała

w nim jeszcze jedna tylko grupa maltozowa. Wnoszę z tego, że gdy dekstryna I zostanie poddana działaniu wyciągu słodowego, to po 60—120 minutach powstanie 57·5% maltozy, a gdy dekstryna II takiemu działaniu poddana zostanie, powstanie w tym samym czasie tylko 40·4% maltozy. Byłyby to zatem charakterystyczne własności tych dekstryn.

Otrzymanie typowych dekstryn I i II.

Do litra wody, ogrzanej do 85—90°, dodano 400 g. skrobi, rozmąconej w 400 g. wody. Dodawano tę ilość skrobi w 4 porcjach, a przed wprowadzeniem nowej porcji rozpuszczano zawsze klajster za pomocą wyciągu słodowego w 70 — 75°. Po wprowadzeniu całej ilości skrobi seukrzano ją jeszcze przez kilkanaście minut w 70°, aż do ukazania się wyraźnie fioletowego odcienia po dodaniu roztworu jodu do małej próbki. Zagotowano teraz masę w celu zabicia diastazy, przesączono na gorąco i do gorącego jeszcze roztworu dodano tyle alkoholu o 95° Tr., aby się utworzył mały osad. Po ostudzeniu zwiększyła się ilość osadu, a po kilku godzinach był płyn nad osadem zupełnie klarowny. Zlany z nad osadu roztwór ogrzano na kąpeli wodnej i ponownie zadano alkoholem aż do ukazania się zmętnienia. Po ostudzeniu powstał na dnie naczynia osad. Tak otrzymano 4 wielkie frakeye, które barwiły się z jodem na niebiesko. Frakcyj tych więcej nie badano.

Po czwartym osadzie pozostały płyn zadano w temperaturze pokojowej taką ilością alkoholu absolutnego, że powstało zmętnienie. W zimnym miejscu powstał po kilku dniach osad krystaliczny. Osad ten zebrano na filtrze, przemyto takim alkoholem, który z przesączem nie dawał zmętnienia, a w końcu przemyto alkoholem absolutnym i wysuszono w ekzykatorze. Do przesączu dodano znowu absolutnego alkoholu i znowu powstał po kilku dniach osad, który tak samo jak pierwszy zebrano na sączku, przemyto i wysuszono. Tak otrzymano ośm frakcyj. Pierwsza z nich barwiła się z roztworem jodu na fioletowo - czerwono, ostatnia zaś brunatno.

Pierwsza z tych ośmiu frakcyj dawała po seukrzeniu wyciągiem słodowym 69·64% maltozy w 1 godzinie, siódma zaś dawała 56·80% maltozy w tym samym czasie.

Pierwszą frakcję rozpuściłem w takiej ilości wody, aby roztwór zawierał około 10% suchej substancji, ogrzałem na kąpeli wodnej i dodałem tyle absolutnego alkoholu, aby powstało lekkie zmętnienie. Po ochłodzeniu powstał osad, który po zlanii klarownego roztworu przemyto i osuszono alkoholem. Czysty roztwór wydzielił po kilkudniowym staniu w bardzo chłodnym miejscu nowy osad, który w mikro-

skopie okazał się jako złożony z drobnych, w gwiazdki pozrastanych igiełek. Takich krystalicznych osadów otrzymałem w ciągu dwóch tygodni jeszcze 3. Wkońcu utworzył się po długim staniu w zimnym miejscu delikatny osad, złożony z pięknych, dobrze wykształconych sferokryształów. Te krystaliczne osady przemywano naprzód odpowiednio rozwodnionym, a wkońcu absolutnym alkoholem i wysuszono w ekcykatorze.

Wysuszone, tak w igiełki jak i sferokryształy krystalizujące się osady są zupełnie białe i nie zawierają prawie wcale popiołu. W świetle się polaryzują, a szczególnie wyraźnie sferokryształy. Pod względem rozpuszczalności w wodzie różnią się kryształy igiełkowate wyraźnie od sferokryształów. Podczas gdy pierwsze rozpuszczają się w zimnej wodzie bardzo łatwo, nie rozpuszczają się w niej sferokryształy prawie wcale. W mikroskopie można jednak zauważyć, że się te sferokryształy w zimnej wodzie rozpadają na pojedyncze igiełki. W wodzie, ogrzanej do 50° rozpuszczają się sferokryształy bardzo łatwo.

