

9580 1.190152 1030
WYDAWNICTWA POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
№ 2.

S. OTOLSKI

ZWIĄZKI INOZYTOFOSFOROWE

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WARSZAWA 1931

inw. 2586

Szafa: 6
Półka: 14

6/14

586.

K. 196/52.

10.56.
Dział wydawniczy
WYDAWNICTWA POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

WYDAWNICTWA POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
№ 2.

11.3.

S. OTOLSKI

ZWIĄZKI INOZYTOFOSFOROWE

NAKŁADEM POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WARSZAWA 1931

WYDZIAŁ BIOLOGII I ZOOLOGII
UNIWERSYTET WARSZAWSKI

1950

WYDZIAŁ BIOLOGII I ZOOLOGII



2586

Druk. W. Nowakowski, Warszawa, Polna 70. Telefon 884-12.

OMYŁKI SPOSTRZEŻONE PO UKOŃCZENIU DRUKU.

Str.	wiersz	wydrukowano	być winno
31,	15 od dołu	drzew iglastych —	drzew iglastych)
32,	13 od góry	W ten sam sposób,—	W tensam sposób
32,	10 od dołu	estrów, i eterów —	estrów i eterów
36, odnośn. ¹⁾		R. Anderson i Kulp, 43 , 469 (1920)	R. Anderson i Kulp, J. Biol. Chem. 43 , 469 (1920),
38, odnośn. ²⁾		3 37	3037.
39,	25 od góry	Posternaka —	Posternaka,
43,	6 od dołu	melibdenowym —	molibdenowym
45,	16 „	strychiny —	strychniny
49,	2 „	.3HO —	.3H ₂ O.
53,	3 „	tą —	tę
54,	17 od góry	nozytosześćiofosforo- wego —	inozytosześćio- fosforowego
58,	19 od góry	przedstawa —	przedstawia
60,	13 od góry	oznaczeniu —	oznaczenia
60, odnośn. ³⁾		Chem. Zentr. 1910, II, 590. —	Chem. Zentr. 1914, II, 590.
64,	14 od góry	Heubner i Reeb ¹⁾ —	Heubner i Reeb ²⁾
64,	6 od dołu	alkoholu ²⁾ . —	alkoholu ³⁾ .
71,	18 od góry	objętości —	objętości
75,	15 od dołu	syntetycznie, —	syntetycznie,
81,	1 od dołu	Bull'acad —	Bull. l'acad.

SKRÓTY

BIBLIOGRAFICZNE TYTUŁÓW CZASOPISM.

Ann. Chim.	Annales de Chimie.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmazie.
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift.
Bull. soc. chim.	Bulletin de la société chimique de France.
Chem. Polski	Chemik Polski.
Chem. Zentr.	Chemisches Zentralblatt.
Chem. Ztg.	Chemiker Zeitung.
Compt. rend.	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'academie des sciences.
Gazz. chim. ital.	Gazetta chimica italiana.
J. Am. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry.
J. Chem. Soc.	Journal of the Chemical Society.
Pharm. Ztg.	Pharmazeutische Zeitung.
Roczniki Chem.	Roczniki Chemji.
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie.
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie.

TREŚĆ:

Wstęp.

- I. Zarys historyczny.
 - II. Skład i budowa kwasu fosforoorganicznego, znajdującego się w nasionach roślin.
 - III. Synteza kwasu fitynowego.
 - IV. Inozyt.
 - V. Rozpowszechnienie soli kwasu inozytofosforowego (fityny) i sposoby ich wydzielenia.
 - VI. Fizyczne i chemiczne własności kwasu inozytofosforowego (fitynowego) oraz jego soli.
 - VII. Niższe kwasy inozytofosforowe.
 - VIII. Badania analityczne fityny.
 - IX. Opis analizy związków inozytofosforowych.
 - X. Zakończenie.
- Piśmiennictwo.
- Zestawienie porównawcze danych analitycznych preparatów inozytofosforowych, znajdujących się w handlu.
-

I. X-ray diffraction
 II. Infrared spectroscopy
 III. Ultraviolet spectroscopy
 IV. Mass spectrometry
 V. Nuclear magnetic resonance
 VI. Electron microscopy
 VII. X-ray fluorescence
 VIII. Laser Raman spectroscopy
 IX. Photoacoustic spectroscopy
 X. Scanning electron microscopy
 XI. Atomic force microscopy
 XII. Scanning tunneling microscopy
 XIII. Field emission scanning electron microscopy
 XIV. Cryo-electron microscopy
 XV. Cryo-scanning electron microscopy
 XVI. Cryo-scanning tunneling microscopy
 XVII. Cryo-field emission scanning electron microscopy
 XVIII. Cryo-atomic force microscopy
 XIX. Cryo-scanning tunneling microscopy
 XX. Cryo-field emission scanning electron microscopy

WSTĘP.

Sprawa znaczenia fosforu w życiu zwierząt i roślin interesowała mnie od lat wielu. Wśród związków fosforowych główną uwagę zwracałem na połączenia organiczne, a wśród tych na fosfatydy pochodzenia zwierzęcego i inozytofosforany pochodzenia roślinnego.

Lecytyna i fityna, które są przedstawicielami tych dwóch ważnych grup i posiadają szerokie zastosowanie w lecznictwie, były tematem mego zainteresowania. Od roku 1904 studjowałem bardzo modną wówczas sprawę lecytyny i lecytanów^{1,2,3)}, od roku zaś 1909 uwagę swoją przenieśliem na wielce interesujący już wtedy preparat leczniczy, wprowadzony pod nazwą fityny (Phytin⁴⁾).

Posiadane przeze mnie obserwacje, dotyczące się sposobów otrzymywania organicznych związków fosforowych z nasion oleistych, a sprowadzające się w zarysach ogólnych z jednej strony do ługowania surowców płynami kwaśnymi i strącania alkalicznie lub z drugiej strony do strącania i filtracji wyciągów przy ogrzewaniu⁵⁾, doprowadziły mnie w roku 1917 do opracowania metody fabrykacji preparatu inozytofosforowego⁶⁾.

¹⁾ S. Otolski, Biochem. Z. 4, 124, (1907) (wydane również jako dysertacja po rosyjsku, a następnie po polsku).

²⁾ S. Otolski, Chem. Polski 10, 454, (1910).

³⁾ S. Otolski u. S. Biernacki, Biochem. Z. 41, 375, (1912).

⁴⁾ Phytin. Nazwa zastrzeżona dla soli kwasu organicznofosforowego, otrzymanych z nasion roślin przez S. Posternaka, Pharm. Ztg. 51, 22; Chem. Zentr. 1904, II, 717; 1906, II, 1862.

⁵⁾ S. Biernacki udzielił mi w r. 1916 wiadomości o wytrącaniu substancji fosforowej z wyciągów kwasowych nasion zapomocą ogrzewania i filtracji płynów na gorąco. Prof. S. Biernackiemu składam w tem miejscu swe podziękowanie.

⁶⁾ Polsk. Pat. 11053 (1929). Phospit, nazwa zastrzeżona. Polsk. Urz. Pat. Nr. 9810 (1925).

Okres wielkiej wojny światowej i brak z tego powodu literatury nie dały mi narazie możności przekonania się, że spostrzeżenia, notowane przeze mnie, znane już były innym autorom, przekonałem się o tem dopiero wtedy, kiedy substancję inozytofosforową z kuchów nasion oleistych otrzymywałem na skalę masową.

W chwili, kiedy miałem dostęp do literatury, posiadałem już nagromadzone obserwacje z praktyki własnej. Obserwacje te wraz z wiadomościami uzyskanymi z literatury ułatwiły mi wyjaśnienie niektórych szczegółów i wprowadzenie ulepszeń w fabrykacji substancji inozytofosforowej.

Wielce ciekawa literatura związków inozytofosforowych przedstawiała się w początkach, jak zresztą przedstawia się i obecnie, dość chaotycznie, streszczenie więc tej literatury uważam za rzecz korzystną.

Zadaniem pierwszej części pracy niniejszej będzie przedstawienie ogólnego poglądu na związki inozytofosforowe i na metody ich badania, zadaniem zaś części drugiej, którą przygotowuję — usystematyzowanie nagromadzonych w znacznej mierze danych praktycznych, dotyczących się sposobów otrzymywania substancji inozytofosforowej.

I.

ZARYS HISTORYCZNY.

Pierwsze dane, dotyczące fosforowych związków organicznych, znajdujących się w nasionach roślin, spotykamy w pracach Palladina ¹⁾ oraz Schulzega i Wintersteina ²⁾. Palladin w roku 1895 wydzielił z nasion czarnej gorczycy organiczne związki fosforu. Pewne dane wskazują na to, że słynny botanik Pfeffer już w roku 1872 stwierdził obecność fosforowych związków organicznych w ziarnach aleuronowych nasion. Ważną okoliczność, charakteryzującą chemizm tych związków, ustalił Winterstein ³⁾, który przy hydrolizie ich stwierdził powstawanie inozytu i kwasu fosforowego.

Późniejsze już, lecz bardziej obszerne badania chemiczne zawdzięczamy Posternakowi ⁴⁾, który w roku 1900 opisał związek wydzielony z nasion jodły. Związek ten następnie został otrzymany z innych nasion i części roślin (dyni, grochu, soczewicy, łubinu białego i żółtego oraz kartofli). Szczegółowe badania związków fosforowych organicznych podane są w pracy Posternaka ⁵⁾ „Sur la matière phospho-organique de réserve des plantes à chlorophylle”. Pracę tę należy uważać jako pierwszą ścisłą pracę chemiczną w tej dziedzinie. Wydzielenie kwasu fosforoorganicznego Posternak wykonywał sposobem następującym: drobno sproszkowane, uprzednio odtłuszczone nasiona ekstrahował rozcieńczonym kwasem solnym, przesącz zadawał octanem sodu i strącał z niego zapomocą octanu miedzi sól miedzio-

¹⁾ W. Palladin, Z. Biol. (1894), 191.

²⁾ E. Schulze i E. Winterstein. Z. physiol. Chem. 22, 90.

³⁾ E. Winterstein, Ber. 30, 2299 (1897).

⁴⁾ S. Posternak, Revue générale de Botanique XII, 5 (1900).

⁵⁾ S. Posternak, Compt. rend. 137, 202 (1903); Chem. Zentr. 1903, II, 678.

wą kwasu fosforoorganicznego, sól tę po oddzieleniu i przemyciu rozkładał zapomocą siarkowodoru i otrzymany po strąceniu siarczku miedzi przesącz wyparowywał pod zmniejszonym ciśnieniem do konsystencji syropu, pozostałość przez zadanie alkoholem zamieniał na ciało stałe, które suszył i proszkował.

Nasiona badanych przez Posternaka roślin zawierają wspomniany kwas w postaci soli magnezowych i wapniowych (z nieznaczną domieszką żelaza i manganu). Sole te Posternak otrzymywał pod postacią białego, rozpuszczalnego w wodzie proszku, w ilościach 1,5—2,2% w stosunku do wagi użytych nasion.

Już w pierwszej pracy swojej Posternak rozwiązał ważne z punktu widzenia chemii biologicznej zagadnienie, dotyczące stosunku zawartości fosforu, związanego pod postacią kwasów organicznych, do ogólnej zawartości fosforu w nasionach, przyczem stwierdził, że znaczna ilość fosforu, zawartego w nasionach, związana jest w substancji organicznej (70—95%), co widoczne jest z następującego zestawienia:

Nasiona	% P		Stosunek P organicznego do P ogólnego w ‰-ch
	ogólny	organiczny	
Jodła	0,656	0,600	91,46
Odtłuszczone ziarna konopi	1,460	1,330	91,44
Słonecznik	0,830	0,723	86,26
Groch	0,367	0,260	70,8
Soczewica	0,299	0,247	82,6
Biała fasola	0,512	0,418	71,6

Specjalne badania Posternaka dowiodły, że miejscem lokalizacji związków fosforoorganicznych w nasionach są ziarna aleuronowe.

Zastanawiając się nad składem chemicznym otrzymanego kwasu fosforoorganicznego, Posternak na zasadzie analiz soli magnezowych i wapniowych doszedł do wniosku, że kwas ten posiada wzór CH_3PO_3 . Porównywując wzór ten z wzorem kwasu fosforowego H_3PO_4 , Posternak dochodzi do wniosku w swojej pracy, że kwasy te różnią się elementami aldehydu mrówkowego (CH_2O). Dalej mówi, że zestawienie tego faktu ze spostrzeżeniami Schimpera nad wpływem światła i chlorofilu na asymilację fosforanów mineralnych zdaje się wykazywać, że te ostatnie podczas

asymilacji chlorofilowej podlegają przekształceniu na cząsteczki organiczne bez udziału w syntezie tej albuminoidów; wreszcie, że z chemicznego składu danej materji zdaje się bezpośrednio wynikać potwierdzenie hipotezy Baeyera w sprawie roli aldehydu mrówkowego przy asymilacji kwasu węglowego.

Mylny początkowo pogląd Posternaka na skład organicznego związku fosforowego i uporczywe poszukiwania przez tego autora elementów aldehydu mrówkowego we wzorze kwasu, zaciemniły w znacznym stopniu pogląd na kwestję budowy związków fosforoorganicznych.

W następnej pracy Posternaka¹⁾, ogłoszonej w roku 1903, pod tytułem: „Sur les propriétés et la composition chimique de la matière phospho-organique de réserve des plantes à chlorophylle” znajdujemy już bardziej szczegółową charakterystykę chemiczną kwasu fosforoorganicznego oraz ściślejsze dane analityczne. Kwas ten opisuje Posternak jako gęsty, żółty płyn (a nie jak poprzednio jako ciało stałe) o smaku kwaśnym, rozpuszczalny w dowolnym stosunku w wodzie, dość łatwo rozpuszczalny w alkoholu, nierozpuszczalny natomiast w eterze, chloroformie i kwasie octowym. Płynny ten kwas nie zastyga w temperaturze 20°, a podczas ogrzewania, wskutek częściowego rozkładu, ciemnieje. Po zobojętnieniu kwasu ługiem w obecności fenoloftaleiny lub oranżu metylowego, powstają bezkształtne sole. Z chlorkiem żelazowym i roztworem azotanu srebra kwas ten daje biały osad; z wodnymi roztworami soli magnezowych, wapniowych lub barowych również powstają osady, które dość dobrze rozpuszczają się w kwasach mineralnych. Roztwór molibdenjanu amonowego z rozcieńczonego (poniżej 1%) kwasu nie strąca osadu, natomiast przy ogrzewaniu mieszaniny osad powstaje dość obfity. Roztwór soli sodowej kwasu fosforoorganicznego rozpuszcza sole magnezowe, wapniowe i manganowe tegoż kwasu, przyczem udaje się otrzymać sole podwójne, jak na przykład sól wapniową $2C_2H_4O_9P_2Na_4 + C_2H_4O_9P_2Ca_2 + 8H_2O$, krystalizującą w postaci drobnych igiełek.

Na podstawie analiz powyższej soli i wolnego kwasu Posternak dochodzi do wniosku, że wzór przytoczony w pracy

¹⁾ S. Posternak, Compt. rend. 137, 337 (1903); Chem. Zentr. 1903, II, 728.

jego poprzedniej nie jest dokładny i wypowiada się, że skład kwasu fosforoorganicznego odpowiada wzorowi: $C_2H_8O_9P_2$.

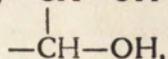
Trzecia praca Posternaka ¹⁾ ogłoszona w r. 1903 dotyczy budowy kwasu fosforoorganicznego z nasion roślin i nosi tytuł: „Sur la constitution de l'acide phospho-organique de réserve des plantes vertes et sur les premiers produits de réduction du gaz carbonique dans l'acte de l'assimilation chlorophyllienne“.

Jak widać już z tytułu pracy, Posternak, rozpatrując budowę kwasu fosforoorganicznego, dąży do ujęcia wniosków swych doświadczeń w celu odpowiedzi na zagadnienia procesów biochemicznych, zachodzących w roślinach przy asymilacji i dlatego nadaje on główne znaczenie aldehydowi mrówkowemu, ewentualnie hipotetycznemu izomerowi $CH(OH)$. Opinia ta zgóry przez Posternaka przesądzona ponownie doprowadziła go do nieprawidłowych wniosków.

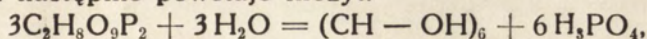
Posternak poddał działaniu kwasu siarkowego w temperaturze 150 — 160° organiczny kwas fosforowy. Produktem tej reakcji okazał się, jak to stwierdził Posternak z całą pewnością, — inozyt. Ponieważ wydajność otrzymanego inozytu wynosiła 97,8% ilości teoretycznej, przyjęc można było jako pewnik, że organiczna substancja, powstająca z kwasu fosforoorganicznego, jest wyłącznie inozytem. Posternak jednak wyciągnął z tego inny zupełnie wniosek. Mówi on mianowicie w swej pracy powyższej, że „na pierwszy rzut oka należałoby przypuszczać, że badany kwas fosforoorganiczny posiada wzór sześcioposforowego estru inozytu, lecz przypuszczenie to winno być odrzucone“(!). Najprostszy i najprawdopodobniejszy pogląd na budowę kwasu fosforoorganicznego został przez Posternaka odrzucony na podstawie następujących rozważań: alkalja, według obserwacji Posternaka, nie zmydlają tego związku nawet przy 100°, podczas gdy estry łatwo ulegają w tych warunkach zmydleniu. Ciężar cząsteczkowy kwasu fosforoorganicznego według oznaczenia Posternaka wynosił 180, zaś z obliczenia dla wzoru $C_2H_8O_9P_2$ ciężar cząsteczkowy wynosi 238, ale uwzględniając dysocjację kwasu, Posternak znajdował wynik doświadczenia zadawalającym i odpowiadającym podanemu wzorowi. Powstawanie inozytu z kwasu fosforoorganicznego pod wpływem

¹⁾ S. Posternak, *Compt. rend.* 137, 439 (1903); *Chem. Zentr.* 1903, II, 796.

kwasu siarkowego, Posternak objaśniał w ten sposób, że trzy mole kwasu fosforoorganicznego, odszczepiając 6 moli kwasu fosforowego, dają trzy grupy —CH—OH



z których następnie powstaje inozyt:



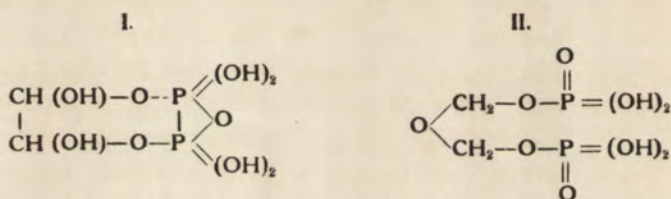
czyli innymi słowy, według Posternaka, inozyt powstaje jako produkt wtórny dopiero po rozszczepieniu cząsteczki kwasu fosforoorganicznego.

Syntezę kwasu fosforoorganicznego w roślinach Posternak objaśniał w swojej pracy w ten sposób, że przy redukcji CO_2 w zielonych częściach roślin przy udziale chlorofilu powstaje, nieistniejący w stanie wolnym, alkoholowy izomer aldehydu mrówkowego — CH(OH) , a przy związaniu cząsteczek tego hipotetycznego ciała z kwasem fosforowym powstaje wspomniany kwas fosforoorganiczny, przy operacji zaś zmydlenia może powstać inozyt.

II.