Frakeye te badano za pomocą wyciągu słodowego w celu przekonania się, która z nich zawiera dekstrynę I w najczystszej formie. Postępowano przytem w sposób następujący. Aby otrzymać rezultaty, dające się porównać z rezultatami, otrzymanymi poprzednio podczas seukrzania skrobi, zachowano w przybliżeniu ten sam stosunek co do koncentracji tak roztworu badanego ciała, jak też wyciągu słodowego. Rozpuszczano zawsze pewną ilość ciała (około 1.5 g.) w wodzie i uzupełniano do 50 cm³. Do 48 cm³ tego roztworu dodawano 2 cm³ wyciągu słodowego i seukrzano 1 godzinę. Po tym czasie wyjmowano pipetą 10 cm³ seukrzonego roztworu, wlewano do zlewki, zawierającej 15 cm³ wody, poczem wlewano do tej zlewki 50 cm³ wrzącego płynu Fehlinga i utrzymywano ten roztwór przez 4 minuty we wrzeniu. W innej próbie oznaczono siłę redukcijną wyciągu słodowego w celu wykonania poprawki.

Drugi z krystalicznych osadów dał po 1-godzinnem seukrzeniu pozornie 67.3% maltozy, pierwszy dał większą jej ilość, reszta osadów dawała kolejno mniejsze ilości tego cukru.

Z wzoru, jaki kompleksowi dekstryny I przypisałem, a mianowicie C₁₈H₃₀O₁₄ · O₂ (C₁₂H₂₃O₁₁)₂, oblicza się wydatek 57.5% maltozy i 42.4% dekstryny III. Seukrzony roztwór dekstryny I powinien zatem

po 1 godzinie wykazywać pozorną zawartość $57.5 + \frac{42.4 \times 17.65}{100} =$
 $= 64.98\%$ maltozy. Wymagana przez teorię ilość maltozy nie zupełnie zgadza się, co prawda, z liczbą, otrzymaną eksperymentalnie, jeżeli się jednakże uwzględni, że dwukrotne frakcyonowanie nie wystarcza do

oczyszczenia, a wielki błąd też w tem tkwić może, że nie wiemy, jak się siła redukcyjna dekstryny III z koncentracją zmienia, można powyższe liczby uważać za dość zgodne i teorię potwierdzające.

Roztwór dekstryny I barwi się z roztworem jodu na czerwono z odcieniem fioletowym.

Siódmą podczas pierwszego frakeyjonowania otrzymaną frakcję poddano takiemu samemu frakeyjonowaniu, jakie powyżej opisano i rozdzielono ją przytem na trzy nowe frakcje. Każdą z nich badano wyciągiem słodowym jak dekstrynę I. Żadna z tych frakcyj nie kryształizowała się, lecz osadzała się bezkształtnie.

Wziąłem nieco większą ilość tej frakcyi do badania za pomocą wyciągu słodowego, wskutek czego mogłem śledzić przebieg scukrzania w miarę postępu czasu.

Otrzymałem przytem następujący wynik:

po minutach	pozorna ilość maltozy
2 "	11·53 ⁰ / ₁₀₀
3 "	15·30 "
4 "	19·57 "
5 "	23·49 "
10 "	39·15 "
15 "	46·26 "
20 "	47·83 "
30 "	50·02 "
60 "	53·84 "

Z wzoru wolnego kompleksu dekstryny II $C_{18}H_{31}O_{15} \cdot O \cdot C_{12}H_{23}O_{11}$ oblicza się wydatek 40·4% maltozy i 59·6% dekstryny III. Siła redukcyjna scukrzanej mieszaniny powinna by po 1 godzinie wykazywać zawartość w mieszaninie $40·4 + \frac{59·6 \times 17·65}{100} = 50·92\%$ maltozy.

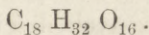
Otrzymałem tu znowu liczbę niezupełnie zgodną z teoretyczną. Jeżeli jednak uwzględnimy możliwe źródła błędów, musimy i tę zgodność uważać za wystarczającą, a to tembardziej, że można otrzymywać frakcje, dające liczby pośrednie co do wydatku maltozy.

Dekstryna II jest ciałem białym, bezkształtnym, którego roztwór barwi się z jodem na brunatno, jednakże zabarwienie to występuje dopiero po dodaniu kilku kropli roztworu jodu.

Dokładniejsze zbadanie typowej dekstryny I i II odłożyłem dla braku dostatecznej ilości materyału na później. Zamierzam wówczas otrzymać także niektóre dekstryny pośrednie.

Działanie wyciągu słodowego na dekstrynę III.

Wzór wolnego kompleksu dekstrynowego III ma kształt następujący :



Z wzoru tego można wywnioskować, że ciało to nie może dać podczas hydrolizy wyłącznie tylko heksobiozy; obok niej musi powstać także monoza, a mianowicie glukoza.

Wielu uczonych jednak twierdzi zgodnie z Dubrunfaudem i Cuisinierem, że w razie długo trwającego działania diastazy na skrobię zamienia się ona prawie całkowicie na maltozę. To twierdzenie znajdujemy też we wszystkich podręcznikach gorzelnictwa.

Twierdzenie to nie zgadza się z moim wzorem kompleksu dekstrynowego, a konsekwentnie także z całą moją teorią amylogenową; musiałem przeto postarać się o ostateczne rozstrzygnięcie tej spornej kwestyi. Rozpocząłem badania nad długotrwałym działaniem wyciągu słodowego na skrobię. Przeprowadzenie takiego doświadczenia jest przez to utrudnione, że w mieszaninie scukrzanej rozwijają się prędzej lub później mikroorganizmy i próbę niszczą. Ażeby dojść do celu, potrzeba użyć środków antyseptycznych. Najczęściej dotychczas używano do tego celu chloroformu. Tak używał go n. p. A. Meyer ¹⁾ do swoich doświadczeń nad działaniem wyciągu słodowego na maltozę.

Z rozmaitych powodów, których tu wyliczać nie będę, zdawał mi się chloroform niezupełnie nadający się do tego celu; użyłem przeto formaldehydu, który został dokładnie zbadany jako środek antyseptyczny roztworów diastazy przez A. Clussa i A. Felbera ²⁾ w ich próbach nad fermentacją. Na 1000 cm³ płynu użyłem 2·5 cm³ tak zw. formolu (40 procentowy roztwór wodny formaldehydu) i przekonałem się, że w razie takiej dawki po kilku miesiącach nawet nie rozwijają się w płynie mikroorganizmy, a diastaza zawsze zachowuje swoją siłę scukrzania.

Doświadczenie przeprowadziłem w sposób następujący: Przez gotowanie klajstru skrobi pod ciśnieniem otrzymałem roztwór skrobi, który przesączyłem i uzupełniłem do pewnej objętości. W roztworze tym oznaczono zawartość skrobi i przeliczono na amylogen. Do pewnej ilości tego roztworu dodano odmierzoną ilość formolu, oraz pewną ilość wy-

¹⁾ Untersuchungen über die Stärkekörner, p. 57.

²⁾ Ztschr. f. Spir. Ind. 1898, p. 29.

ciągu słodowego. Równolegle dodano do takiej samej ilości wody takie same ilości formolu oraz wyciągu.

Od czasu do czasu wyjmowano ze scukrzanej mieszaniny po 25 cm³, uzupełniano do 100 cm³ i tak rozwodnionego płynu brano 25 cm³ do redukcji płynu Fehlinga. Tak samo postępowano z roztworem kontrolującym. Różnica z tak oznaczonych ilości zredukowanej miedzi dawała tę ilość miedzi, która została zredukowana przez scukrzoną część skrobi. Z tych ilości obliczono pozorną ilość pozostałej w roztworze maltozy.