SKŁAD I BUDOWA KWASU FOSFOROORGANICZNEGO, ZNAJDUJĄCEGO SIĘ W NASIONACH ROŚLIN.

Według Posternaka ¹⁾ z badań analitycznych samego kwasu i jego soli wynika, że skład kwasu fosforoorganicznego, otrzymanego z nasion roślin, wyraża się wzorem empirycznym $C_2H_3O_9P_2$. Opierając się na przypuszczeniu, że atomy fosforu w kwasie związane są z atomami węgla nie bezpośrednio, a za pomocą tlenu, Posternak proponuje dwa wzory strukturalne dla $C_2H_3O_9P_2$, a mianowicie:



Przyjmując pod uwagę, że w badanej substancji nie udało się wykryć grup hydroksylowych, związanych z węglem, Posternak uważa wzór drugi za bardziej prawdopodobny i związek ten nazywa kwasem anhydrooksymetylenodwufosforowym.

Wzór zaproponowany przez Starkensteina ²⁾ w pracy jego pod tytułem: „Die biologische Bedeutung der Inositphosphorsäure“ zbliża się do pierwszego wzoru Posternaka.

Starkenstein już w roku 1911 twierdził, że fityna jest kompleksem związków inozytofosforowych, że fityna handlowa

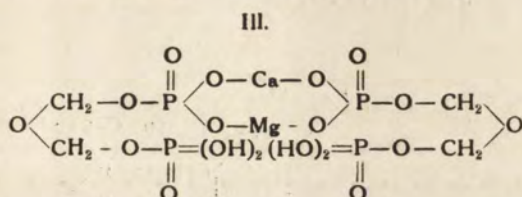
¹⁾ S. Posternak, Compt. rend. 137, 202 (1903); Chem. Zentr. 1903, II, 873.

²⁾ E. Starkenstein, Biochem. Z. 30, 56 (1911).

nie jest produktem czystym i wreszcie, że fityna jest źródłem wolnego inozytu w organizmach roślinnych.

Starkenstein wyraził przypuszczenie, że dla rozwoju tkanek w organizmie żywym inozyt ma znaczenie dopiero w połączeniu z kwasem fosforowym, wpływając na rozwój kości; sam inozyt nie posiada dla ustroju żywego znaczenia i występuje w nim tylko jako odpadek.

Przez szereg lat następnych kwestja budowy kwasu fosforoorganicznego, którego sole, znajdujące się w roślinach, otrzymały nazwę fityny¹⁾, nie była wcale poruszana. W podręczniku Weila²⁾ z roku 1908 znajdujemy dla fityny, jako soli wapniowo-magnezowej kwasu fitynowego, wzór następujący:



Wzór ten odpowiada w zupełności drugiemu wzorowi Posternaka. Dopiero w roku 1908 Neuberger³⁾ w pracy swojej pod tytułem: „Zur Frage der Konstitution des Phytins“ i niezwłocznie po nim w roku 1909 Winterstein⁴⁾ w pracy swojej pod tytułem: „Ein Beitrag zur Frage der Konstitution des Phytins“, ogłosili dane, dotyczące się fityny, względnie kwasu fitynowego.

Neuberger zaznacza, że przy destylacji fityny z kwasem fosforowym powstają te same produkty, które znajdujemy podczas ogrzewania inozytu z kwasem fosforowym (furfurol). Winterstein poddał fitynę działaniu ługu, przyczem zaobserwował, co było już zauważone przez Posternaka, że fityna jest związkiem odpornym na działanie ługu, jednakże w odpowiednich warunkach, t. j. podczas ogrzewania w 220—230° w ciągu 24 godzin z nadmiarem

¹⁾ Phytin. Nazwa zastrzeżona dla soli kwasu organicznofosforowego, otrzymanych z nasion roślin przez S. Posternaka. Pharm. Ztg. 51, 22; Chem. Zentr. 1904, II, 717; 1906, II, 1862.

²⁾ S. Weil, Nowe środki lekarskie i sposoby ich badania. 1908. Warszawa.

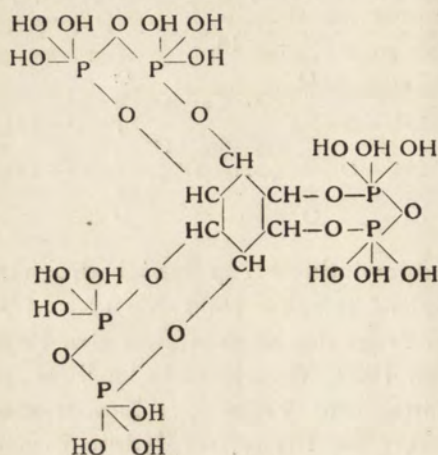
³⁾ C. Neuberger, Biochem. Z. 9, 557 (1908); Chem. Zentr. 1908, I, 2152; 1909, I, 1418; Biochem. Z. 61, 187 (1914); Chem. Zentr. 1914, I, 1888.

⁴⁾ E. Winterstein, Chem. Zentr. 1909, I, 195.

20⁰0-ego roztworu ługu sodowego, fityna ulega zmydleniu, wytwarzając inozyt i kwas fosforowy. Winterstein, opierając się na powyższych danych, doszedł do wniosku, że kwas fitynowy jest połączeniem inozytu z kwasem fosforowym i przyznał słuszność poglądom Neuberga na budowę fityny.

Według Neuberga, jak również i Wintersteina, fityna jest mieszaniną soli wapniowej i magnezowej kwasu inozytofosforowego, posiadającego wzór następujący:

IV.



czyli $C_6H_{24}O_{27}P_6$.

Wzór ten odpowiada empirycznemu wzorowi $C_2H_5O_9P_2$, podanemu w swoim czasie przez Posternaka.

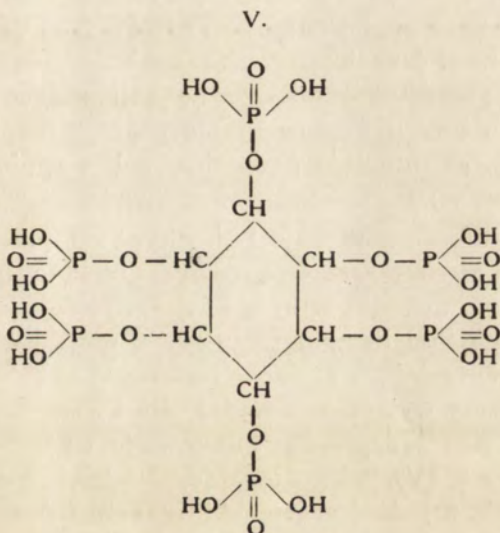
W obszernej pracy, już raz wspomnianej, omawia Starkenstein¹⁾ kwestję budowy kwasu fitynowego. Stwierdza on, że kwas fitynowy jest kwasem inozyto sześćofosforowym, a nie anhydrooksymetylenodwufosforowym, jak to sądził Posternak. Starkenstein wyraża przypuszczenie, że kwas fosforowy połączony z inozytem znajduje się w formie kwasu pyrofosforo-

¹⁾ E. Starkenstein, Biochem. Z. 30, 56 (1910); Chem. Zentr. 1911 I, 667.

wego. Anderson¹⁾, po wydzieleniu kwasu fitynowego z nasion bawełnianych, również dochodzi do wniosku (opierając się na analizie soli barowej), że kwas ten składa się z inozytu i kwasu fosforowego.

Po ukazaniu się prac Neuberga, Wintersteina, Starckensteina i Andersona został powszechnie przyjęty pogląd, że kwas fitynowy jest kwasem inozytofosforowym. Przynajmniej w tak popularnym współczesnym podręczniku Karrera „Lehrbuch der organischen Chemie“²⁾ znajduje się dla kwasu fitynowego przytoczony wyżej wzór Neuberga i Wintersteina.

Nieco odmiennem zdaniem w kwestji budowy kwasu fitynowego kieruje się Suzuki³⁾, według którego kwas ten jest również kwasem inozyto sześćfosforowym, lecz o wzorze następującym:



czyli $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_{24}\text{P}_6$.

¹⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. **13**, 311 (1912); Chem. Zentr. 1913, I, 818.

²⁾ Karrer, Leipzig, 1928, 661.

³⁾ U. Suzuki, K. Yoshimura i K. Takaishi, Chem. Zentr. 1907, II, 1637.

Jak widać z budowy wzoru, związek ten przedstawia ester utworzony z połączenia jednego mola inozytu z sześcioma molarci kwasu ortofosforowego.

Suzuki, poddając fitynę hydrolizie zapomocą fermentu fitazy, znalazł jako produkty hydrolizy inozyt i kwas fosforowy, nie znalazł natomiast aldehydu mrówkowego i nie stwierdził przemiany ostatniego na inozyt, jak to można było oczekiwać, przyjmując pogląd Posternaka. Wzór empiryczny, odpowiadający wzorowi Suzuki, wyraża się jako $C_2H_6O_8P_2$ (V), w przeciwieństwie do wzoru empirycznego, podanego przez Neuberga i Wintersteina i opierającego się na danych Posternaka, który wyraża się jako $C_2H_8O_9P_2$ (I, II, III i IV). Wzory te różnią się o jedną cząsteczkę wody. Ostatecznie Anderson¹⁾ przyjął również dla kwasu fitynowego wzór podany przez Suzuki. Wzór ten znajdujemy także w poczytnym podręczniku Schmidta²⁾ i w dziele Beilsteina³⁾.

Przyjmując pod uwagę wyżej przytoczone prace Neuberga, Wintersteina, Starkensteina, Suzuki i Andersona, można ustalić następujące wnioski:

- 1) fityna przedstawia mieszaninę soli magnezowych i wapniowych kwasu fosforoorganicznego z domieszką soli K, Mn, Fe, ewentualnie podwójną sól wapniowomagnezową tego kwasu;
- 2) kwas fosforoorganiczny t. j. fitynowy przedstawia połączenie o charakterze estrowym inozytu (optycznie nieczynnego, mezinozytu) z kwasem fosforowym;
- 3) na jeden mol inozytu przypada 6 moli kwasu fosforowego, ewentualnie 6 atomów fosforu;
- 4) dwa wzory wyjaśnione wyżej dla kwasu fitynowego mało różnią się między sobą; mianowicie wzór Suzuki i Andersona (V), odpowiadający budowie normalnej estru, powstaje z jednej cząsteczki inozytu i 6 cząsteczek kwa-

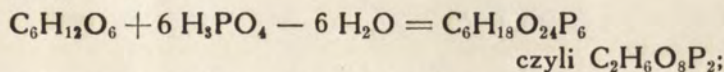
su fosforowego $HO-P \begin{cases} \diagup OH \\ =O \\ \diagdown OH \end{cases}$ w ten sposób, że każda

¹⁾ R. Anderson, Chem. Zentr. 1914, I, 1674; 1915, II, 666; porówn. Chem. Zentr. 1912, II, 825, 504; 1913, I, 818.

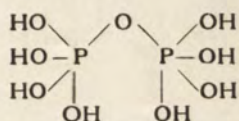
²⁾ Ernst Schmidt, Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie, 1922, II, 323,

³⁾ Beilstein, Handbuch der Organischen Chemie. VI, 1197 (1923).

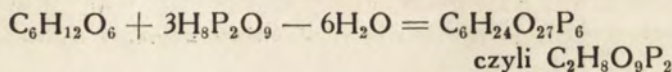
z grup hydroksylowych cząsteczki inozytowej, zabierając po jednym atomie wodoru z każdego z 6 moli kwasu fosforowego, tworzy 6 moli wody, co wyraża się równaniem



natomiast według wzoru Neuberga i Wintersteina (I, II, III, IV) kwas fitynowy powstaje z inozytu przez estryfikację 3 cząsteczek dotąd nieotrzymanego, hipotetycznego kwasu dwufosforowego



przyczem zachodzi również odszczepienie 6 moli wody zgodnie z równaniem następującem:



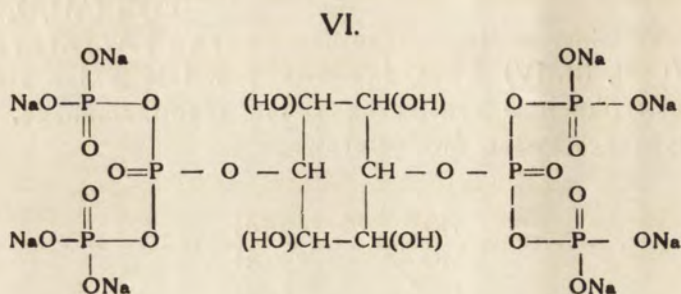
Wzór empiryczny w danym przypadku różni się od wzoru poprzedniego tem, że posiada o 3 cząsteczki wody więcej.

Ten ostatni wzór odpowiada dawnym danym analizy Posternaka. Zaznaczyć należy, że oznaczenie tak wodoru jak wody w kwasie fitynowym bywa niedokładne; przyczyną tego jest trudność całkowitego odwodnienia soli, zawierających wodę krystalizacyjną (substancje inozytofosforowe oddają wodę opornie, przy suszeniu zaś w wyższej t^0 częściowo się rozkładają). Okoliczność ta tłumaczy różnicę, która się uwydatnia między omawianemi wyżej wzorami empirycznymi. Wzór Suzuki i Andersona (V) posiada jednak więcej prawdopodobieństwa, chcąc bowiem przyjąć wzór Neuberga i Wintersteina (IV), należałoby uprzednio uzasadnić tworzenie się hipotetycznego kwasu $\text{H}_8\text{O}_9\text{P}_2$, co byłoby rzeczą trudną do wykonania.

Mało prawdopodobny jest również wzór kwasu fitynowego, proponowany przez Heubnera¹⁾, przypuszcza on bowiem, że

1) W. Heubner, Biochem. Z. 64, 393 (1914); Chem. Zentr. 1914 II, 590.

w procesie estryfikacji biorą udział tylko dwie grupy (przeciwnie) cząsteczki inozytu z hipotetycznym kwasem wielofosforowym $H_{10}O_{20}P_6$, przyczem odszczepiają się dwie cząsteczki wody. Wzór Heubnera dla soli sodowej przedstawia się w następujący sposób:



czyli $C_6H_{10}O_{24}P_6Na_8$.

Zaznaczyć też należy, że Vorbrodt¹⁾ dla soli barowej kwasu fitynowego, wydzielonego przez siebie z mąki kukurydzowej, podaje wzór $C_{12}H_{26}O_{46}P_{11}Ba_7$, w skład którego wchodzi dwie cząsteczki inozytu.

Rather²⁾ dla kwasu fitynowego, wydzielonego z mąki nasion bawełnianych, podaje wzór $C_{12}H_{41}O_{42}P_9$.

Clarke³⁾ zaś podaje wzór $C_6H_8O_2(\text{HPO}_4)_2$.

Anderson⁴⁾ w roku 1914 podał wynik analizy soli barowej kwasu inozytofosforowego. Sól ta była krystaliczna, starannie oczyszczona i wysuszona i dlatego analizę tę należy rozpatrywać jako decydującą w sprawie składu kwasu inozytofosforowego; wzór tej soli ustalił Anderson jako $Ba_3C_6H_{12}O_{24}P_6$.

Z powyższego wynika, że wzór kwasu inozytosześcioletowego jest $C_6H_{18}O_{24}P_6$, a nie $C_6H_{24}O_{27}P_6$. Praca Andersona potwierdza budowę kwasu fitynowego jako kwasu (normalnego) inozytosześcioletowego (Suzuki, V).

Z rozważań powyższych wynika, że kwestję budowy kwasu fitynowego można uważać za rozwiązaną i przyjąć należy wzór

¹⁾ Vorbrodt, Chem. Zentr. 1911, I, 895.

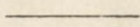
²⁾ J. Rather, J. Am. Chem. Soc. 35, 890; Chem. Zentr. 1913, II, 970.

³⁾ G. Clarke, Chem. Zentr. 1914, I, 1769; 1915, I, 1212.

⁴⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 17, 141 (1914); Chem. Zentr. 1914, I, 1674.

Suzuki i Andersona. Nie należy pominąć zaznaczenia faktu, że w roku 1919 Posternak¹⁾ w pracy swojej: „Sur la constitution de l'acide phospho-organique de réserve des plantes vertes” wypowiedział, że „wzór ten jest mało prawdopodobny”, ale jednocześnie zaznaczył, że „trudno jest bronić jego początkowego poglądu na kwas fitynowy, jako kwas anhydrooksymetylenodwufosforowy”.

Kwestję budowy kwasu fitynowego może potwierdzić synteza tego kwasu.



¹⁾ S. Posternak, Compt. rend. 169, 37 (1919); Chem. Zentr. 1919, III, 923.

III.

SYNTEZA KWASU FITYNOWEGO.

Synteza kwasu fitynowego jest zagadnieniem wielce interesującym. Chemików synteza ta interesuje tak z punktu widzenia potrzeby ostatecznego stwierdzenia budowy tego kwasu, jak i z punktu widzenia praktycznego.

W roku 1910 Contardi¹⁾ opublikował w języku włoskim pracę o syntezie kwasu fosforoorganicznego z nasion roślin. Przypuszczał on już *à priori*, że kwas fosforoorganiczny, otrzymany przez Posternaka z nasion roślin, nazwany przez ostatniego kwasem anhydrooksymetylenodwufosforowym, jest, jak to stwierdził Winterstein, w rzeczywistości kwasem inozyto sześćfosforowym. Stojąc na tym punkcie widzenia Contardi przeprowadził syntezę kwasu fitynowego, wychodząc z inozytu i kwasu fosforowego; metoda stosowana przez niego była następująca: dokładnie wysuszony inozyt (25 g.) ogrzewał na łaźni olejowej do 160—165° w ciągu 10 godzin z kwasem ortofosforowym o c. wł. 1,7 (120 g.) w prądzie suchego CO₂. W tych warunkach inozyt w temperaturze 120° rozpuszcza się w kwasie fosforowym, a w 140 — 145° zaczyna się odszczepianie wody. Otrzymany w reakcji produkt zobojętniał węglanem baru, powstały przytem osad rozpuszczał w rozcieńczonym kwasie solnym (0,2—0,5%) i ponownie wytrącał zapomocą węglanu baru. Powtarzając kilkakrotnie tę operację otrzymywał czystą sól barową kwasu inozyto sześćfosforowego, identycznego z kwasem fitynowym, wydzielonym z nasion roślin. Roztwór soli barowej, otrzymanej w sposób powyższy, daje z octanem miedzi w roztworze

¹⁾ A. Contardi, Atti R. Acad. del Lincei (5) 19, I, 23; Chem. Zentr. 1910, I, 1032.

rozcieńczonego kwasu octowego niebieskawo zielony osad soli podwójnej o składzie $C_6H_6O_{24}P_6Cu_4Ba_2$. Sól wapniowa zsyntetyzowanego kwasu w roztworze rozcieńczonego kwasu solnego daje z tlenkiem magnezu sól o składzie identycznym z solą wapniowomagnezową kwasu fitynowego z roślin¹⁾. Wyniki syntezy Contardiego przemawiają za tem, że budowa kwasu fitynowego zgadza się z wzorem strukturalnym normalnym Suzuki i Andersona (wzór V), mianowicie $C_6H_6O_6[PO(OH)_2]_6$, czyli $C_6H_{18}O_{24}P_6$.

Pomimo, że wzór ten jest dla kwasu fitynowego najprostsz y i najbardziej zrozumiały, został on przyjęty dopiero po upływie lat dziesięciu. Wykonana bez zarzutu synteza Contardiego dopiero po odpowiednich pracach Posternaka (p. dalej) uzyskała w roku 1922 należne jej uznanie, a przez cały czas od ogłoszenia tej syntezy t. j. w ciągu lat 12 toczyła się na temat budowy i składu kwasu fitynowego zbyteczna polemika.