Dwieście czterdzieści cm³ roztworu skrobi, zawierających 5,3076 g. amylogenu, zadano 6 cm³ 4-procentowego roztworu formaldehydu i 24 cm³ wyciągu słodowego. Takimi samymi ilościami formaldehydu i wyciągu zadano 240 cm³ wody. Tak roztwór skrobi, jak i roztwór wyciągu słodowego przechowywano w szczelnie zatkniętych fiolkach, tak, że ulatnianie się wody nie mogło nastąpić.

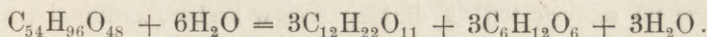
Dwadzieścia pięć cm³ roztworu skrobi, zadanego wyciągiem słodowym zawierała 0,491445 g. amylogenu. 25 cm³ tego roztworu uzupełniono do 100 i 25 cm³ rozcieńczonego brano do redukcji płynu Fehlinga. Otrzymane rezultaty zestawiono w poniżej umieszczonej tabeli

Nr.	dzień	godzina	Ilość miedzi		Różnica	Ilość maltozy		Uwaga
			z roztworu głównego	z roztworu kontrolnego		w g.	w % amylogenu	
			rozpoczęto doświadczenie					
1	7/II	12 ta w poł.	0 1606	0 0538	0 1068	0 09254	75 32	Po każdej próbie badano, czy diastaz jest jeszcze czynny. Okazało się, że 24/IV scukrzył on małą próbkę amylogenu o tyle, że po pięciu minutach już nie dawał już zabarwienia.
2	7/II	6 ta popoł.	0 1620	0 0538	0 1082	0 09390	76 42	
3	8/II	10 ta rano	0 1682	0 0535	0 1147	0 09960	81 09	
4	9/II	12 ta w poł.	0 2052	0 0596	0 1456	0 12744	103 72	
5	23/II	4 ta popoł.	0 2190	0 0637	0 1553	0 13617	110 83	
6	14/III	dto	0 2278	0 0639	0 1639	0 1439	117 12	
7	28/III	dto	0 2375	0 0638	0 1737	0 1527	124 28	
8	13/IV	dto	0 2425	0 0648	0 1777	0 1563	127 20	

Doświadczenie powyższe dowodzi, że podczas długo trwającego działania wyciągu słodowego na roztwór skrobi powstaje nie tylko sama maltoza, lecz także jakiś silniej redukujący cukier, niewątpliwie glu-

koza. Skoro Brown i Heron ¹⁾, a bardziej dokładnie jeszcze A. Meyer ²⁾ wykazali, że wyciąg słodowy nie hydrolizuje maltozy, dowodzi moje doświadczenie, że silniej redukujący cukier w powyższej mieszaninie powstał nie z maltozy, lecz z dekstryny, pozostałej po odszczerpieniu grup maltozowych.

Ostateczną hydrolizę kompleksu amylogenowego może wyrażać wzór:

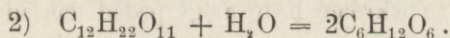
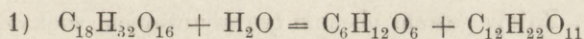


Według tego równania, powstaje ze 100 cz. amylogenu 67·85 cz. maltozy i 35·71 cz. glukozy. Jeżeli siłę redukcyjną maltozy oznaczamy liczbą 100, to siłę redukcyjną glukozy musimy oznaczyć liczbą 161·2. Roztwór skrobi powinien zatem po długotrwałej hydrolizie wykazać pozorną zawartość $67·85 + \frac{35·71 \times 161·2}{100} = 125·4\%$ maltozy.

Po uwzględnieniu wszelkich możliwych błędów doświadczenia zgadza się liczba, otrzymana w doświadczeniu, dobrze z liczbą teoretyczną.

Obecność glukozy w scukrzonych diastazem roztworach skrobi stwierdzali rozmaici uczeni, a Musculus otrzymał nawet większą jej ilość z takiego roztworu; zawartość glukozy tłumaczono jednak reakcjami ubocznymi albo działaniem mikroorganizmów, nigdy zaś nie domyślano się nawet związku tego faktu z procesem diastatycznej hydrolizy skrobi.