W roku 1911 Carré²⁾ próbował powtórzyć syntezę Contardiego; praca ta jednak nie doprowadziła do otrzymania kwasu inozytosześcioletowego, skutkiem czego wnosił on, że i otrzymany przez Contardiego w takiej samej syntezie produkt nie był tym kwasem, lecz mieszaniną wolnego kwasu fosforowego z produktami rozkładu inozytu i fosforanu baru.

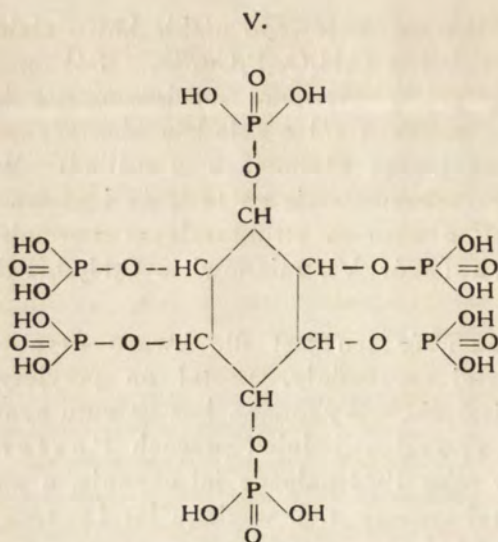
W roku następnym Contardi³⁾ ogłosił odpowiedź na zarzuty Carrégo, dotyczące jego pracy oraz podał dwie modyfikacje otrzymywania syntetycznego kwasu fitynowego. Według jednej postępuje się w ten sposób, że kwas ortofosforowy (c. wł. 1,7) ogrzewa się z inozytem do 120—130° w prądzie CO_2 ; według drugiej używa się jako substancję wyjściową nie inozyt, lecz ester sześciocetowy inozytu, który ogrzewa się z kwasem ortofosforowym w prądzie H_2 do temperatury 133 — 135°, przy czem wydziela się kwas octowy.

Contardi twierdzi, że syntetyzowany przez niego kwas jest kwasem inozytosześcioletowym, identycznym z kwasem fitynowym i posiada budowę następującą:

1) Wyniki analizy: popiołu 66,71%; P 21,42%; Ca 13,51%; Mg 9,02%.

2) P. Carré, Bull. soc. chim. (4), 9, 195 (1911); Chem. Zentr. 1911, I, 1196.

3) A. Contardi, Gazz. chim. ital. 42, I, 408 (1912); Chem. Zentr. 1912, II, 186.



Kwas ten ma wygląd gęstej, niekrystalizującej syropowatej cieczy, rozpuszczalnej w wodzie i alkoholu, a nierozpuszczalnej w eterze.

Jegorow¹⁾ w pracy pod tytułem: „Zur Kenntniss der Eigenschaften des Phytins” z roku 1914 podaje wyniki swoich badań nad syntezą kwasu fitynowego. Twierdzi on, że reakcja między inozytem i kwasem fosforowym (w obecności P_2O_5) nie dochodzi do końca, skutkiem czego produkt reakcji zawiera zawsze domieszkę materiałów wyjściowych, przyczem domieszki inozytu nie udało się autorowi usunąć. Syntetyczny kwas fitynowy, według Jegorowa, ma wygląd gęstego syropu o zawartości 22,6% P organicznego.

Posternak²⁾ w roku 1919 przedsięwziął również syntezę kwasu fitynowego metodą, różniącą się od metody Contardiego tem, że dodawał pięciotlenek fosforu w charakterze środka odwadniającego i ułatwiającego proces estryfikacji inozytu z kwasem fosforowym. Syntezę swoją Posternak prowadził w sposób następujący: inozyt bezwodny (6 g.) ogrzewał do całkowitego rozpuszczenia z bezwodnym kwasem fosforowym (28 g.), uprzed-

¹⁾ M. Jegorow, *Biochem. Z.* **42**, 423 (1912); *Chem. Zentr.* **1914**, I, 1888.

²⁾ S. Posternak, *Compt. rend.* **169**, 133 (1919); *Chem. Zentr.* **1919**, III, 1053.

nio wysuszonym w próżni w 100—110°. Do otrzymanego w ten sposób roztworu dodawał stopniowo P_2O_5 (45 g.) i mieszaninę ogrzewał 3 godziny w 120—130°. Otrzymaną w powyższej reakcji masę zadawał ługiem sodowym (750 cm³ 15%-owego roztworu) i zagęszczał, przyczem oddzielał fosforan sodowy. Syropowaty po zagęszczeniu przesącz zadawał octanem wapnia w obecności kwasu octowego. Zapomocą tej metody otrzymywał Posternak podwójną sól wapniowosodową, która w badaniach krystalograficznych wykazywała identyczność z solą, znajdującą się w surowcach naturalnych. Obydwie te sole, według Posternaka, krystalizują w układzie jednoskośnym i po wysuszeniu posiadają skład $C_6H_{12}O_{27}P_6Ca_2Na_8$.

Na podstawie badań swoich Posternak dochodzi do wniosku, że otrzymany przez niego drogą syntezy kwas inozyto-sześćiofosforowy jest identyczny z kwasem fitynowym, znajdującym się w nasionach roślin pod postacią soli.

Godnem jest zaznaczenia, że Posternak dla kwasu otrzymanego drogą syntezy podaje wzór $C_6H_{24}O_{27}P_6$, zgodny z wzorem empirycznym kwasu anhydrooksymetylenodwufosforowego (II) i odpowiadający wzorowi strukturalnemu Neuberga i Wintersteina (IV).

Anderson¹⁾ w roku 1920 ogłosił pracę tyżącą się syntezy kwasu fitynowego, w której, ku ogólnemu zdumieniu, nie przyznaje słuszności wnioskowi z prac Contardiego i Posternaka, lecz twierdzi, że dotychczasowe syntezy nie doprowadziły do kwasu fitynowego, gdyż produkt reakcji między inozytem i kwasem fosforowym w obecności P_2O_5 , składa się przeważnie z ciała o wzorze $C_6H_{12}O_{16}P_4$, które jest, być może, kwasem inozytodwupyrafosforowym (?).

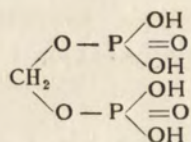
Na szczególną uwagę zasługuje, że Posternak²⁾ w następnej pracy swej doszedł wreszcie i ostatecznie do przekonania, że skład kwasu inozyto-sześćiofosforowego nie wy-

1) R. Anderson, J. Biol. Chem. 43, 117 (1920); Chem. Zentr. 1920, III, 742.

2) S. Posternak, Chem. Zentr. 1921, III, 873.

raza się wzorem, jak dotąd twierdził, $C_6H_{24}O_{27}P_6$, a natomiast $C_6H_{18}O_{24}P_6$.

Należy zwrócić uwagę, że Contardi¹⁾ w pracy swej o przemianie trójoksymetyleny opisał też sposób otrzymywania kwasu metylenodwufosforowego i zbadał jego własności. Wzór tego kwasu jest następujący:

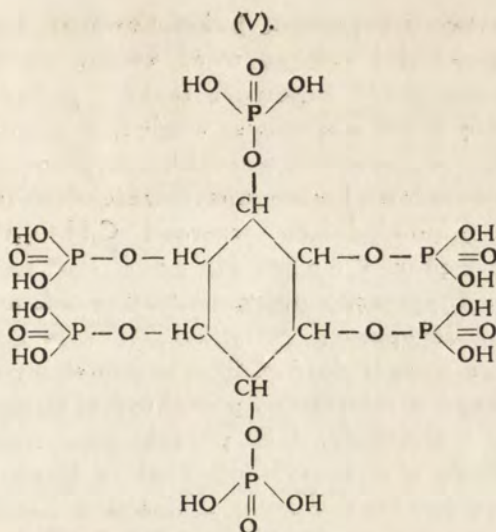


Kwas ten łatwo się syntetyzuje z aldehydu mrówkowego i kwasu fosforowego i posiada budowę zbliżoną do budowy kwasu Posternaka, t. zw. kwasu anhydrooksymetylenodwufosforowego (II), lecz w żaden sposób nie może być zamieniony na fitynę i inozyt.

Opierając się na rezultatach wyżej przytoczonych prac dochodzimy do wniosków następujących:

- 1) produktem reakcji w odpowiednich warunkach między inozytem i kwasem fosforowym jest kwas inozytosześciofosforowy składu normalnego (V) o wzorze $C_6H_{18}O_{24}P_6$, tworzący się z jednej cząsteczki inozytu i sześciu cząsteczek kwasu fosforowego przy odszczepianiu sześciu cząsteczek wody;
- 2) produkt ten jest identyczny z kwasem fitynowym, znajdującym się pod postacią soli w nasionach roślin;
- 3) budowę kwasu fitynowego na podstawie syntezy Contardi'ego i danych nagromadzonych poprzednio uważać należy za ustaloną; wyraża się ona już przytaczanym wzorem strukturalnym, mianowicie:

1) A. Contardi, Chem. Zentr. 1921, III. 629.



Tu powtórzyć należy, że wynikiem licznych prac, tyjących się kwasu fitynowego, prowadzonych w ciągu lat prawie dwudziestu, było uznanie właściwego jego wzoru strukturalnego, wzoru najwięcej zrozumiałego teoretycznie, bez uciekania się do mało wiarogodnych hipotetycznych spekulacji. Stało się to jednak po długiej walce dyskusyjnej.

Przypomnieć również trzeba, że już w roku 1903 Posternak był na właściwej drodze w swych badaniach w sprawie składu i budowy kwasu fitynowego, boć przecież, zmydlając ten kwas, otrzymywał inozyt i kwas fosforowy. A jednak, mając przed sobą jeden tylko krok do prawidłowego i słusznego wniosku, nie ujął jak należało budowy kwasu fitynowego i nie uznał ostatniego jako kwas inozytofosforowy. Potem dopiero Posternak¹⁾ uznał słuszność rozumowania, iż kwas fitynowy jest kwasem inozytofosforowym i nadał praktyczne znaczenie swej syntezie przez po-branie patentów na wyrób soli kwasu fitynowego.

Treść patentu Posternaka w ogólnych zarysach przedstawia się w ten sposób, że rozwór inozytu w nadmiarze kwasu ortofosforowego poddaje się estryfikacji przez ogrzewanie w obecności P_2O_5 ; produkt reakcji rozpuszcza się w rozcieńczonym ługu sodowym, utworzony $NaPO_3$ zamienia się przez ogrzewanie roz-tworu do 100^0 na $Na_4P_2O_7$, sól tę z zagęszczonego do syropowatej

¹⁾ Szwajc. Pat. 91727, 2/V 1919; Chem. Zentr. 1922, IV, 837.

konsystencji roztworu zapomocą frakcjonowanej krystalizacji odziera się od powstałej soli sodowej kwasu inozytofosforowego i wreszcie ostatnią tę sól zapomocą reakcji podwójnej wymiany przeprowadza się w sól wapniową, względnie magnezową.

Zachowując odpowiednie warunki, udaje się otrzymać sól podwójną wapniowosodową kwasu inozytosześćfosforowego w stanie krystalicznym, odpowiadającą wzorowi $C_6H_6O_{24}P_6Na_8Ca_2 \cdot 3H_2O$.

Jak widać z prac Contardiego i Posternaka otrzymywanie kwasu fitynowego drogą syntezy przedstawia pewne trudności. Pomimo, że operacja estryfikacji inozytu z kwasem fosforowym przebiega naogół dość gładko, to jednak wydzielenie kwasu inozytofosforowego z mieszaniny poreakcyjnej stanowi zabieg dość skomplikowany i uciążliwy, dając produkt niewystarczająco czysty. Wielką przeszkodą w wykorzystaniu syntezy kwasu fitynowego na skalę techniczną jest brak inozytu w ilościach handlowych i bardzo wysoka jego cena. Podkreślić należy, że inozyt otrzymuje się wyłącznie przez zmydlanie związków inozytofosforowych naturalnych, t. j. znajdujących się w nasionach roślin, i że dotąd nie posiadamy technicznej metody otrzymywania inozytu na skalę fabryczną. Ta ostatnia okoliczność powstrzymuje produkcję związków inozytofosforowych na drodze syntetycznej.

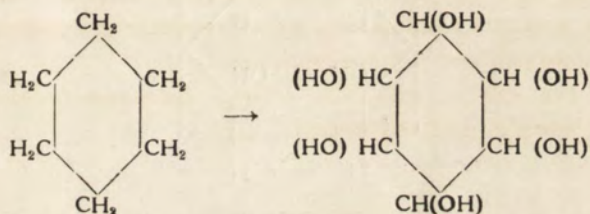
Łatwa synteza inozytu dla chemji farmaceutycznej jest zagadnieniem wielce interesującym.

IV.

INOZYT.

Jedną z dwóch części składowych kwasu inozytofosforowego, czyli fitynowego, jest inozyt, którego budowę należy rozpatrzyć.

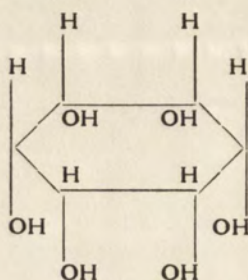
Znany jest szereg związków sześciohydroksylowych, pochodnych sześciometylenu.



W szeregu tym znajdują się cztery inozyty, mianowicie: dwa optycznie czynne (d i l), racemiczny (dl) i nieczynny optycznie, mezoinozyt, t. zw. inozyt zwykły, który w przeciwieństwie do racemicznego nie może być rozdzielony na czynne optycznie modyfikacje.

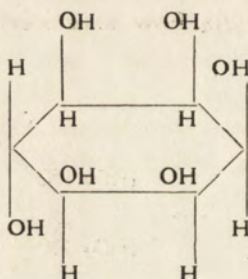
Istnienie powyższych izomerów zgodne jest z teoretycznymi poglądami van't Hoffa i Baeyera i objaśnia się różnym położeniem w cząsteczce inozytu grup hydroksylowych i atomów wodoru względem płaszczyznianego wzoru pierścienia. Można sobie wyobrazić 9 wzorów izomerycznych dla sześciooksydowanego sześciometylenu. Z dziewięciu tych konfiguracji przestrzennych siedem daje się pokryć przez swoje odbicie lustrzane. Jako przykład podać można

I.



lub jak zaproponowali w ostatnim czasie S. Posternak i T. Posternak¹⁾

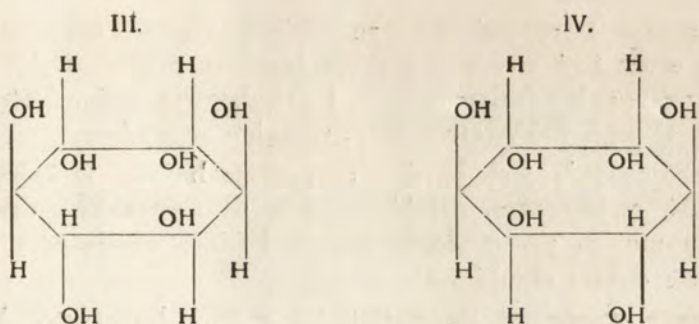
II.



Wzorum tym nie mogą odpowiadać optycznie czynne formy inozytu, jak również nie może odpowiadać forma racemiczna, może natomiast odpowiadać jedynie forma mezoinozytu, t. j. inozytu zwykłego, nierozpadającego się na optycznie czynne modyfikacje.

Dla zwykłego więc inozytu, mezoinozytu, należy przyjąć jeden z wzorów powyższych, zaś dla optycznie czynnych izomerów inozytu mogą być przyjęte wzory następne III i IV, które odpowiadają jedynej możliwej konfiguracji, nie dającej się pokryć przez swe odbicie lustrzane.

¹⁾ S. Posternak i T. Posternak, Bull. soc. chim. (IV) 47-48, 1809 (1930).



Nie należy pomijać milezeniem faktu, że mamy tu do czynienia z dość rzadkim przykładem istnienia optycznie czynnych modyfikacji związków o wzorze, który nie zawiera asymetrycznego atomu węgla.

Optycznie czynne inozyty, prawo- i lewoskrętny, zarówno jak i zwykły mezoinozyt, są bardzo rozpowszechnione w przyrodzie i egzystują w stanie wolnym i pod postacią różnych pochodnych.

d-Inozyt¹⁾ otrzymuje się przez zmydlanie pinitu (jednometylowy eter inozytu, znajdujący się w niektórych gatunkach drzew iglastych, zapomocą kwasu jodowodorowego. d-Inozyt przedstawia ciało krystaliczne, układu rombowego, rozpuszczalne w wodzie i posiadające t° topl. 247—248^o.

l-Inozyt¹⁾ znajduje się pod postacią eteru jednometylowego czyli kwebrachitu w pewnych roślinach (*Hevea brasiliensis*) i otrzymuje się przez zmydlanie tego eteru zapomocą kwasu jodowodorowego. l-Inozyt posiada t° topl. 247^o i $[\alpha]_D = -64,1^{\circ}$.

W ostatnim czasie S. Posternak i T. Posternak²⁾ wydzielili z nasion zbożowych kwas inozytocyterofosforowy, $C_6H_{16}O_{18}P_4$, który okazał się lewoskrętny $[\alpha] \frac{14,5^{\circ}}{D} = -3,92^{\circ}$. Jest to pierwszy przykład związku inozytocyterofosforowego, odpowiadającego optycznie czynnemu inozytowi.

Contardi³⁾ otrzymał drogą syntezy lewoskrętny kwas inozytocyterofosforowy, jak również kwas l-kwebrachitocyterofosforowy $[\alpha] = -23,28^{\circ}$.

¹⁾ Beilstein, Handbuch der Org. Chemie VI, 1192-3 (1923).

²⁾ S. Posternak i T. Posternak, Compt. rend. 186, 261 (1928); Chem. Zentr. 1928, I, 2265.

³⁾ A. Contardi, Chem. Zentr. 1925, I, 533.

dl-Inozyt ¹⁾ racemiczny, znajdujący się w soku winogronowym, może być otrzymany przez łączenie prawej i lewej optycznie czynnych odmian inozytu i przedstawia jednoskośne kryształy o t° topl. 253° , łatwo rozpuszczalne w wodzie.

Mezoinozyt ²⁾ jest bardzo rozpowszechniony w świecie roślinnym i zwierzęcym. Ilość inozytu w owocach i nasionach osiąga maximum przed dojrzewaniem i silnie opada przy gromadzeniu się cukru, skrobi i oleju.

Inozyt otrzymuje się najłatwiej z liści leszczyny. W tym celu liście ługuje się wodą, z roztworu otrzymanego strąca zapo-
mocą zasadowego octanu ołowiawego pochodną ołowiawą inozytu, którą następnie rozkłada się siarkowodorem.

W ten sam sposób, otrzymać można inozyt z mięsa, najlepiej z mięśni serca oraz z płuc.

Mezoinozyt krystalizuje w stanie bezwodnym z gorącego kwasu octowego lub z wody w t° powyżej 50° , zaś w t° poniżej 50° krystalizuje z dwiema cząsteczkami wody. Kryształy uwodnionego mezoinozytu należą do układu jednoskośnego i według dawniejszych danych topią się w $217 - 218^{\circ}$. Poprawiona t° topl. wynosi $225,7^{\circ}$.

W próżni inozyt daje się destylować. W wodzie rozpuszcza się łatwo, natomiast minimalnie jest rozpuszczalny w alkoholu absolutnym, a nierozpuszczalny w eterze. Smak posiada słodki. Daje połączenia chemiczne z Ba, Pb i Zn (opisane są związki z BaO, PbO, ZnO).

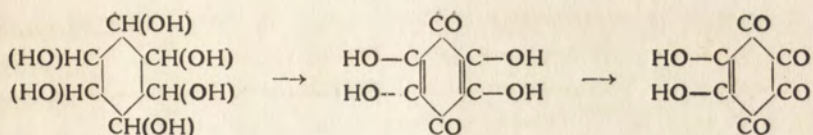
Daje również szereg estrów, i eterów, z których wymienić należy sześćoocetan inozytu sześćoazotan inozytu i sześćoofosforan inozytu (kwas fitynowy), o którym jest mowa w pracy niniejszej. Inozyt utleniany nadmanganianem potasu daje kwas allosłuzowy, co według S. Posternaka i T. Posternaka ³⁾ służy jako dowód, że słuszny jest przytoczony przez nich wzór strukturalny mezoinozytu (II).

Przez działanie na inozyt jodowodoru powstają: trójjodofenol, fenol i benzen. Kwas azotowy zamienia inozyt na cztero-
oksychinon i kwas rodizonowy.

¹⁾ Beilstein, Handbuch der Org. Chemie VI, 1192-3 (1923).

²⁾ p. Rozdział V.

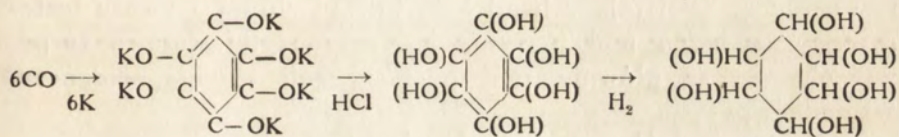
³⁾ S. Posternak i T. Posternak, Chem. Zentr. 1930, I, 2407.



Ten ostatni związek został otrzymany drogą syntetyczną przez Nietzkiego i Benckisera¹⁾ i budowa jego jest ściśle ustalona.

Wzór inozytu, jako sześciooksyzsześciometylenu, wypływa również z syntezy inozytu, wykonanej przez Wielanda i Wisharta²⁾.

Synteza ta polega na otrzymaniu potasowej pochodnej sześciooksybenzeny zapomocą ogrzewania metalicznego potasu w prądzie tlenu węgla, następnym przeprowadzeniu tej pochodnej w sześciooksybenzen i zredukowaniu go wodorem w obecności palladu do inozytu.



Synteza powyższa posiada obecnie znaczenie tylko teoretyczne.

¹⁾ Nietzki i Benckiser, Ber. 18, 513, 1838 (1885).

²⁾ Wieland i Wishart, Ber. 47, 2082 (1914).

V.

ROZPOWSZECHNIENIE SOLI KWASU INOZYTOFOSFOROWEGO (FITYNY) I SPOSOBY ICH WYDZIELANIA.

Inozyt w świecie roślinnym znajduje się w stanie wolnym oraz pod postacią kwaśnych soli estrów inozytofosforowych, głównie soli estru inozytosześćiofosforowego (fityna); udało się jednak stwierdzić w nasionach obecność niższych kwasów inozytofosforowych, zawierających od jednej do pięciu reszt kwasu fosforowego na jeden mol inozytu. Kwasy inozytofosforowe rozpowszechnione są głównie pod postacią soli wapnia, magnezu, względnie potasu.

Na doniosłość znaczenia biochemicznego kwasu fitynowego zwrócił uwagę Palladin¹⁾, a następnie Posternak²⁾. Dal-
szy rozwój tego tematu zawdzięczamy Balickiej-Iwanowskiej³⁾, której praca, jak również praca Staniszkisa⁴⁾, prowadzą do zgodnego z poglądem Posternaka wniosku, że kwas fitynowy jest pierwszym produktem organicznofosforowym w nasionach roślin, wytwarzającym się w drodze przejścia fosforu do cząsteczki nukleoprotein i białek.

Po raz pierwszy fityna została wydzielona z nasion czarnej gorczycy przez Palladina⁵⁾. Posternak⁶⁾ w pracach swoich pierwszy stwierdził obecność fityny w nasionach jodły, dyni, grochu, soczewicy i łubinu. Soave⁷⁾ wykrył fitynę w na-

¹⁾ W. Palladin, Z. Biol. 1894, 191.

²⁾ S. Posternak, Revue générale de Botanique XII, 5 (1900).

³⁾ G. Balicka-Iwanowska, Chem. Zentr. 1907, I, 1700.

⁴⁾ W. Staniszkis, Chem. Zentr. 1909, III, 918.

⁵⁾ W. Palladin, Z. Biol. 31, 199 (1895).

⁶⁾ S. Posternak, Compt. rend. 137, 202 (1903); Chem. Zentr. 1903, II, 673.

⁷⁾ M. Soave, Chem. Zentr. 1906, II, 1726; również G. Plancher i A. Manaresi, Chem. Zentr. 1907, I, 285.

sionach słończnika i soczewicy, wyrażając jednocześnie przypuszczenie, że inozyt, znajdujący się w soku winogron i w winie, pochodzi z fityny zawartej w winogronach. Windisch¹⁾ stwierdził obecność fityny w nasionach zbóż (pszenica).

Heubner i Reeb²⁾ zbadali szereg produktów żywnościowych i określili ilość zawartego fosforu, znajdującego się tam pod postacią rozpuszczalnych w wodzie estrów kwasu fosforowego (przeważnie kwasu fitynowego); cyfry poniższe wskazują na zawartość tych związków w następujących produktach.

Produkt	% P w substancji	
	suchej	świeżej
Mięso końskie	0,04	0,01
Mleko krowie	0,05	0,006
Białko jajka	0,02	0,003
Chleb	0,00	0,00
Buraki żółte	0,11	0,015
Buraki cukrowe	0,05	0,007
Kapusta zielona	0,09	0,011
Kapusta biała	0,07	0,006
Otręby	0,35	0,35

Przyjmując pod uwagę, że zawartość fosforu w fitynie określa się praktycznie cyfrą około 20%, możemy zawartość fityny w powyższych produktach oznaczyć cyframi pięciokrotnie wyższymi.

Contardi³⁾ opisał sposób otrzymywania fityny z łusek ryżowych. Levene⁴⁾ otrzymał fitynę z mąki owsianej. Hart i Tottigham⁵⁾ stwierdzili obecność fityny w nasionach kukurydzy, owsa i jęczmienia, nie stwierdzili natomiast jej obecności w nasionach brukwi (*Brassica rutabaga*) i lucerny. Tsuda⁶⁾ wykrył fitynę w nawozach pochodzenia roślinnego, przyczem podkreślił, że fosfor organiczny w nawozach znajduje się przeważnie pod postacią fityny. Geys⁷⁾ wydzielił fitynę z łusek jęczmienia. Jegorow⁸⁾, spostrzegając wahania w składzie fityny różnego

1) W. Windisch, Chem. Zentr. 1908, I, 865.

2) W. Heubner i M. Reeb, Chem. Zentr. 1908, IV, 1948.

3) A. Contardi, Chem. Zentr. 1909, I, 1102.

4) P. Levene, Chem. Zentr. 1909, II, 1418.

5) E. Hart i Tottigham, Chem. Zentr. 1909, IV, 1755.

6) S. Tsuda, Chem. Zentr. 1910, I, 122.

7) K. Geys, Chem. Zentr. 1910, II, 981.

8) M. Jegorow, Biochem. Z. 42, 423 (1912); Chem. Zentr. 1914, I, 1888.

pochodzenia, twierdzi, że istnieją różnego rodzaju fityny i proponuje nazywać je mianem zbiorowem, mianowicie fitanami.

Anderson¹⁾, który prowadził szerokie badania w dziedzinie kwasu fitynowego, badał otręby pszenne, nasiona bawełniane, owies, kukurydzę i inne produkty, w których znalazł fitynę w mniejszych lub większych ilościach.

Rather²⁾ badał fitynę, którą otrzymał z nasion bawełnianych, ryżu, owsa i pszenicy. Clarke³⁾ opisał sposób wydobywania fityny z nasion brukwi, jak również z pszenicy. Rogoziński⁴⁾ prowadził rozległe badania nad zawartością i jakością związków fosforowych, przyczem zbadał 17 różnych surowców, a między nimi przede wszystkim otręby pszenne.

Abrenz⁵⁾ zbadał zawartość fityny w znacznym szeregu produktów spożywczych i wyniki oznaczeń podał w odsetkach, jak następuje:

Otręby ryżowe	4,232
Mąka ryżowa	6,216
Otręby pszenne	5,073
Mąka razowa	0,572
Mąka biała	0,208
Mąka kukurydzowa	0,857
Fasola	0,326
Groch	6,561
Mąka owsiana	0,506
Kakao	2,230

Jamieson i Baughman⁶⁾ znaleźli kwas fitynowy w osadzie, który tworzy się podczas przechowywania oleju z nasion bawełnianych. Bielecki i Sztencel⁷⁾ zbadał fitynę wydzielo-

¹⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. **12**, 447 (1912); **13**, 311 (1912); **17**, 141, 151, 165, 171 (1914); **18**, 425, 441 (1914); **20**, 463, 493 (1915); **44**, 429 (1920). Chem. Zentr. **1912**, II, 1638; **1913**, I, 818; **1914**, I, 1674, II, 1163; **1915**, II, 665, 666; **1921**, I, 456.

R. Anderson i Kulp, **43**, 469 (1920); Chem. Zentr. **1921**, I, 32.

²⁾ J. Rather, J. Am. Chem. Soc. **35**, 890 (1913); **40**, 523 (1918); Chem. Zentr. **1913**, II, 970; **1918**, II, 124; **1921**, I, 32.

³⁾ G. Clarke, J. Chem. Soc. **105**, 535 (1914); **107**, 360 (1915); Chem. Zentr. **1914**, I, 1769; **1915**, I, 1212.

⁴⁾ F. Rogoziński, Bull. l'acad. sci. Cracovie **1915**, 87; **1916**, 81.

⁵⁾ E. Abrenz, Chem. Zentr. **1922**, IV, 67.

⁶⁾ G. Jamieson i W. Baughman, Chem. Zentr. **1924**, I, 2752.

⁷⁾ J. Bielecki i J. Sztencel, Roczniki Chem. **4**, 63 (1924); Chem. Zentr. **1924**, II, 2170.

ną przez nich z orzechów włoskich (*Juglans regia*), przyczem stwierdzili obecność w fitynie inozytu optycznie nieczynnego.

Averilli i King¹⁾ oznaczyli zawartość fityny w 57 różnych produktach żywnościowych, znajdując wahanie jej zawartości w granicach od 0,66% do 4,53% przy przeliczeniu na substancję suszoną na powietrzu dla wzoru $C_6H_{18}O_{24}P_6$.

Środek żywnościowy:	Procent fityny:
Jęczmień „Succes“	1,07
Jęczmień „Beldigrant“	1,19
Hreczka (próba Nr. 1)	1,25
Hreczka (próba Nr. 2)	2,39
Hreczka — czysta mąka	1,86
Ziarna hreczki bez łuski	1,29
Łuska hreczki	1,00
Owies	0,77
Żyto (próba Nr. 1)	1,04
Żyto (próba Nr. 2)	1,87
Żyto (próba Nr. 3)	1,12
Mąka żytnia ciemna (próba Nr. 1)	1,03
Mąka żytnia ciemna (próba Nr. 2)	1,46
Mąka żytnia jasna (próba Nr. 1)	0,42
Mąka żytnia jasna (próba Nr. 2)	0,74
Mąka żytnia	0,96
Żyto	3,33
Pszenica „Baart“	1,16
Pszenica „Jenkins“	1,19
Pszenica „Marquis“	1,36
Otręby pszenne	4,53
Mąka pszenna „Larebees Best“	1,28
Mąka pszenna „Western Maid“	1,07
Mąka pszenna „Golden Loaf“	0,66
Mąka pszenna „Cornerstone“	0,68
Mąka pszenna „Stewart special“	0,96
Mąka pszenna „Liona“	1,23
Mąka pszenna „Wabash“	0,66
Mąka przenna „Wabash Pastry“	0,85
Siemie konopne	2,75
Proso	1,12
Rzepak	2,63
Nasiona Soja „Manchu“	2,26
Nasiona Soja „Mandżurja“	1,79
Nasiona Soja „Ita Sant“	2,55

¹⁾ H. Averilli i C. King, J. Am. Chem. Soc. **48**, 729 (1926); Chem. Zentr. 1926 I, 3366.

Nasiona Soja „Elton“	2,58
Nasiona Soja „Hamilton“	1,87
Nasiona Soja „Midwest“	2,03
Nasiona Soja „Ohio, 7496“	2,44
Migdały (próba Nr. 1)	2,74
Migdały (próba Nr. 2)	2,41
Orzechy brazylijskie (próba Nr. 1)	2,62
Orzechy brazylijskie (próba Nr. 2)	3,30
Orzechy laskowe (próba Nr. 1)	1,72
Orzechy laskowe (próba Nr. 2)	1,60
Hickory nuts (próba Nr. 1)	1,67
Hickory nuts (próba Nr. 2)	1,48
Pecan nuts (próba Nr. 1)	1,40
Pecan nuts (próba Nr. 2)	1,52
Groch niepieczony (próba Nr. 1)	2,17
Groch niepieczony (próba Nr. 2)	1,77
Groch pieczony (próba Nr. 1)	1,34
Groch pieczony (próba Nr. 2)	1,66
Orzechy włoskie, angielskie (próba Nr. 1)	1,42
Orzechy włoskie, angielskie (próba Nr. 2)	1,45
Orzechy włoskie czarne (próba Nr. 1)	2,03
Orzechy włoskie czarne próba (Nr. 2)	2,04.

Etzel i King¹⁾ znaleźli dużo, bo do 13,29% fityny w mackach *Johannisia princeps*. Bielajew²⁾ badał zawartość fityny w wycieczynach nasion gorzycy.

Einhorn, Malski i Kałasznikow³⁾ znaleźli w nasionach ogórków, po ekstrakcji oleju eterem, 1,95% fityny.

Sól kwasu fitynowego, pod postacią fityny, znajduje się w nasionach roślin, w wycieczynach nasion oleistych, w łuskach i otrębach. Sole te rozpuszczalne są w rozcieńczonych kwasach mineralnych i niektórych organicznych, na czym opierają się metody wydzielania soli inozytofosforowych, tak na skalę laboratoryjną, jak i techniczną. Wydzielanie fityny zapomocą rozcieńzonego kwasu solnego zastosował już w roku 1903 Posternak⁴⁾ i sposób ten z pewnemi zmianami stosowany jest dotąd. Zachowując pewne niezbędne warunki, które omówione będą

1) G. Etzel i C. King, Chem. Zentr. 1926, II, 596.

2) N. Bielajew, Chem. Zentr. 1929, II, 3. 37.

3) G. Einhorn, A. Malski i E. Kałasznikow, Chem. Zentr. 1929, II, 3078.

4) S. Posternak, Compt. rend. 137, 202 (1903); Chem. Zentr. 1903, II, 673.

nżej, udaje się otrzymać ekstrakcję kwaśną bez przenikania doń ciał białkowych z nasion, a powtarzając ekstrakcję kilkakrotnie, można osiągnąć niemal ilościowe wydzielanie fityny z ługowanych surowców.

Podlegający ługowaniu surowiec (makuch) powinien być uprzednio rozdrobniony i odtłuszczony zapomocą eteru, eteru naftowego, benzyny lub innych rozpuszczalników tego rodzaju.

Poprzedzająca ekstrakcję kwasową maceracja nasion zapomocą rozcieńczonego ługu, ma ułatwiać samą operację ekstrakcji. Ekstrakcję kwasową wykonywa się w temperaturze pokojowej, przyczem stosuje się częste mieszanie. Do ługowania, w celu uniknięcia przechodzenia do ekstrakcji niepożądanych produktów ubocznych, nie należy stosować kwasu o zbyt dużym stężeniu, lecz z drugiej strony unikać należy kwasu zbyt rozcieńczonego, gdyż przytem znajdujący się w nasionach ferment fitaza powoduje rozszczepianie fityny i zmniejszanie jej wydajności.

Według Andersona¹⁾ nie należy stosować do ługowania słabszego kwasu solnego niż 0,2%-owy. Posternak²⁾ w patencie swoim stosuje następujący sposób ekstrahowania: 100 kg rozdrobnionego kuchu zadaje 300 l wody, do której dodaje 0,3% ługu sodowego, po dwóch godzinach dolewa 6–7 l technicznego kwasu solnego, zawartość naczynia często miesza; po kilku godzinach oddziela płyn od ługowanego kuchu i ten ostatni powtórnie poddaje ługowaniu zapomocą 150–200 l zakwaszonej wody. W ten sposób otrzymany wyciąg ma zawierać, według Posternaka 80% całkowitej ilości fosforu, znajdującego się w kuchu.

Anderson³⁾, prowadząc szereg ekstrakcyj różnych nasion i spożywczych materiałów roślinnych, posługiwał się 0,2%-owym kwasem solnym. Clarke⁴⁾ proponuje ługować nasiona 4,5%-owym kwasem octowym. Rather⁵⁾ stosuje przy ekstrakcji 1%-owy kwas solny. Shimoda⁶⁾ ekstrahuje surowiec kwasem o większym stężeniu, bo 1,5%-owym.

¹⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 20, 483 (1915); Chem. Zentr. 1915, II, 665.

²⁾ S. Posternak, D. R. P. 147 968 (1904).

³⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 12, 447 (1912); Chem. Zentr. 1912, II, 1638.

⁴⁾ G. Clarke, J. Chem. Soc. 105, 535 (1914); Chem. Zentr. 1914, I, 1769.

⁵⁾ I. Rather, J. Am. Chem. Soc. 40, 523 (1918); Chem. Zentr. 1918, II, 124.

⁶⁾ S. Shimoda, Chem. Zentr. 1927, II, 2074.

Koehler¹⁾ twierdzi, że całkowita ilość rozpuszczalnych związków organicznofosforowych wyługowuje się dopiero przy zastosowaniu 1%owego kwasu solnego i że 1%owy kwas octowy nie jest w stanie wyługować z surowca całej ilości związków fitynowych.

S. Posternak i T. Posternak²⁾ podczas otrzymywania optycznie czynnej fityny zastosowali do ekstrakcji wodny roztwór kwasu pikrynowego, poddając uprzednio surowiec gotowaniu z alkoholem w celu zniszczenia fitazy i strącając fitynę z wyciągu z kwasem pikrynowym w postaci soli barowej, zapomocą octanu baru.

W najnowszej literaturze patentowej³⁾ opisano sposób ekstrahowania fityny zapomocą roztworów soli obojętnych (K, Na, NH₄) kwasu cytrynowego.

Z kwaśnych płynów poekstrakcyjnych, otrzymywanych jednym ze wspomnianych wyżej sposobów, fitynę udaje się wydzielić przez alkalizowanie płynów, bądź zapomocą amonjaku⁴⁾, bądź ługu, bądź węglanu sodu, bądź wodorotlenku wapnia lub baru. Kwas fitynowy daje się strącić zapomocą roztworu octanu miedzi w postaci soli miedziowej, co zastosował w swoim czasie w patencie Posternak⁵⁾.

Strącanie fityny z płynów poekstrakcyjnych udaje się też zapomocą alkoholu lub acetonu⁵⁾.