Można przewidzieć, że ostateczne scukwienie kompleksu dekstrynowego odbywa się w dwóch stadyach, dających się uzmysłowić następującymi równaniami:



W pierwszym stadyum powinna obok glukozy powstać także heksobioza, która w dalszej hydrolizie rozpada się na dwie drobiny glukozy. Ponieważ, jak wyżej powiedziano, niektórzy uczeni wykazali, że maltoza nie ulega hydrolizie pod wpływem wyciągu słodowego, musi heksobioza, jaka w pierwszym stadyum hydrolizy dekstryny powstaje, różnić się od maltozy.

Przypuściłem zaraz, że ta ewentualna heksobioza będzie izomaltozą, wykrytą przez Lintnera w ekstrakcie piwnym. Aby się o prawdziwości mego przypuszczenia przekonać, wykonałem następujące doświadczenie:

1) Ann. Ch. Pharm. 199, p. 205.

2) Untersuchungen über die Stärkekörner p. 57.

Wyciąg słodowy zadałem alkoholem w celu oddzielenia diastazy od ewentualnie zawartej tam glukozy, rozpuściłem w wodzie ponownie i strącałem alkoholem jeszcze dwa razy. Wkońcu rozpuściłem diastazę w wodzie i roztworu tego użyłem do doświadczenia.

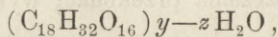
Dekstrynę, otrzymaną po oddzieleniu kompleksów maltozowych w 1—2 godzinnej hydrolizie skrobi, rozpuszczono w wodzie, dodano odpowiednią ilość formaldehydu i powyższego roztworu diastazu, poczem pozostawiono roztwór ten na dłuższy czas w kolbee, zatkanej papierem. Po 21 dniach ogrzewano roztwór ten według przepisu E. Fischera z octanem fenilhydrazyny przez $1\frac{3}{4}$ godziny na kąpeli parowej. Wydzielił się przytem ozazon w postaci żółtych kłaczków. Po rozcieńczeniu gorącą wodą odsączono wydzielony osad i przemyto na filtrze gorącą wodą. Z przesączu wydzielił się po ostygnięciu nowy osad. Osad zebrany na filtrze, zanieczyszczony topił się w 200° . Po dwukrotnem przekrystalizowaniu z alkoholu topił on się dokładnie w 203° . Był to zatem glukozazon.

Rozpuszczalny w gorącej wodzie ozazon, a więc biozazon, topił się początkowo niedokładnie w 145 — 149° ; po trzykrotnem przekrystalizowaniu spiekał się w 150° , a topił się w 153° , po pięciokrotnem przekrystalizowaniu topił on się przy szybkim ogrzaniu dość dokładnie w 153° .

Biozazon krystalizuje się z gorącej wody w mikroskopowe, krótkie igielki, złożone w kulkowate skupienia. Podczas suszenia w eksykatorze brunatniało to ciało, a po roztarciu dawało silnie żółty proszek. Było to zatem niewątpliwie to samo ciało, które Lintner otrzymał z izomaltozy. Zajęty jestem obecnie przygotowaniem większej ilości tego ciała i mam nadzieję, że wkrótce będę mógł podać dokładniejszy opis jego własności i że powyższe dane uzupełnię oznaczeniem ciężaru drobinowego tego ciała.

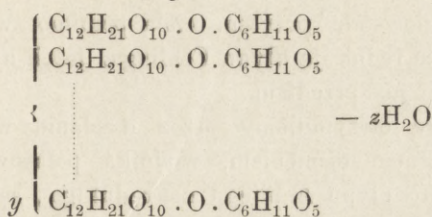
Jeżeli wyniki doświadczeń powyższych zastosujemy do wytłumaczenia hydrolizy dekstryny, złożonej z większej ilości prostych kompleksów dekstrynowych, możemy sobie łatwo przedstawić powstanie dekstryn pośrednich, leżących pomiędzy dekstryną III a izomaltozą, względnie glukozą.

Wzór takiej, z większej ilości kompleksów dekstrynowych złożonej dekstryny może być pisany ogólnie:



przyczem y i z są nieznanne nam dotychczas liczby; z musi do y stać w pewnym prostym stosunku.