Związki inozytofosforowe w stanie surowym, w jakim się je otrzymuje w wyżej podany sposób przez ekstrakcję kwasami i strącanie alkalicami, przedstawiają bezkształtną, papkowatą masę, wchłaniającą wodę, zamieniającą się podczas suszenia w kawałki lub lekki proszek, zabarwiony żółtawo lub szarawo wskutek obecności pewnych domieszek. Surowa fityna wśród zawartych w niej domieszek posiada znaczną ilość fosforanów nieorganicznych. Oczyszczenie surowego produktu jest bardzo ważnym zagadnieniem i ma duże znaczenie dla celów farmaceutycznych. Zagadnienie to związane jest ze znacznymi trudnościami, których do-

¹⁾ Z. Koehler, Roczники Chem. 7, 692 (1927).

²⁾ S. Posternak i T. Posternak, Compt. rend. 186, 261 (1928); Chem. Zentr. 1928, I, 2265.

³⁾ E. Jean, Ang. Pat. 629 308; Chem. Zentr. 1929, I, 1050.

⁴⁾ Polsk. Pat. 11053 (1929).

⁵⁾ S. Posternak, D. R. P. 160 470.

tychczas nie udało się całkowicie pokonać i dlatego też w handlowych preparatach inozytofosforowych zwykle oprócz fosforu w postaci połączenia organicznego znajduje się fosfor, t. zw. nieorganiczny, t. j. w postaci fosforanów.

Najprostszy sposób oczyszczania surowej fityny polega na tem, że produkt ten rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym, odbarwia zapomocą węgla i ponownie strąca amonjakiem, ługiem lub sodą, poczem odsączony osad przemywa się wodą. Odbarwianie ciemnych produktów może być też prowadzone zapomocą chloru ¹⁾.

Oczyszczanie preparatów inozytofosforowych z jednoczesną zamianą soli nierozpuszczalnych na rozpuszczalne w wodzie, osiągać się daje przez rozpuszczenie surowych produktów w 10%-owym kwasie solnym, odbarwienie roztworu węglem i strącenie zeń preparatu inozytofosforowego alkoholem, użytym w odpowiednim stosunku ²⁾. Rozpuszczalność preparatów inozytofosforowych osiąga się drogą zamiany soli magnezowych kwasu fitynowego na sole wapniowe. Uwolnienie fityny od domieszek mineralnych skutecznia się według Clarke'a ³⁾ przez gotowanie surowej fityny z 8%-owym kwasem octowym, który rozpuszcza domieszki; fitynę oddziela się odsączając ją na gorąco.

¹⁾ S. Posternak, D. R. P. 155 798.

²⁾ D. R. P. 164 298; D. R. P. 411 956; Chem. Zentr. 1914, I, 1769,

³⁾ G. Clarke, Chem. Zentr. 1914, I, 1769.

VI.

FIZYCZNE I CHEMICZNE WŁASNOŚCI KWASU INOZYTO-SZEŚCIOFOSFOROWEGO (FITYNOWEGO) ORAZ JEGO SOLI.

Kwas inozytosześćiofosforowy, wydzielony w stanie wolnym z nasion roślin¹⁾, jak również kwas ten otrzymany drogą syntezy²⁾, przedstawia gęstą, niekrystalizującą masę, zabarwioną na kolor zlekką żółtawy. Przyjmując pod uwagę skomplikowany skład kwasu inozytosześćiofosforowego i jego znaczny ciężar cząsteczkowy, sądzićby należało, że związek ten powinien mieć wygląd ciała krystalicznego. Ponieważ jednak przeważnie jest inaczej, przypuszczać można, że ślady wody lub domieszek, znajdujących się w powyższym związku, które nie dają się łatwo usunąć, nie dopuszczają do krystalizacji, czego przykłady obserwować można w dziedzinie związków organicznych, jak gliceryna i ksyloza. Zaznaczyć jednak należy, że w pewnych warunkach otrzymać można kwas inozytosześćiofosforowy pod postacią białego, krystalicznego proszku. Osiągnąć to można przez długotrwałe rozcieranie z alkoholem syropowatego kwasu inozytosześćiofosforowego (forma pod jaką zazwyczaj się spotyka). Kwas inozytosześćiofosforowy miesza się w każdym stosunku z wodą, trudniej rozpuszcza się w alkoholu, a nie rozpuszcza się w eterze, chloroformie i płynach pochodzenia naftowego. Podczas ogrzewania łatwo ulega rozkładowi, co już obserwuje się częściowo w 105⁰³⁾. Podczas suchej destylacji⁴⁾ kwasu inozytosześćiofosforowego powstają te same produkty, które powstają podczas ogrzewania inozytu z kwasem fosforowym, a między innymi furfurol. Utlenianie kwasu inozytosześćiofosforowego (fitynowego) i jego soli prowadzi do otrzymania kwasu leukonowego $C_5O_5 + 4H_2O^5)$ (pięcioketocyklopięciometylen), który powstaje również przy utlenianiu inozytu.

¹⁾ S. Posternak, *Compt. rend.* 137, 337 (1903); *Chem. Zentr.* 1903, II, 728.

²⁾ A. Contardi, *Gazz. chim. ital.* 42, I, 408 (1912); *Chem. Zentr.* 1912, II, 186.

³⁾ M. Jegorow, *Biochem. Z.* 42, 432 (1912); *Chem. Zentr.* 1912, II, 1133.

J. Bielecki i J. Sztencel, *Roczniki Chem.* 4, 63 (1924).

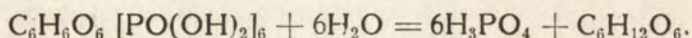
⁴⁾ C. Neuberg, *Biochem. Z.* 9, 557 (1908); *Chem. Zentr.* 1908, I, 2152.

⁵⁾ A. Contardi, *Chem. Zentr.* 1921, III, 629.

A. *Hydroliza kwasu inozytosześcioletowego (fitynowego).*

Jakkolwiek sprawa hydrolizy kwasu fitynowego i znaczenie jej dla ustalenia składu i budowy tego związku były już rozpatrywane w rozdziałach poprzednich, to jednak należy omówić jeszcze szczegóły, mające znaczenie dla wyjaśnienia procesu hydrolizy.

Hydroliza kwasu fitynowego polega na tem, że cząsteczka tego kwasu kosztem przyłączenia 6-ciu moli wody odszczepia 6 moli kwasu ortofosforowego, przyczem powstaje 1 mol inozytu:



Proces ten zachodzi łatwo pod wpływem kwasu siarkowego lub solnego. Według *Posternaka*¹⁾ hydrolizę wykonywa się z kwasem siarkowym w 160° w rurze zatopionej. *Anderson*²⁾ prowadzi hydrolizę w ten sam sposób z kwasem siarkowym $\frac{5}{n}$. Według *Contardiego*³⁾ hydrolizę z 60%-owym kwasem siarkowym można prowadzić również w naczyniu odkrytem. *Mołdawski*⁴⁾ podaje sposób wykonania hydrolizy fityny, polegający na działaniu na nią czterokrotnej ilości 10%-owego kwasu siarkowego w 150—160° w autoklawie w ciągu 5-6 godzin.

Odszczepienie kwasu fosforowego podczas hydrolizy fityny zachodzi również pod wpływem zawierającego kwas azotowy roztworu molibdenianu amonu w 85°⁵⁾, przyczem zwrócić należy uwagę, że rozcieńczony kwas azotowy w tych warunkach prawie nie działa na fitynę. Uwalniający się podczas hydrolizy kwas fosforowy niezwłocznie wiąże się z kwasem melibdenowym i oddziela pod postacią osadu, wskutek czego równowaga odwracalnego procesu hydrolizy przesuwają się w kierunku inozytu.

Roztwór ługu działa na kwas fitynowy hydrolizując go tylko w wyższych temperaturach, gdyż związki inozytosześcioletowe są wogóle odporne na działanie alkali. Według *Wintersteina*⁶⁾

¹⁾ S. Posternak, Compt. rend. 137, 439 (1903); Chem. Zentr. 1903, II, 796.

²⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 13, 311 (1912); Chem. Zentr. 1913, I, 818.

³⁾ A. Contardi, Chem. Zentr. 1921, III, 629.

⁴⁾ B. Mołdawski, Chem. Zentr. 1926, I, 640.

⁵⁾ M. Jegorow, Biochem. Z. 42, 432 (1912); Chem. Zentr. 1914, I, 1888, W. Heubner, Biochem. Z. 64, 409 (1914); Chem. Zentr. 1914, II, 590.

⁶⁾ E. Winterstein, Chem. Zentr. 1909, I, 195.

hydroliza kwasu fitynowego zapomocą ługu zachodzi dopiero w 220-230° w ciągu 24-ro godzinnego działania nadmiaru 20%-owego NaOH. Alkalja zmydlają kwas fitynowy dość trudno zapewne dlatego, że sole tego kwasu są mało rozpuszczalne w roztworach alkalicznych.

Hydrolizę kwasu fitynowego można wywołać również przez ogrzewanie kwasu lub jego soli poprostu z wodą, lecz pod ciśnieniem. Według Jegorowa¹⁾ częściowa hydroliza następuje już podczas gotowania z wodą. Według Vorbrodta²⁾ woda pod ciśnieniem 6 atmosfer rozkłada fitynę ilościowo na inozyt i kwas fosforowy.

Rozszczepianie fityny zachodzi szczególnie łatwo w procesie biochemicznym pod wpływem fermentu fitazy. Hydrolizę fityny pod wpływem tego fermentu, znajdującego się w otrębach i łuskach nasion, obserwowali po raz pierwszy w r. 1907 Suzuki³⁾ i jego współpracownicy. Anderson⁴⁾ w r. 1915 zbadał bardzo szczegółowo proces hydrolizy fityny pod wpływem fitazy. Poddał on rozcieńczony roztwór fityny handlowej w temperaturze 37° działaniu wyciągu z otrąb pszennych, zawierających fitazę. Doświadczenie prowadził w ciągu dwóch lat, oznaczając od czasu do czasu zawartość nieorganicznego fosforu. Doświadczenie to wykazało, że już w ciągu pierwszych 16 dni zostało odszczepione 2/3 ogólnej ilości kwasu fosforowego. Podczas tej hydrolizy biochemicznej produktami całkowitego rozkładu są kwas fosforowy i inozyt, tworzyć się jednak mają i produkty przejściowe, mianowicie kwasy inozytotrój-, — dwu- i — jednofosforowy. Hydroliza ma przebiegać najlepiej w obecności małej ilości kwasu solnego, w rozcieńczeniu 0,1% HCl, większe już stężenia kwasu solnego, działając zabójczo na ferment, hamują hydrolizę. Obserwacje Andersona, dotyczące stopniowej hydrolizy fityny pod wpływem fitazy, podzielali również badacze późniejsi⁵⁾.

Odszczepianie kwasu fosforowego od fityny pod wpływem grzybków, jak *Penicillium crustaceum* i *Aspergillus niger*, stwierdził Jegorow⁶⁾. W ten sposób objaśnia się rozkład niesterylizowanych roztworów kwasu fitynowego lub fitynjanów. Dodatek

¹⁾ M. Jegorow, *Biochem. Z.* 42, 432 (1912).

²⁾ *Bull. l'acad. sci. Cracovie* 1910, 414.

³⁾ U. Suzuki, K. Joshimura i M. Takaishi, *Chem. Zentr.* 1907, II, 1637.

⁴⁾ R. Anderson, *J. Biol. Chem.* 20, 475, 483 (1915); *Chem. Zentr.* 1915, II, 665.

⁵⁾ F. Collatz i C. Bayley, *Chem. Zentr.* 1921, IV, 455. H. Lüers i K. Silberstein, *Chem. Zentr.* 1927, II, 2066.

⁶⁾ M. Jegorow, *Chem. Zentr.* 1913, I, 828.

gliceryny w tych przypadkach konserwuje roztwory i chroni je od zepsucia.

B. Sole kwasu inozytosześcioletowego (fitynowego).

Kwas fitynowy, zgodnie z jego wzorem strukturalnym, winien być dwunastozasadowym. Okoliczność ta daje możliwość istnienia różnych soli o różnej zawartości metalu, tak obojętnych, jak i kwaśnych, również i soli podwójnych. Nie wykluczona też jest możliwość powstawania soli izomerycznych. Nic też dziwnego, że rozwiązanie kwestji składu i budowy soli kwasu fitynowego nie jest łatwe. Badanie to komplikuje się jeszcze wskutek tego, że otrzymanie soli kwasu fitynowego w stanie czystym jest bardzo uciążliwe bowiem sole te otrzymują się przeważnie w postaci niekryształicznej. Z powyższej znów przyczyny dane analityczne dla wielu soli nie mogą być uważane jako bezwzględnie pewne i ścisłe i utrudniają możliwość ustalenia ich wzorów.

Nasiona roślin, jak to już wspomniano, zawierają głównie sole wapniowe i magnezowe kwasu fitynowego. Sól wapniowo-magnezowa, nosząca nazwę fityny była wielokrotnym tematem badań pod względem działania fizjologicznego.

Otrzymano też różne sole innych metali jak Na, Ba, Ca, Fe, Mg, oraz niektórych zasad organicznych jak strychniny i brucyny.

Sól sodowa. Sól ta była badana szczegółowo przez *Posternaka*¹⁾. Zachowując warunki przez tego autora podane, można otrzymać sól obojętną o zawartości 12-tu atomów Na. Dla otrzymania tej soli *Posternak* podaje następujący przepis: podwójną sól wapniowomagnezową kwasu fitynowego, otrzymaną z nasion roślin w sposób opisany wyżej, rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie solnym, z roztworu strąca się chlorkiem żelaza prawie bezbarwną sól żelazową kwasu fitynowego, którą, po przemyciu wodą, zadaje się roztworem ługu sodowego, powstaje przytem wytrącający się wodorotlenek żelaza, w roztworze zaś sól sodowa kwasu fitynowego. Po odsączeniu płynu z solą sodową dodaje się doń alkoholu ($\frac{1}{2}$ objętości) i wtedy sól sodowa strąca się pod postacią gęstego syropu. Syropowatą ciecz rozpuszcza się w podwójnej ilości wody, alkohol odparowuje na łaźni

¹⁾ *S. Posternak*, *Compt. rend.* **168**, 1216 (1918); **169**, 337 (1919); *Chem. Zentr.* **1919**, III, 922, 923.

wodnej i roztwór pozostawia do krystalizacji w temperaturze 2—3°. Sól ta łatwo jest rozpuszczalna w wodzie, a trudno rozpuszczalna w alkoholu.

Według Posternaka skład tej soli odpowiada wzorowi $C_6H_{12}O_{27}P_6Na_{12} \cdot 44H_2O$.

Na podstawie wyżej przytoczonych rozważań składu, budowy i syntezy kwasu fitynowego, skład soli sodowej należałoby wyrazić wzorem $C_6H_6O_{24}P_6Na_{12} \cdot 47 H_2O$.

Według patentu niemieckiego¹⁾ obojętna sól sodowa kwasu fitynowego otrzymuje się przy ogrzewaniu nierozpuszczalnej soli wapniowomagnezowej tegoż kwasu z roztworem wodorotlenku sodowego, dodając ostatniego do wyraźnie utrzymującej się reakcji alkalicznej. Po przesączeniu, z roztworu wydziela się sól sodowa kwasu fitynowego bądź sposobem zagęszczania, bądź sposobem wytrącania zapomocą alkoholu.

Obojętna sól sodowa topi się w 46° w swojej wodzie krystalizacyjnej, w 120° traci 44,7% wody. Jeżeli krystalizację prowadzić nie w 2°, jak to wyżej powiedziano, a w 20°, to otrzymuje się sól, zawierającą tylko 38 moli wody.

Według Seligsona²⁾ obojętna sól sodowa kwasu fitynowego zawiera wody krystalizacyjnej o 10 moli mniej, niż to podaje Posternak.

Sól wapniowa. Wskazania co do istnienia pięciowapniowej soli kwasu fitynowego znajdują się w pracy Andersona³⁾. Szczegółowe badania soli wapniowej zawdzięczamy Posternakowi⁴⁾. Ten ostatni zaznacza, że sole obojętne ziem alkalicznych (Ca, Mg, Sr), jak również surowa fityna, otrzymana z nasion, są nierozpuszczalne w wodzie. Według Posternaka rozpuszczalność soli ma mieć znaczenie dodatnie w lecznictwie. Kwaśne sole, łatwo rozpuszczalne w wodzie, mają się łatwo asymilować w organizmie. Według patentu Posternaka otrzymanie rozpuszczalnych soli trójwapniowej i trójmagnezowej kwasu fitynowego polega na rozpuszczaniu w 10%₀-owym kwasie solnym soli nierozpuszczalnych w wodzie i strącaniu ich zapomocą alkoholu, przyczem w miarę zwiększania ilości użytego do rozpuszczania kwasu solnego zwiększa się stopień

¹⁾ D. R. P. 411 956.

²⁾ N. Seligson. Chem. Zentr. 1931, I, 2091.

³⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 12, 97 (1912); Chem. Zentr. 1912 II, 825.

⁴⁾ S. Posternak, D. R. P. 164 298; Chem. Zentr. 1905, II, 1748.

różpuszczalności w wodzie otrzymanych soli o większym stopniu kwasowości; przy znacznym jednak nadmiarze kwasu powstają produkty, których alkohol nie wytrąca, wobec czego w każdym przypadku musi być dobrany odpowiedni stosunek surowca, kwasu i alkoholu. Otrzymana w ten sposób sól ma skład $C_6H_{12}O_{24}P_6Ca_3 \cdot 3H_2O$ i jest białym, drobnokrystalicznym proszkiem, łatwo rozpuszczalnym w wodzie.

Wspomnieć należy, że dawny wzór Posternaka dla soli wapniowej był $C_2H_6O_9P_2Ca$, różnił się więc od wzoru przyjętego obecnie. (Tyczy się to również wszystkich innych soli).

Sól barowa. Sól ta nadaje się specjalnie do charakterystyki kwasu fitynowego, gdyż udaje się ją stosunkowo łatwo otrzymać w stanie krystalicznym. Anderson¹⁾ w swych rozległych badaniach nad kwasem inozytofosforowym, pochodzącym z nasion różnych roślin, posługiwał się przeważnie solami barowemi. Sól barową otrzymywał w ten sposób, że nasiona ługował 0,2% -owym kwasem solnym, wyciąg zadawał roztworem chlorku barowego z kwasem solnym i strącał surową fitynę przez dodanie roztworu wodorotlenku baru i alkoholu. W celu oczyszczenia soli barowej rozpuszczał ją ponownie w kwasie solnym i strącał znów wodorotlenkiem baru.

Sól barowa kwasu fitynowego krystalizuje z wody w postaci drobno krystalicznego proszku i jest solą kwaśną o składzie $C_6H_{12}O_{24}P_6Ba_3 \cdot 8H_2O$.

Anderson otrzymywał tę sól z surowej fityny handlowej oraz z produktów wydobytych z owsa, kukurydzy, nasion bawełnianych i otrąb pszennych. Tożsamość soli barowej, otrzymywanej z wyciągów z różnych nasion, potwierdza tożsamość kwasu fitynowego różnego pochodzenia.

W pracach Andersona²⁾ znajdujemy również dane co do istnienia soli barowych o innym składzie, a mianowicie $(C_6H_{11}O_{24}P_6)_2Ba_7 \cdot 14H_2O$, jak również o istnieniu soli cztero- i pięciobarowej³⁾.

Możliwe jest, że dawniej otrzymane przez Andersona sole barowe nie były zupełnie czyste. Zaznaczyć należy, że je-

¹⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 11, 471 (1912); 12, 447 (1912); 13, 311 (1912); 17, 141, 165, 171 (1914); 20, 463, 493 (1915); Chem. Zentr. 1912, II, 504, 1638; 1913, I, 818; 1914, I, 1674; 1915, II, 665, 666.

²⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 20, 493 (1915); Chem. Zentr. 1915, II, 666.

³⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 11, 471 (1912); Chem. Zentr. 1912, II, 504.

dynie wspomniana trójbarowa kwaśna sól krystaliczna kwasu fitynowego jest solą o udowodnionym składzie.

Sól strontowa. Obojętna sól strontowa ma wygląd białego, bezkształtnego i nierozpuszczalnego w wodzie proszku.

Kwaśna sól trójstrontowa otrzymuje się w sposób podany dla soli wapniowej; posiada wygląd białego, drobno krystalicznego proszku, rozpuszczalnego w wodzie, o wzorze $C_6H_{12}O_{24}P_6Sr_3 \cdot 3H_2O$ ¹⁾.

Sól magnezowa. Obojętna sól magnezowa nie rozpuszcza się w wodzie.

Kwaśna sól magnezowa rozpuszcza się w wodzie, lecz w znacznie mniejszym stopniu, niż sól wapniowa; otrzymuje się ją w sposób wyżej podany i opisany przez Posternaka²⁾. Posiada ona wzór $C_6H_{12}O_{24}P_6Mg_3 \cdot 3H_2O$. Anderson³⁾ przypuszcza istnienie soli pięciomagnezowej (?).

Sól litowa. Obojętna sól litowa⁴⁾ może być otrzymana przez dodanie węglanu litu do roztworu kwasu fitynowego. Sól ta jest nierozpuszczalna w wodzie i alkoholu.

Kwaśna sól litowa⁵⁾ ma wygląd drobnego, białego proszku; powstaje podczas rozpuszczania soli obojętnej w kwasie solnym, strąca się zapomocą alkoholu, jest rozpuszczalna w wodzie i posiada wzór $C_6H_{12}O_{24}P_6Li_6 \cdot H_2O$.

Sól manganowa. Sól ta⁶⁾ ma wygląd drobnego, rozpuszczalnego w wodzie proszku i otrzymuje się w sposób analogiczny do soli Ca, Sr i Li. Posiada wzór $C_6H_{12}O_{24}P_6Mn_3 \cdot 11H_2O$.

Sól żelazowa. Sól ta jest charakterystyczną dla kwasu fitynowego. Powstaje w postaci białego osadu podczas dodawania zakwaszonego kwasem solnym roztworu chlorku żelazowego do roztworu kwasu fitynowego. Ponieważ sól żelazowa strąca się w odpowiednich warunkach ilościowo, reakcja, zachodząca podczas jej tworzenia się, ma znaczenie dla określania organicznego fosforu w związkach inozyt fosforowych i daje możność sądzenia o czystości tych związków⁷⁾.

¹⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 13, 311 (1912); Chem. Zentr. 1913, I, 818.

²⁾ S. Posternak, Chem. Zentr. 1905, II, 1748.

³⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 12, 97 (1912); Chem. Zentr. 1912, II 825.

⁴⁾ S. Posternak, Chem. Zentr. 1905, II, 1748.

⁵⁾ p. odsyłacz przy soli wapniowej.

⁶⁾ S. Posternak, Chem. Zentr. 1905, II, 1748.

⁷⁾ p. Rozdział VIII.

Sól miedziowa. Sól ta¹⁾ pod postacią niebieskiego osadu tworzy się podczas dodawania roztworu octanu miedzi do roztworów soli kwasu fitynowego. Solą miedziową posługujemy się w celu otrzymania wolnego kwasu fitynowego, który wydziela się podczas działania H_2S na sól miedziową, przechodząc do roztworu w przeciwieństwie do opadającego CuS . Sól miedziowa według Andersona²⁾ przedstawia sól obojętną o wzorze $C_6H_6O_{24}P_6Cu_6 \cdot 3H_2O$.

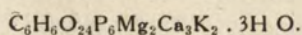
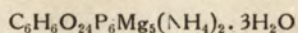
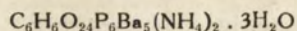
Sól srebrowa. Sprawa soli srebrowej przedstawia się w literaturze dość sprzecznie. Mianowicie Anderson²⁾ w pracy swej z roku 1912 podaje własności i wzory soli srebrowych, zaś w pracy późniejszej³⁾ z roku 1914 powiada, że otrzymanie soli srebrowej kwasu fitynowego nie udaje się. Dopiero w roku 1920 Anderson⁴⁾ otrzymał sól srebrową, wychodząc z wolnego kwasu fitynowego. Sól ta posiada wzór $C_6H_6O_{24}P_6Ag_{12}$.

Sól ołowiana⁵⁾. Sól ta przedstawia bezkształtny, nierozpuszczalny w wodzie proszek i może służyć, jak i sól miedziowa, do wydzielania, względnie oczyszczania kwasu fitynowego, pod wpływem bowiem siarkowodoru rozkłada się na wolny kwas fitynowy i siarczek ołowiu.

Podwójne sole kwasu fitynowego.

Jakkolwiek w literaturze opisane są dość obszernie różne sole podwójne kwasu fitynowego, jednak wzory tych soli, z nielicznymi wyjątkami, nie mogą być uważane za pewne i udowodnione. Sole podwójne badali między innymi Anderson i Posternak.

W pracach Andersona⁶⁾ przytoczone są następujące podwójne sole obojętne kwasu fitynowego:



Są to ciała bezkształtne, mało rozpuszczalne w wodzie.

¹⁾ S. Posternak, Compt. rend. **137**, 202 (1903).

²⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. **12**, 97 (1912); Chem. Zentr. **1912**, II, 825.

³⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. **17**, 141 (1914); Chem. Zentr. **1914**, I, 1674.

⁴⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. **44**, 429 (1920), Chem. Zentr. **1921**, I, 456.

⁵⁾ G. Clarke, J. Am. Chem. Soc. **107**, 360; Chem. Zentr. **1915**, I, 1212.

⁶⁾ R. Anderson, Chem. Zentr. **1912**, II, 504, 825.

Contardi¹⁾ otrzymał z syntetycznego kwasu fitynowego podwójną sól barowomiedziową, przez dodawanie roztworu octanu miedzi do roztworu soli barowej w obecności kwasu octowego. Sól ta ma wygląd zielonego proszku i posiada skład $C_6H_6O_{24}P_6Cu_4Ba_2$.

Sól wapniowosodowa. Sól ta według Posternaka²⁾ posiada skład $C_6H_6O_{24}P_6Ca_2Na_8 \cdot 3H_2O$, jest więc solą obojętną kwasu fitynowego. Otrzymuje się ją przez działanie węglanu, względnie octanu wapnia na roztwór soli sodowej. Jest ona ciałem krystalizującym w układzie jednoskośnym, rozpuszczalnym w wodzie. Sole otrzymane z fityny naturalnej i syntetycznego kwasu fitynowego są identyczne.

Sól wapniowomagnezowa. Znajdujący się w roślinach, pod postacią fityny, kwas fitynowy związany jest głównie z magnezem i wapniem.

Inne sole znajdują się w roślinach w nieznacznym ilościach. Stwierdzono obecność soli K, Na, Fe, Mn.

Zawartość magnezu i wapnia i stosunek ich ilości w fitynach różnego pochodzenia waha się w szerokich granicach. Według Jegorowa³⁾ zawartość MgO w fitynach różnego pochodzenia waha się od 1,45% do 17,48%, a zaś CaO od 0% do 13,42%.

Do chwili obecnej nie można powiedzieć z zupełną pewnością, w jakim stanie fityna zawiera wspomniane sole magnezowe i wapniowe. Możliwe jest, że fityna jest mieszaniną tych soli, większość jednak głosów przemawia za tem, że mamy w niej do czynienia z solą podwójną wapniowomagnezową. W rzeczywistości, przyjmując pod uwagę wielozasadowość kwasu fitynowego i zdolność jego do tworzenia soli podwójnych, drugą ewentualność można przyjąć za prawdopodobną.

Powyższe przypuszczenie skłania też do zgodności z poglądem Jegorowa⁴⁾, który wyraził przekonanie o istnieniu nie jednej fityny, a szeregu fityn, różniących się między sobą zawartością wapnia i magnezu w podwójnych solach kwasu fitynowego.

Fityny w tym stanie, w jakim wydobywa się je z nasion roślinnych, są ciałami prawie nierozpuszczalnymi w wodzie, rozpuszczają się one tylko w rozcieńczonych kwasach mineralnych

¹⁾ A. Contardi, Chem. Zentr. 1910, I, 1032.

²⁾ S. Posternak, Compt. rend. 168, 1216 (1918); 169, 138 (1919); Chem. Zentr. 1919, III, 922, 1053. Szwajc. Pat. 91 727; Chem. Zentr. 1922, IV, 837.

³⁾ M. Jegorow, Biochem. Z. 42, 432 (1912); 61, 41 (1914).

⁴⁾ M. Jegorow, Biochem. Z. 42, 432 (1912).

i niektórych organicznych, jak octowy i szczawiowy, a po zadaniu kwaśnych roztworów alkalkami wytrącają się ponownie, jako nierozpuszczalne w wodzie.

Zastanawiając się nad procesem chemicznym tych zmian można zrobić przypuszczenie, że rozpuszczalność fityn w kwasach jest spowodowana zmianą składu soli podwójnych, mianowicie przejściem tych soli w odmianę kwaśną, gdyż sole obojętne, ewentualnie bliskie obojętnym są w wodzie nierozpuszczalne. Potwierdzenie powyższego poglądu znajdujemy w obserwacjach Posternaka¹⁾, który zbadał, że po zadaniu alkoholem roztworu fityny lub jej soli obojętnych wapnia, magnezu, ewentualnie litu w kwasie solnym, strącają się kwaśne sole rozpuszczalne w wodzie. Twierdzić więc można, że pod wpływem kwasu solnego zachodzi zmiana chemiczna. Alkalizowanie roztworów kwaśnych powoduje powstawanie nierozpuszczalnych w wodzie soli obojętnych lub słabo kwaśnych.

Sole magnezowe kwasu fitynowego, a szczególnie zawierające większy odsetek magnezu, są naogół w wodzie nierozpuszczalne. Zwiększenie rozpuszczalności soli estrów inozytofosforowych udaje się drogą całkowitego lub częściowego usunięcia z soli podwójnych magnezu i ewentualne zastąpienie go wapniem. Jak już wspomniano, przemiana soli inozytofosforowych nierozpuszczalnych na rozpuszczalne z punktu widzenia technicznego jest zagadnieniem dużej wagi. Bardzo ważnym zagadnieniem jest również umiejętność usuwania z fityny fosforu nieorganicznego, t. j. domieszek soli fosforowych nieorganicznych. Zagadnienia te są tematem wielu prac i patentów, rozwiązujących je w znacznym stopniu.

Ustalenie pewnych i ścisłych wzorów chemicznych dla fityn różnego pochodzenia, a szczególnie fityn nierozpuszczalnych, otrzymywanych jako produkty bezpośrednie z nasion roślinnych, jest prawie niemożliwe, gdyż są to substancje bezkształtne, otrzymywane w stanie niezupełnej czystości.

Contardi²⁾ d'la fityny, otrzymanej z łusek ryżowych, oczyszczanej zapomocą rozpuszczania w kwasie i strącania ługiem,

¹⁾ S. Posternak, D. R. P. 164 298; Chem. Zentr. 1905, II, 1748.

²⁾ A. Contardi, Chem. Zentr. 1910, I, 1102.

przytacza następujące cyfry (w odsetkach), otrzymane ze spalenia tego związku.

Woda—12,5; Popiół—66,1; P—21,8; Ca—13,8; Mg—8,97.

Jeżeli przyjąć cyfry powyższe dla ciała jednorodnego, można wyprowadzić dla fityny tej wzór chemiczny $C_6H_6O_{24}P_6Ca_3Mg_3$, dla którego teoretycznie przypada w odsetkach:

P—22,14; Ca—14,28; Mg—8,57.

Przytoczony wzór odpowiada normalnej, obojętnej, podwójnej soli wapniowomagnezowej kwasu fitynowego, zawierającej po 3 atomy Ca i Mg.

Rzeczą godną uwagi jest, że otrzymana przez A. Contardiego¹⁾ podwójna sól wapniowomagnezowa syntetycznego kwasu fitynowego, posiada skład chemiczny bardzo zbliżony, a mianowicie (w odsetkach):

Popiół—66,71; P—21,42; Ca—13,51; Mg—9,02.

Powinna więc ona odpowiadać temu samemu wzorowi, co i fityna naturalna.

Rozpuszczalna w wodzie podwójna wapniowomagnezowa sól kwasu inozytofosforowego, otrzymana w sposób nieco zmodyfikowany w stosunku do sposobów przytoczonych wyżej, ma wygląd ciężkiego, niewyraźnie krystalicznego, bardzo białego proszku, całkowicie rozpuszczalnego na zimno w 1,8 częściach wody, oraz w mieszaninie wodnoglicerynowej (2:1). Roztwory te przedstawiają gęste płyny, które podczas ogrzewania mętnieją i wydzielają białą substancję, rozpuszczającą się w miarę stygnięcia płynu. Sól wapniowomagnezowa po spróbowaniu jej nie posiada początkowo żadnego smaku, po krótkim jednak czasie zaczyna wykazywać smak kwaskowaty. Sól ta po wysuszeniu w 105°, wykazała następujące zawartości (w odsetkach):

Wilgoć (w 105°)—11,83;

C—10,53; H—2,58; P—24,88; Ca—10,39; Mg—3,14.

Zastanawiając się nad wzorem, jaki może być wyprowadzony z cyfr powyższych, dochodzimy do wniosku, że odpowiadać on powinien soli dwuwapniowomagnezowej kwasu inozytofosforowego, $C_6H_{12}O_{24}P_6Ca_2Mg$, o ciężarze cząsteczki 758,46,

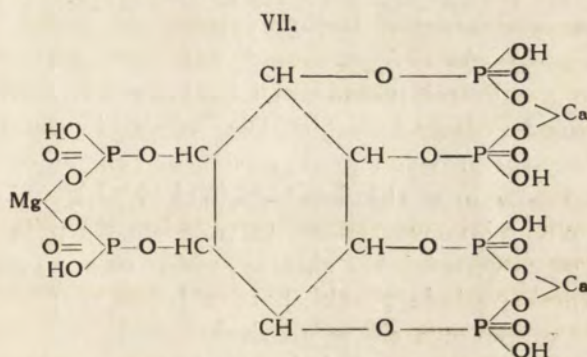
¹⁾ A. Contardi, Chem. Zentr. 1910, I, 1032.

gdyż teoretyczne wyliczenie dla tego wzoru daje cyfry następujące (w odsetkach):

C—9,50; H—1,58; P—24,55; Ca—10,55; Mg—3,16; O—50,64.

Cyfry dla C i H nie są zupełnie odpowiednie, rozbieżność jednak, jaka uwidacznia się przy porównaniu cyfr praktycznych z teoretycznymi, może być wytłumaczona trudnością otrzymania związku w stanie absolutnie czystym oraz komplikacjami, jakie zachodzą podczas spalania tej nader trudno spalającej się soli.

Przyjmując pod uwagę powyższe rozważania, przypuszczalny wzór strukturalny dla soli dwuwapniowomagnezowej może się przedstawiać w następujący sposób:



Kwas inozytosześcioletfosforowy posiada w tym przypadku ciężar cząsteczkowy 660 i zawiera fosforu (P) 28,18% i inozytu 27,27%.

Kwas inozytopięcioletfosforowy posiadać winien ciężar cząsteczkowy 580 i zawierać winien 26,72% fosforu (P) i 31,04% inozytu.

Z soli zasad organicznych kwasu fitynowego wymienić należy następujące:

Sól strychninowa. Sól ta otrzymana była po raz pierwszy przez Clarke'a ¹⁾. Krystalizuje ona z wody pod postacią bezbarwnych igieł o temperaturze topliwości 218—219°.

Seligson ²⁾ otrzymał sól sześciostrychninową kwasu fitynowego z soli trójbrucynowej przez działanie na tą ostatnią octanem miedzi i rozkład soli miedziowej zapomocą siarkowodoru, przy dodaniu obliczonej ilości strychniny.

¹⁾ G. Clarke, Chem. Zentr. 1914, 1, 1769.

²⁾ N. Seligson, Arch. Pharm. 268, 104 (1930); Chem. Zentr. 1931, 1, 2091.

Sól brucynowa. Sól ta powstaje podczas działania chlorowodoru brucyny na sól sodową kwasu fitynowego. Zawiera ona cztery mole brucyny na mol kwasu fitynowego. Przedstawia przezroczyste kryształy, rozpuszczalne w wodzie. Nadaje się specjalnie do oddzielania kwasu inozytosześciofosforowego z mieszaniny kwasów inozytofosforowych. Podczas ogrzewania rozkłada się w 214—217°.

Seligson¹⁾ badał szerzej sole brucynowe kwasu fitynowego. Szczegółowe jego badania stwierdzają, że kwas fitynowy w gorącym wodnym roztworze z czterema molami brucyny daje sól czterobrucynową w postaci drobnych kryształów o jedwabistym połysku. Ta czterobrucynowa sól podczas rozpuszczania w kwasie solnym przechodzi w trójbrucynową.

Udaje się również otrzymać sól sześciobrucynową kwasu fitynowego z soli trójbrucynowej i brucyny w wodnym roztworze.

Według Seligsona istnieje również połączenie kwasu nozytosześciofosforowego pod postacią soli amonowej z kwasem molibdenowym o składzie $C_6H_6(NH_4HPO_4)_6 \cdot 6MoO_3 + 15H_2O$.

Sól chininowa²⁾. Sól ta przedstawia połączenie chininy z fityną, o zawartości 57% chininy. Ma ona wygląd żółtawego proszku, smak posiada gorzki, bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie, a nie rozpuszcza się w alkoholu.

Sole zasad organicznych kwasu fitynowego są z tego względu ciekawe, że często dają się otrzymywać w stanie krystalicznym, co ma znaczenie dla charakterystyki kwasu fitynowego, a oprócz tego niektóre z nich mogą mieć znaczenie farmaceutyczne. Otrzymywanie jednak tych soli przedstawia trudności z tego względu, że do wytwarzania ich używany być musi wolny kwas fitynowy, a otrzymywanie ostatniego złączone jest z kłopotliwymi operacjami.

¹⁾ N. Seligson, Arch. Pharm. 268, 104 (1930); Chem. Zentr. 1931, I, 2091.

²⁾ Hagers, Handbuch d. Pharmaz. Praxis I, 960 (1925).

VII.

NIŻSZE KWASY INOZYTOFOSFOROWE.

Kwas fitynowy, czyli inozytosześciofosforowy, z punktu widzenia jego budowy chemicznej jest pełnym estrem kwaśnym inozytu i kwasu ortofosforowego, złożonego z jednej cząsteczki inozytu i sześciu cząsteczek kwasu fosforowego.