Uwzględniając, że każdy kompleks dekstrynowy składa się z kompleksu heksobiozy i glukozy, możemy powyższy wzór ogólny napisać także w postaci rozwiniętej:



przyczem wskaźnik y oznacza ilość grup dekstrynowych w drobinie.

Na to ciało będzie działała diastaza w ten sposób, że odbędą się karbinolowe i karbonilowe procesy hydrolityczne. Hydrolizy karbinolowe mogą rozszczepić tę z y kompleksów złożoną drobinę na kilka mniejszych drobin, lecz zawierających grupy biozowe i glukozy w tym samym stosunku, co pierwotna dekstryna, hydrolizy karbonilowe zaś wywołają stopniowe odszczepianie się grup glukozy. Łatwo zrozumiałe przeto będzie, że możemy w tym przypadku otrzymać wielką ilość ciał pośrednich, które, o ile drobiną będzie większa, będą miały jeszcze charakter dekstryny, gdy zaś hydroliza postąpi dalej, będą okazywały własności cukrów. Im dalej te dekstryny będą zhydrolizowane, tem większą będzie ich siła redukcyjna, a tem mniejsza ich skręcalność.

Do tych dekstryn będą niewątpliwie należeć maltodekstryna Herzfelda ¹⁾, niektóre achroodekstryny innych chemików, α i β maltodekstryna Linga i Bakera ²⁾ i w najnowszym czasie przez H. Johnsona przyjmowane tak zw. glukoamyliny ³⁾.

Rozdzielenie pojedynczych jednostek chemicznych będzie tu jeszcze trudniejsze, aniżeli w wyższych dekstrynach, gdyż tu i alkohol okaże się do rozdzielania tych ciał nieprzydatny. Zamyslałem użyć do tego celu innych rozpuszczalników.

Zestawienie wyników badań.

Wyniki moich badań dadzą się streścić w następujący sposób:

1. Ziarna skrobi składają się z ciała jednolitego, które samo tylko ma chemiczny skład $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.
2. Należy odróżnić dwa rodzaje hydrolizy skrobi, hydrolizę karbinolową i karbonilową, a to stosownie do tego, czy składniki wody

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 12, p. 2120.

²⁾ Journ. of the Federated Institutes of Brewing Vol. III. 1897, p. 275.

³⁾ Journ. of the Chem. Soc. zeszyt czerwcowy, 1898.

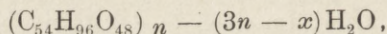
rozbijają wiązanie eterowe pomiędzy dwiema grupami karbinolowemi, czy też pomiędzy takimi grupami, z których co najmniej jedna jest grupą karbonilową. Podczas hydrolizy karbinolowej nie powstaje wolna grupa karbonilowa, a powstałe przytem ciała pomimo swego hydrolytycznego pochodzenia nie redukują płynu Fehlinga, jeżeli hydrolizowane ciało nie zredukowało go już przedtem.

3. Produkty, które otrzymujemy przez działanie wrzącej wody pod zwykłym i zwiększonym ciśnieniem, wodnika potasowego i dwutlenku sodowego, a które płynu Fehlinga nie redukują, są produktami hydrolytycznymi, powstałymi przez hydrolizę karbinolową.

4. Najprostszym takim produktem hydrolizy jest amylogen, mający skład $C_{54}H_{96}O_{48}$.

Drobina skrobi i wszystkich pomiędzy skrobią a amylogenem leżących produktów, składa się z wielkiej, dotychczas nie dającej się oznaczyć liczby kompleksów amylogenu, które są połączone między sobą wiązaniami eterowemi. Wiązania te istnieją pomiędzy grupami karbinolowemi.

5. Skład wszystkich tych produktów da się wyrazić ogólnym wzorem:



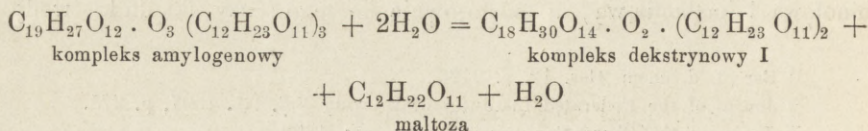
w którym n jest nieznanne, a x zmiennie od $0 - 3n$.

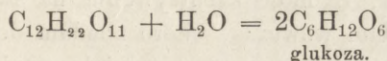
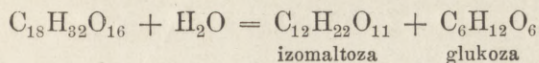
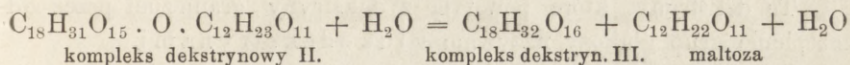
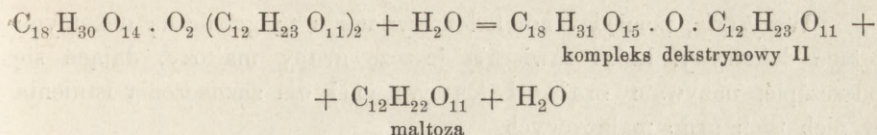
6. Kompleks amylogenu jest złożony z trzech grup maltozy, połączonych z grupą dekstryny, zawierającą 18 atomów węgla. Grupa dekstryny zaś składa się z 3 grup glukozy, z których 2 tworzą izomaltozę.

7. Podczas hydrolizy kompleksu amylogenu odszczepiają się, w pierwszym stadyum, po kolei wszystkie grupy maltozy, a grupa dekstryny pozostaje prawie nietknięta. W razie długo trwającego działania wyciągu słodowego rozpada się grupa dekstryny na izomaltozę i glukozę, a wreszcie i izomaltoza rozpada się na dwie drobinny glukozy tak, że pod koniec diastatycznej hydrolizy skrobi roztwór zawiera tylko maltozę i glukozę.

8. Podczas diastatycznej hydrolizy kompleksu amylogenu powstają produkty pośrednie.

Hydrolizę tę można w pojedynczych okresach przedstawić za pomocą następujących równań:





W czasie diastatycznego rozkładu ciał, powstałych w razie karbinolowej hydrolizy skrobi, a złożonych z wielkiej ilości grup amylogenu, otrzymuje się wielką ilość ciał charakteru dekstryny. Z ciał tych mogą te, które składają się z samych kompleksów dekstryny I, II i III być uważane za typowe.

ZAKOŃCZENIE.

Jakkolwiek badania moje nie mogą być uważane za ukończone i muszą być o tyle co najmniej uzupełnione, aby otrzymać także produkty rozkładu wolnego amylogenu, gdyż ciała te będą miały zapewne interesujące własności, sądzę, że dotychczasowe wyniki badań o tyle rozświetliły proces diastatyczny, że można przystąpić do reformy nomenklatury na tem polu. Reforma taka jest, mojem zdaniem, konieczna, jeżeli chcemy w dalszych pracach osiągnąć łatwe porozumienie się.

Proponuję więc co następuje:

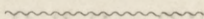
Wszystkie przez hydrolizę skrobi otrzymywane produkty, z wyjątkiem cukrów, nazywam ogólnie dekstrynami, co zresztą jest zgodne z dotychczasowem użyciem tej nazwy.

Te dekstryny, które powstały ze skrobi za pomocą hydrolizy karbinolowej, które więc nie redukują płynu Fehlinga i z roztworem jodu dają znane, indygowo niebieskie zabarwienie nazywam ogólnie amylodekstrynami.

Dekstrynę, powstającą z jakiegokolwiek amylodekstryny przez odszczepienie się wszystkich grup maltozy nazywam dekstryną graniczną.

Wszystkie, pomiędzy amylodekstrynami a tą graniczną dekstryną leżące dekstryny, które zawierają jeszcze grupy maltozy, dające się odszczepić, nazywam maltodekstrynami dla zaznaczenia istnienia w nich tych grup maltozowych.

Te dekstryny, które powstają z dekstryny granicznej przez odszczepienie grup glukozy nazywam glukodekstrynami.



W końcu nadmieniam, że moje zapatrywania na strukturę kompleksu amylogenowego podam wówczas, skoro zbadam dokładniej izo-maltozę, która będzie kluczem do rozwiązania tej kwestyi.