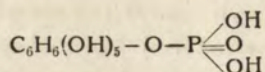
Teoretycznie możliwe jest istnienie szeregu niższych estrów inozytu, powstających wskutek częściowej tylko estryfikacji grup hydroksylowych w inozycie. Teoretycznie więc przypuścić można istnienie kwasów inozytojedno, — dwu, — trój, — cztero, pięciofosforowych, co analogicznie obserwuje się w przypadku innych wieloatomowych alkoholi, jak naprz. mannitu i gliceryny. Możliwe jest również przypuszczenie istnienia związków izomerycznych i stereoizomerycznych. Dotychczasowe dane doświadczalne z dziedziny tych niepełnych estrów, tak zwanych niższych kwasów inozytofosforowych, są dość skąpe i niezupełnie pewne. Trudność wydzielania tych związków w stanie czystym i jednorodnym, otrzymywanie ich w stanie przeważnie bezkształtnym, niepewność wreszcie danych analitycznych nakazują zachowanie wielkiej ostrożności w nadawaniu związkom tym wzorów chemicznych. Dlatego też podawane w literaturze i omawiane niżej związki, za wyjątkiem kilku, nie mogą być uważane jako ciała indywidualne o ustalonej budowie chemicznej.

Pewne wskazówki prowadzą do przypuszczenia, że niższe kwasy inozytofosforowe znajdują się w nasionach obok produktu głównego, t. j. kwasu inozytosześciofosforowego (fitynowego), i że niższe te kwasy są przejściowymi produktami hydrolizy fityny pod wpływem czynników biochemicznych, t. j. fitazy¹⁾. Godne jest uwagi, że prac nad otrzymywaniem tych niepełnych estrów ino-

¹⁾ H. Lüers i K. Silberstein, Chem. Zentr. 1927, II, 2066.

zytu, tak drogą syntezy, jak też częściowego tylko zmydlania kwasu fitynowego, spotykamy bardzo mało. W sprawie tej, o badaniu niższych kwasów inozytofosforowych, bardziej szczegółowe dane znajdujemy w pracach S. Posternaka i T. Posternaka.¹⁾

Anderson²⁾ stwierdził, że surowa fityna z otrąb pszennych przez działanie na nią wodorotlenkiem baru daje mieszaninę soli barowych częściowo rozpuszczalnych, częściowo nierozpuszczalnych w wodzie. Otrzymał on z rozpuszczalnej soli barowej, przez zamianę jej na sól ołowiawą i rozłożenie tej ostatniej zapomocą siarkowodoru, wolny kwas inozytofosforowy, który uważa za kwas jednofosforowy, t. j.

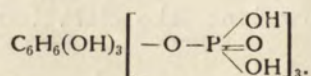


Kwas ten jest ciałem bezbarwnym i krystalicznym (z wodnego alkoholu), posiadającym t^0 topl. 200 — 202° (z rozkładem). Kwas inozytojednofosforowy podczas ogrzewania z 3⁰/₁₀-owym kwasem siarkowym w 125°, lub z 10⁰/₁₀-wym amonjakiem w 150° łatwo rozszpecia się na inozyt i kwas fosforowy.

Istnienie kwasu inozytojednofosforowego potwierdzają również badania S. Posternaka i T. Posternaka³⁾, którym udało się wydzielić ten związek w formie kryształów z 4 cząsteczkami wody.

Kwas inozytodwufosforowy, w postaci soli barowej o składzie $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{P}_2\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$, został wyodrębniony również przez S. Posternaka i T. Posternaka.

W dalszych badaniach swoich nad fityną z otrąb pszennych, Anderson⁴⁾ z otrzymanych uprzednio w nierozpuszczalnej części soli barowych, przechodząc przez sól strychninową, otrzymał kwas inozytotrójfosforowy, t. j.



Kwas ten przedstawia lepłą, niekrystalizującą, hygroskopijną masę, łatwo rozpuszczalną w wodzie i alkoholu.

¹⁾ S. Posternak i T. Posternak, Chem Zentr. 1930, I, 2407.

²⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 18, 441 (1914); Chem. Zentr. 1914, II, 1163.

³⁾ S. Posternak i T. Posternak, Chem. Zentr. 1930, I, 2407.

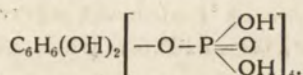
⁴⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 20, 463 (1915); Chem. Zentr. 1915, II, 665,

Sól barowa obojętna kwasu inozytotrójfosforowego, $C_6H_9P_3O_{15}Ba_3$, przedstawia biały, bezkształtny proszek, nierozpuszczalny w wodzie. Sól zaś kwaśna, powstająca z poprzedniej przez zakwaszenie 1% -owym kwasem solnym, jest w wodzie rozpuszczalna.

Sól strychninowa, mająca wygląd igieł o t^0 topl. 200^0 , jest mieszaniną soli trój- i czterostrychninowej. Sól trójstrychninowa przedstawia kryształy o t^0 topl. $203-204^0$.

Kwas inozytotrójfosforowy został wydzielony również z niektórych gatunków nasion bawełnianych przez Rather¹⁾. Kwas ten jest zapewne identyczny z kwasem inozytotrójfosforowym, wydzielonym przez Andersona²⁾ z otrąb pszennych. Wzmiankę o kwasie inozytotrójfosforowym znajdujemy również w pracy S. Posternaka i T. Posternaka³⁾.

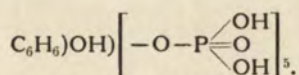
W pracy Boutwella⁴⁾ znajdujemy wzmiankę o istnieniu otrzymanego z pszenicy kwasu inozytoczterofosforowego, t. j.



Z fityny nasion zbożowych S. Posternak i T. Posternak⁵⁾ wydzielili, zapomocą krystalicznej soli barowej, kwas l-inozytoczterofosforowy, przyczem sól barową tego kwasu udało się oddzielić drogą krystalizacji od soli barowej kwasu inozytosześcioletofosforowego, znajdującego się jednocześnie w surowej fitynie.

Kwas l-inozytoczterofosforowy przedstawia gęstą, syropowatą i niekrystalizującą ciecz, o skręcalności $(\alpha) \frac{14.5^0}{D} = -3,92^0$.

Rather⁶⁾, oczyszczając za pomocą soli strychninowej surową fitynę, doszedł do wniosku, że kwas fosforoorganiczny z pszenicy, ryżu, owsa i kawy przedstawia kwas inozytopięcioletofosforowy, t. j.



¹⁾ J. Rather, Chem. Zentr. 1921, I, 32.

²⁾ R. Anderson, J. Biol. Chem. 20, 463 (1915); Chem. Zentr. 1915, II, 665.

³⁾ S. Posternak i T. Posternak, Chem. Zentr. 1930, I, 2407.

⁴⁾ P. Boutwell, J. Am. Chem. Soc. 39, 491 (1918); Chem. Zentr. 1918, I, 208.

⁵⁾ S. Posternak i T. Posternak, Compt. rend. 186, 261 (1928) Chem. Zentr. 1928, I, 2265; 1930, I, 2407.

⁶⁾ J. Rather, Chem. Zentr. 1918, II, 124; 1921, I, 32.

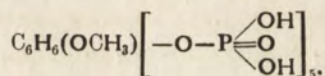
Anderson i Kulp¹⁾ zaobserwowali, że w nasionach klonu, przechowywanych w ciągu dłuższego czasu, znajduje się kwas inozytopięciofosforowy, kiedy natomiast w nasionach świeżych znajduje się kwas inozytosześćiofosforowy, z czego wysnuwają wniosek, że podczas przechowywania nasion następuje w pewnym stopniu hydroliza kwasu fitynowego, jakkolwiek nie skonstatowali obecności w nasionach tego enzymu, który mógł powodować powyższy proces.

Bielecki i Sztencel²⁾ wydzielili z orzecha *Junglans regia* kwas inozytopięciofosforowy.

Zaznaczyć należy, że według przypuszczenia S. Posternaka i T. Posternaka³⁾ związek opisany przez RATHERA i ANDERSONA, jako kwas inozytopięciofosforowy, przedstawia mieszaninę kwasów inozytoczterofosforowego i inozytosześćiofosforowego, wobec czego istnienie kwasu inozytopięciofosforowego podlega wątpliwości.

Według ANDERSONA⁴⁾ podczas ogrzewania inozytu z kwasem pyrofosforowym w 200–220° ma powstawać kwas inozytodwupyrofosforowy, $C_6H_{16}P_4O_{18}$. Kwas ten przedstawia bezkształtne, hygroskopijne ciało stałe.

Kwas 1-kwebrachitopięciofosforowy, t. j.



został wydzielony z *Hevea Brasiliensis* przez CONTARDIEGO⁵⁾, przyczem udało mu się również otrzymać ten sam związek z kwebrachitu i kwasu fosforowego na drodze syntetycznej. Skręcalność tego związku odpowiada $[\alpha] = -23,28^\circ$.

¹⁾ R. Anderson i Kulp, *J. Biol. Chem.* **43**, 469 (1920); *Chem. Zentr.* **1921**, I, 32.

²⁾ J. Bielecki i J. Sztencel, *Roczniki Chem.* **4**, 63 (1924); *Chem. Zentr.* **1924**, II, 2170.

³⁾ S. Posternak i T. Posternak, *Chem. Zentr.* **1928**, I, 2265; **1930**, I, 2407.

⁴⁾ R. Anderson, *Chem. Zentr.* **1912**, II, 825; **1920**, III, 742.

⁵⁾ A. Contardi, *Chem. Zentr.* **1925**, I, 533.

VIII.

BADANIA ANALITYCZNE FITYNY.

Badanie analityczne preparatów inozytofosforowych związane jest z pewnymi trudnościami, wpływającymi z tej przyczyny, że preparaty te nie bywają produktami jednorodnymi, a zawierają przeważnie pewne zanieczyszczenia, wśród których pierwsze miejsce zajmują fosforany nieorganiczne. Ilości tak zwanego fosforu nieograniczonego, występującego w preparatach inozytofosforowych jako zanieczyszczenie, bywają różne i wahania w ilościach tych zanieczyszczeń zależne są od pochodzenia, sposobów otrzymywania i stopnia czystości preparatów inozytofosforowych.

Sprawa usuwania z preparatów inozytofosforowych fosforanów nieorganicznych nie jest dostatecznie rozwiązana. Przez określenie zawartości fosforu nieorganicznego ujawnia się stopień czystości preparatów inozytofosforowych, w których fosfor powinien znajdować się wyłącznie w formie połączenia organicznego.

Fosforem organicznym nazywamy fosfor, znajdujący się w preparatach inozytofosforowych pod postacią kwasu inozytofosforowego; określenie więc ilości organicznego fosforu odgrywa rolę główną, gdyż daje możliwość określenia ilości fityny w produktach handlowych i pozwala wnioskować o zawartości fityny w nasionach lub innych częściach roślin.

Bardzo ważnym czynnikiem w badaniu preparatów inozytofosforowych jest też oznaczenie fosforu ogólnego.

Przy analizie więc związków inozytofosforowych mamy do czynienia z oznaczeniem fosforu: nieorganicznego, organicznego i ogólnego.

Niemniej ważne dla analizy preparatów inozytofosforowych jest oznaczenie inozytu, ilościowe jednak określenie inozytu wykonywa się tylko w przypadkach szczególnych.

Określenie ilości zawartych w fitynie wapnia i magnezu jest również ważne, gdyż z ilości tych metali można wnioskować o zawartości preparatu inozytofosforowego, wykonywa się jednak to oznaczenie również tylko w przypadkach szczególnych.

Ilościowe określenie zawartych w preparatach inozytofosforowych węgla i wodoru, t. j. przeprowadzenie analizy elementarnej, wykonywa się tylko w tych przypadkach, kiedy chodzi o ustalenie wzorów chemicznych badanych preparatów. Oznaczenie to posiada raczej znaczenie teoretyczne.

Seligson¹⁾ wykonywa to oznaczenie w fitynie zapomocą podwójnego spalania. Po pierwszym spalaniu pozostałość ługuje kwasem solnym i część niespaloną poddaje ponownemu spalaniu, co zaleca specjalnie dla oznaczeniu węgla w solach barowych, które spalają się nader trudno.

W rozdziale niniejszym sprawę oznaczenia fosforu i inozytu omawiamy ogólnikowo, pomijając zupełnie oznaczenie innych składników związków inozytofosforowych, szczegóły natomiast analizy inozytofosforanów opisujemy w rozdziale następnym.

Oznaczenie fosforu nieorganicznego.

Oznaczenie fosforu nieorganicznego opiera się na spostrzeżeniu Heubnera²⁾, mianowicie na tem, że molibdenjan amonu w obecności kwasu azotowego i azotanu amonu w temperaturze nie wyższej aniżeli 37° strąca pod postacią fosfomolibdenjanu amonu $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ tylko fosfor nieorganiczny, podczas gdy fosfor organiczny, t. j. znajdujący się w formie kwasu inozytofosforowego, w warunkach tych strąceniu nie podlega. Według specjalnych badań Heubnera³⁾ roztwory kwasu fitynowego i fitynjanu sodowego (preparatu handlowego) w temperaturze pokojowej z roztworem molibdenowym (kwas azotowy + azotan amonu + molibdenjan amonu) nie dają nawet śladów osadu, zaś po dłuższym czasie występuje jedynie zmętnienie. Dopiero po znacznie dłuższym przeciągu czasu i w temperaturze 37° występuje nieznaczny osad, zawierający fosfor pochodzenia nieorganicznego (około 7% w podanym przykładzie), a odszczepienie i strącenie fosforu fitynowego zachodzi dopiero po ogrzewaniu do 85°.

¹⁾ N. Seligson, Chem. Zentr. 1931, I. 2091.

²⁾ W. Heubner, Biochem. Z. 64, 409 (1914); Chem. Zentr. 1914, II, 590.

³⁾ W. Heubner, Biochem. Z. 64, 401 (1914); Chem. Zentr. 1910, II, 590.

Opierając się na spostrzeżeniach własnych, Heubner¹⁾ poleca swoją metodę oznaczania fosforu organicznego w roztworach fityny. Metoda ta polega na działaniu molibdenjanu amonowego, w obecności 4%-owego roztworu kwasu siarkowego i 15%-owego azotanu amonu, na roztwór badanej fityny w przeciągu 6-ciu godzin w 37° i następnie na miareczkowaniu osadu według metody Neumanna (p. dalej). Małe ilości kwasu fitynowego według tego autora nie przeszkadzają oznaczeniu, natomiast większe ilości mają wpływać ujemnie na ścisłość oznaczenia fosforu nieorganicznego. Pomimo to jednak, według Heubnera, metoda przez niego proponowana nadaje się praktycznie do oznaczania fosforu nieorganicznego.

Metodą powyższą posiłkował się Rogoziński²⁾. W licznych swoich pracach nad oznaczeniem fosforu w produktach roślinnych, stosował ją również, cokolwiek zmodyfikowaną Adler³⁾. W przeciwstawieniu do przytoczonych obserwacji Heubnera i Adlera znajduje się pogląd Jegorowa⁴⁾, który sądzi, że zapomocą roztworu molibdenowego nie można oddzielić fosforu organicznego od nieorganicznego.

Przyjmując pod uwagę, że chlorek żelaza w słabo kwaśnym roztworze z roztworów związków inozytofosforowych w kwasie solnym strąca galaretowatą, prawie bezbarwną (barwy kości słoniowej) sól żelazową kwasu fitynowego, i opierając się na tem, że reakcja ta⁵⁾ zachodzi ilościowo, sądziłby można, że w przesączu po strąceniu fitynianu żelaza udać się winno ilościowe oznaczenie, znajdujących się w roztworze fosforanów nieorganicznych. Praktyka jednak przekonała, że ilościowe to oznaczenie jest niewykonalne z przyczyny silnej absorbcji znacznej ilości fosforanów nieorganicznych przez bezkształtny, galaretowaty osad fitynianu żelaza.

Również jak to stwierdził Rippel⁶⁾ nie udaje się ilościowe oznaczenie fosforu nieorganicznego w przesączach po strąceniu fitynianów miedzi i baru.

¹⁾ W. Heubner, Biochem. Z. 64, 409 (1914); Chem. Zentr. 1914, II, 590.

²⁾ F. Rogoziński, Bull. Acad. sci. Cracovie, 1915, 87; 1916, 81.

³⁾ L. Adler, Chem. Zentr. 1916, II, 404.

⁴⁾ M. Jegorow, Chem. Zentr. 1912, II, 1133; 1924, I, 947; p. również A. Rippel, Chem. Zentr. 1920, IV, 67.

⁵⁾ W. Heubner i H. Stadler, Chem. Zentr. 1914, II, 590.

⁶⁾ A. Rippel, Chem. Zentr. 1920, IV, 67.

Powyższe dane prowadzą do wniosku, że jedyną metodą, jaka może być stosowana w praktyce, do oznaczenia fosforu nieorganicznego w inozytofosforanach, jest metoda Heubnera ¹⁾, jakkolwiek, jak to już zaznaczyliśmy, nie jest ona zbyt ścisła.

Seligson ²⁾ wykonywa oznaczenie fosforu mineralnego przez strącanie roztworem molibdenowym i przez zamianę następnie osadu na pyrofosforan magnezu.

Wskutek braku dostatecznie ścisłej metody oznaczania fosforu nieorganicznego w inozytofosforanach częstokroć uciekamy się do oznaczeń fosforu ogólnego, następnie organicznego, a z różnicy tych dwóch oznaczeń dochodzimy do wyliczenia zawartości fosforu nieorganicznego.

Oznaczenie fosforu organicznego.

Fosfor organiczny w związkach inozytofosforowych oznacza się dość łatwo zapomocą metody Heubnera i Stadlera ³⁾. Metoda ta polega na miareczkowaniu kwaśnego roztworu inozytofosforanów zapomocą zakwaszonego kwasem solnym roztworu chlorku żelaza w obecności rodanku amonu, jako wskaźnika. Podczas miareczkowania powstaje galaretowaty osad soli żelazowej kwasu fitynowego, barwy kości słoniowej, nierozpuszczalny w wodzie i kwasie solnym. Szczegóły metody tej są następujące: miareczkuje się związek inozytofosforowy w roztworze 0,6% kwasu solnego; stężenie roztworu chlorku żelazowego może się wahać w granicach od 0,05% do 0,2%; roztwór chlorku żelazowego przygotowuje się w 0,6%-owym kwasie solnym; rodanku amonu używa się 0,03 g na 100 cm³ ogólnej objętości płynu; jeden miligram żelaza odpowiada 1,19 miligramu fosforu organicznego.

Metoda Heubnera i Stadlera, jako łatwa do wykonania i dość ścisła, została przyjęta w praktyce do badania związków inozytofosforowych oraz do oznaczeń tych związków w wyciągach roślinnych, zawierających inozytofosforany ⁴⁾. Dotąd

¹⁾ W. Heubner i H. Stadler, Chem. Zentr. 1914, II, 590.

²⁾ N. Seligson, Chem. Zentr. 1931, I, 2091.

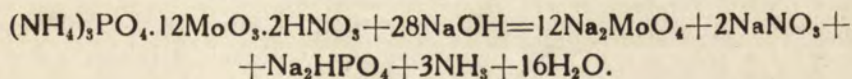
³⁾ W. Heubner i H. Stadler, Biochem. Z. 64, 422 (1914); Chem. Zentr. 1914, II, 590.

⁴⁾ J. Rather, J. Am. Chem. Soc. 39, 2596 (1917); Chem. Zentr. 1918, I, 571.

nie posiadamy metody analitycznej bardziej ścisłej, któraby metodę powyższą mogła zastąpić. Dotychczasowe badania zawartości fityny w produktach żywnościowych, prowadzone przez Abrenza¹⁾, Averilla i Kinga²⁾ opierały się właśnie na tej metodzie.

Oznaczenie fosforu ogólnego.

Ilościowe oznaczenie fosforu ogólnego w produktach pochodzenia roślinnego zostało szczegółowo opracowane przez Neumanna³⁾. Metoda proponowana przez tego autora w głównych zarysach przedstawia się następująco: próba preparatu inozytofosforowego, ewentualnie produktu roślinnego, spala się w kolbie Kjeldahla przez ogrzewanie w mieszaninie kwasu siarkowego i azotowego, przyczem niepożądane jest używanie kwasów w ilości przewyższającej 40 cm³⁴⁾. Gregersen⁵⁾, który rozwinął dalej metodę Neumanna, radzi dodawać mieszaninę kwasów azotowego (1,4) i siarkowego (1,84) w stosunku 1:1, początkowo w ilości 20 cm³, a następnie w czasie utleniania dodawać stopniowo tylko kwas azotowy, prowadząc przytem ogrzewanie do całkowitego spalania substancji organicznej. Dalszy ciąg oznaczenia polega na strącaniu kwasu fosforowego pod postacią fosforomolibdenjanu amonowego, przyczem stosuje się 15%-owy roztwór azotanu amonu, a molibdenjanu amonu używa się w nadmiarze, mianowicie w ilości 4 g na 10—25 miligramów fosforu. Otrzymywany przytem żółty osad fosforomolibdenjanu amonowego gotuje się z nadmiarem ługu sodowego do chwili całkowitego usunięcia amonjaku, poczem nadmiar tego ługu oznacza się przez miareczkowanie kwasem siarkowym w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika. Podczas działania ługu zachodzi następująca reakcja:



1) E. Abrenz, Chem. Zentr. 1922, IV, 67.

2) H. Averill i C. King, J. Am. Chem. Soc. 48, 729 (1926); Chem. Zentr. 1926, I, 3366.

3) A. Neumann, Chem. Zentr. 1903, I, 253.

4) A. Neumann, Chem. Zentr. 1904, II, 1626.

5) J. Gregersen, Chem. Zentr. 1908, I, 168.

Jak widać z powyższego wzoru 28 gramocząsteczek ługu odpowiada jednemu atomowi (31 g) fosforu, czyli $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{2}$ roztworu ługu odpowiada 0,553 miligramom fosforu.

Heubner¹⁾ doszedł do wniosku, że współczynnik ten wynikający z obliczenia teoretycznego, w praktyce daje rezultaty zbyt niskie i że wyniki oznaczeń otrzymuje się bardziej prawidłowe o ile współczynnik ten podnieść do 0,570.

Po strąceniu żółtego osadu, o wyżej podanym składzie, oznaczenie fosforu może być wykonane w ten sposób, że osad po przemyciu roztworem azotanu amonu w tyglu Goocha suszy się w 160 — 180° do stałej wagi. Wyszuszony osad ma skład $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ (Eggertz-Finkener).

Metodą Neumanna posługiwali się w pracach swoich Heubner i Reeb¹⁾ przy badaniu zawartości fosforu w produktach żywnościowych. Metoda ta, zawdzięczając ścisłości i łatwości w wykonaniu została ogólnie przyjęta i stosowana była przede wszystkim przy badaniach biochemicznych.

Oznaczanie inozytu.

Ilościowe oznaczanie inozytu w preparatach inozytofosforowych opiera się na zmydłaniu tych ostatnich w rurze zatopionej zapomocą stężonego kwasu solnego w 130° lub na ogrzewaniu z 60% -owym kwasem siarkowym w 160° w naczyniu otwartem. Inozyt po zmydleniu wytrąca się przez zadanie roztworem zasadowym octanu ołowiawego. Pochodną ołowiawą po przemyciu wodą, rozkłada się zapomocą siarkowodoru, przesącz po przemyciu siarczką ołowiu zagęszcza się i wytrąca z niego inozyt zapomocą alkoholu²⁾.

Po oznaczeniu fosforu organicznego i inozytu w preparacie inozytofosforowym można wyprowadzić wniosek z jakim estrem inozytofosforowym ma się do czynienia. Przyjąć należy pod uwagę, że stosunek P:inozyt dla kwasu inozytosześcioletowego, t. j. fitynowego, równa się 103:100; dla kwasu inozytopięcioletowego

¹⁾ W. Heubner, Chem. Zentr. 1914, II, 590.

²⁾ W. Heubner i M. Reeb. Chem. Zentr. 1908, IV, 1948.

³⁾ J. Needham, Chem. Zentr. 1923, IV, 386

go stosunek ten spada do 86:100, zaś dla kwasu inozytojedno-fosforowego wynosi tylko 12:100.

Tak się przedstawia w ogólnych zarysach analiza związków inozytofosforowych. Jakkolwiek dane te mogą być wystarczające dla badania preparatów inozytofosforowych, to jednak, mając na myśli potrzebę ujednostajnienia sposobów badania związków inozytofosforowych i metod określania poszczególnych części składowych omawiamy te oznaczenia w rozdziale następnym bardziej dokładnie z dostosowaniem ich do celów praktycznych.

IX.

OPIS ANALIZY ZWIĄZKÓW INOZYTOFOSFOROWYCH.

W poprzednich rozdziałach wyczerpane zostały ogólne wiadomości, dotyczące literatury związków inozytofosforowych, rozdział niniejszy poświęcony jest celom praktycznym analizy tych związków. W opisach poszczególnych oznaczeń części składowych związków inozytofosforowych, podanych w tym dziale, niejednokrotnie powtarzają się wiadomości z działów poprzednich, co ma miejsce dlatego, że rozdział ten przedstawia jakby całość, którą posiłkować się może analityk-praktyk dla oznaczenia składu związków inozytofosforowych. Metody tu opisane stosowane były wielokrotnie i ustalone zostały praktycznie. Nie znaczy to bynajmniej, by wprowadzały one nowe sposoby analizy. Celem opisu jest tylko ustalenie sposobów, jakimi posługiwać się należy dla zbadania i oznaczenia ilościowego związków inozytofosforowych.

Analiza preparatów inozytofosforowych.

Oznaczenie wilgoci.

Okolo 0,5 g dokładnie odważonego, w szklanym naczyniu wagowym z doszlifowaną pokrywką, preparatu inozytofosforowego suszy się do stałej wagi w 103°. Z różnicy wagi przed i po suszeniu oblicza się zawartość wilgoci, względnie substancyj lotnych.

Oznaczenie fosforu ogólnego.

Okolo 1 g dokładnie odważonego preparatu inozytofosforowego wsypuje się do zwykłej kolby Kjeldahla, pojemności 0,5-litrowej, dodaje się okolo 20 cm³ mieszaniny (1:1) kwasu azotowego (1,4) i kwasu siarkowego (1,84) i ogrzewa na siatce azbestowej małym płomieniem palnika gazowego w ciągu 2 godzin, poczem kolbę pozostawia się do ostygnięcia, dodaje się jeszcze

20 cm³ powyższej mieszaniny i ogrzewa do wrzenia tak długo, aż płyn w kolbie po ostudzeniu nie pozostaje przezroczysty i bezbarwny. Operacja spalania trwa do 7 godzin.

Kwaśny roztwór w kolbie Kjeldahla zadaje się ostrożnie wodą, poczem spłókuje wodą do kolby miarowej pojemności 0,25-litrowej, po ostygnięciu dopełnia się wodą do kreski i po dokładnem wymieszaniu pozostawia do odstania. Z kolby miarowej odciaga się zapomocą pipety 100 cm³ (0,4 g preparatu) zupełnie przezroczystego płynu, przenosi się do zlewki 0,5-litrowej, zadaje 25%-owym amonjakiem do zobojętnienia i ogrzewa do 60—70°. Do obojętnego i ogrzanego płynu dodaje się wąskim strumieniem (zawartość zlewki należy mieszać) 100 cm³ roztworu molibdenowego (1) również ogrzanego do 60—70° i mieszaninę ogrzewa w dalszym ciągu do tej temperatury w ciągu 15 minut, poczem pozostawia się ją w spokoju na godzinę; po upływie tego czasu klarowną ciecz z nad osadu zlewa się przez sączek, przenosi nań osad i przemywa go roztworem kwasu azotowego z azotanem amonu (2).

Oddzielony od osadu płyn zachowuje się dla oznaczenia w nim zawartości wapnia i magnezu.

Zebrany i przemyty osad rozpuszcza się na sączku w 10 cm³ 8%-owego amonjaku; sączek przemywa się 20 cm³ roztworu azotanu amonu (3), a następnie 30 cm³ wody i do przesączu dodaje 1 cm³ roztworu molibdenowego (1); ogrzewa prawie do wrzenia, usuwa palnik, dodaje 20 cm³ gorącego kwasu azotowego 1,15, miesza pałeczką w ciągu 10 minut i pozostawia do opadnięcia ponownie utworzonego osadu molibdenowego. Po upływie 10 minut osad sączy się przez tygiel G o o c h a, przemywa roztworem kwasu azotowego z azotanem amonu (2) i spala na małym płomieniu palnika gazowego (otrzymuje się przytem sinoniebieski osad o składzie 24MoO₃.P₂O₅, który zawiera 1,723% P). Ilość otrzymanej po spaleniu substancji przelicza się, stosując współczynnik 0,01723, na 100 g preparatu.

Przykład.

$$\frac{4,7891 \text{ (waga osadu)} \cdot 0,01723 \cdot 100}{0,4 \text{ (waga substancji)}} = 20,629\% \text{ P.}$$

Bardziej dogodną modyfikacją oznaczenia fosforu jest metoda Finkenera¹⁾, która polega na tem, że otrzymany, wyżej opi-

¹⁾ patrz T r e a d w e l l, Chemja analityczna ilościowa 1908, str. 340.

sany osad molibdenowy przenosi się na lejek Schotta, uprzednio wysuszony w 160—180° i zważony, przemywa mieszaniną roztworu kwasu azotowego z azotanem amonu (2) i suszy do stałej wagi w 160—180° (otrzymuje się przytem fosfomolibdeman amonowy o składzie $(\text{NH}_3)\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, zawierający 1,652% P). Ilość otrzymanej po wysuszeniu substancji przelicza się, stosując współczynnik 0,01652, na 100 g preparatu.

Przykład.

$$\frac{5,3116 \text{ (waga osadu)} \cdot 0,01652 \cdot 100}{0,4 \text{ (waga substancji)}} = 21,93\% \text{ P.}$$

Metoda ta jest w praktyce dość dogodna dla oznaczeń fosforu w preparatach inozytofosforowych.

Bardzo dokładne wyniki oznaczenia fosforu otrzymuje się, jeżeli osad molibdenowy w stanie wilgotnym przed spaleniem lub suszeniem ponownie rozpuścić w 2,5%-owym amonjaku, sączek przemyć dokładnie i otrzymany roztwór zadawać powoli kwasem solnym dotąd, dopóki powstaje osad; do zlewki dolewać amonjakk do rozpuszczenia osadu i w ten sposób otrzymany płyn ogrzany do wrzenia, zadać mieszturą magnezową (4), dodać kroplę roztworu fenoloftaleiny i, dokładnie mieszając, dolewać z biurety 2,5%-owy amonjak do zabarwienia cieczy na kolor różowy, ostudzić i wreszcie dodać jeszcze 2,5%-owego amonjaku ($\frac{1}{5}$ częśc pierwtotnej objętości cieczy).

W pozostawionej do następnego dnia mieszaninie tworzy się osad, który odsacza się i przemywa na sączku 2,5%-owym amonjakiem do usunięcia chlorków. Mokry sączek z osadem umieszcza się w tygielku porcelanowym i ostrożnie spala na małym płomieniu palnika gazowego, a następnie na palniku z dmuchawką do osiągnięcia stałej wagi. Ostudzony w eksykatorze tygieltek z utworzonym pyrofosforanem magnezu waży się i ilość ostatniego przelicza (stosując współczynnik 0,2787) na 100 g preparatu.

Przykład.

$$\frac{0,3002 \text{ (waga osadu)} \cdot 0,2787 \cdot 100}{0,4 \text{ (waga substancji)}} = 20,91\% \text{ P.}$$

W przypadkach gdy zależy na szybkim wykonaniu, a mieć wymagana jest wielka dokładność oznaczenia fosforu, można zastosować modyfikację następującą: pozostałość po spaleniu 11 g substancji inozytofosforowej rozpuszcza się (w kolbie miarowej)

w wodzie i po doprowadzeniu do 250 cm³ bierze się do oznaczenia 100 cm³, które zobojętnia się 25% amonjakiem, dodaje mikstury magnezowej, kroplę fenoloftaleiny i strąca fosforan magnezowy amonjakiem jak wyżej.

Przykład.

$$\frac{0,2778 \text{ (waga osadu)} \cdot 0,2787 \cdot 100}{0,4 \text{ (waga substancji)}} = 19,35\% \text{ P.}$$

Odczynniki:

- 1) Roztwór molibdenowy. 15 g molibdenianu amonu rozpuszcza się w 65 cm³ wody w temperaturze 60°, dodaje 40 g azotanu amonu i otrzymany roztwór wlewa się do 135 cm³ kwasu azotowego 1,15. Po 24 godzinach płyn się odsąca.
- 2) Roztwór kwasu azotowego z azotanem amonu. 10 g kwasu azotowego 1,4 i 50 g azotanu amonu rozpuszcza się w wodzie i dopełnia wodą do 1 l.
- 3) Roztwór azotanu amonu. 340 g azotanu amonu rozpuszcza się w wodzie i dopełnia do 1 l.
- 4) Mikstura magnezowa. 55 g krystalicznego chlorku magnezu i 105 g chlorku amonu rozpuszcza się w wodzie, dodaje parę kropel kwasu solnego do wyraźnej kwaśnej reakcji i dopełnia wodą do 1 l.

Oznaczenie fosforu organicznego.

Metoda tu podana, wskazana zresztą już w rozdziale poprzednim¹⁾, daleką jest od doskonałości, posiłkować się nią jednak można przy dużej wprawie jako metodą porównawczą. Nie posiadając lepszej metody dla oznaczenia fosforu organicznego w związkach inozytofosforowych, metodę tę należy przyjąć jako konieczność.

Potrzebne są dla tego oznaczenia następujące odczynniki:

- 1) Ściśle mianowany roztwór FeCl₃, zawierający 0,6—0,8% Fe, przygotowany zapomocą rozpuszczenia FeCl₃ w 0,6%-owym HCl.
- 2) Kwas solny 6%-owy.
- 3) Wodny roztwór 0,3%-owy rodanku amonu.

Wykonanie.

Ściśle odważone 0,3—0,5 g. preparatu inozytofosforowego rozpuszcza się w 10 cm³ 6%-owego kwasu solnego (2), dodaje się 110 cm³ roztworu rodanku amonu (3), rozcieńcza wodą do 100 cm³ i miareczkuje roztworem chlorku żelaza (1).

¹⁾ W. Heubner i H. Stadler, Biochem. Z. **64**, 422 (1914); Chem. Zentr. **1914**, II, 590.

Podczas miareczkowania powstaje czerwone zabarwienie, znikające początkowo po zmieszaniu płynów, potem ukazuje się biały kłaczkowaty osad; od tej chwili mianowany roztwór żelaza dodaje się kroplami, obserwując zabarwienie płynu nad osadem, a kiedy płyn utrzymuje różowoceglaste zabarwienie w przeciągu 5-ciu minut, mianowanie uważa się za skończone.

1 mg Fe odpowiada 1,19 mg fosforu związanego organicznie.

Przykład.

Przygotowano roztwór FeCl_3 w 0,6%-owym HCl i stężenie tego roztworu oznaczono jodometrycznie, przyczem ustalono, że w 1 cm^3 tego roztworu znajduje się 0,00718 g Fe, z czego wynika że 1 cm^3 roztworu FeCl_3 odpowiada 8,24 mg P organicznego.

Odważono 0,5010 g. preparatu inozytcfosforowego, do zmiareczkowania którego zużyto 10,1 cm^3 roztworu FeCl_3 . Wyliczono zawartość P organicznego 16,61%,

$$\frac{10,1 \cdot 0,00824 \cdot 100}{0,5010} = 16,61\% \text{ P.}$$

Oznaczenie wapnia.

Przesącz, otrzymany po odsączeniu fosfomolibdenjanu amonowego, stęża się na kąpeli wodnej do objętości 100 cm^3 , dodaje się kroplę roztworu oranżu metylowego i zobojętnia amonjakiem do pierwszej zmiany barwy. Roztwór ten następnie zadaje się kilkoma cm^3 kwasu octowego, ogrzewa do wrzenia i strąca wapń przez dodanie 2,5%-owego roztworu szczawianu amonu. Płyn ze strąconym wapniem pozostawia się do opadnięcia osadu i, po wyklarowaniu się płynu, dodaje się jeszcze nieznaną ilość odczynnika w celu przekonania się o pełnym strąceniu wapnia. Płyn z osadem pozostawia się do dnia następnego, sączy przez mały sączek, przemywa roztworem szczawianu amonu i mokry sączek z osadem przenosi się do uprzednio zważonego tygla, spala się początkowo na małym, a następnie na stopniowo większym płomieniu palnika gazowego, i wreszcie po przykryciu tygla na palniku z dmuchawką. Po ostudzeniu tygla w ekcykatorze waży się ilość otrzymanego tlenku wapnia (CaO).

Ilość tego ostatniego przelicza się (spółczynnik 0,7148) na zawartość Ca w 100 g preparatu.

Przykład.

$$\frac{0,0575 \text{ (waga osadu)} \cdot 0,7148 \cdot 100}{0,4 \text{ (waga substancji)}} = 10,27\% \text{ Ca.}$$

Oznaczenie magnezu.

Pozostały po odsączeniu i przemyciu szczawianu wapnia płyn, stęży się w zlewce do momentu rozpoczynającej się krystalizacji, przenosi go następnie ilościowo do parownicy porcelanowej (spłukuje się osad ze zlewki wodą) i odparowuje na łaźni wodnej do sucha; gdy to nastąpi umieszcza się parownicę na siatce azbestowej i suchą pozostałość wyżarza się w celu usunięcia soli amonowych. Po ostudzeniu zawartość parownicy rozpuszcza się w wodzie zakwaszonej kilkoma kroplami kwasu solnego, roztwór przesącza się, sączek i parownicę przemywa wodą i przesącz dopełnia się wodą do 100 cm³; otrzymany roztwór zadaje się 50 cm³ 5%-owego roztworu fosforanu sodowego, dodając doń około 2 g stałego chlorku amonu, następnie po dodaniu kilku kropel roztworu fenoloftaleiny ogrzewa się go do wrzenia i, energicznie mieszając pałeczką szklaną, dolewa się kroplami 10%-owy roztwór amonjaku do ukazania się różowego zabarwienia, wreszcie zadaje się 10%-owym roztworem amonjaku, dodając go w ilości odpowiadającej połowie objętości płynu. Po ostudzeniu płynu i opadnięciu utworzonego osadu, odsącza się go, przemywa na sączku 2,5%-owym amonjakiem, wilgotny sączek wraz z osadem przenosi się do uprzednio zważonego tygla porcelanowego i spala początkowo na małym, następnie na większym płomieniu palnika gazowego, a następnie żarzy się na palniku z dmuchawką i po ostudzeniu w eksykatorze waży się.

Ilość otrzymanego po wyprażeniu pyrofosforanu magnezu (Mg₂P₂O₇) przelicza się, stosując współczynnik 0,21875, na zawartość Mg w 100 g preparatu.

Przykład.

$$\frac{0,0510 \text{ (waga osadu)} \cdot 0,21875 \cdot 100}{0,4 \text{ (waga substancji)}} = 2,79\% \text{ Mg.}$$

Oznaczenie inozytu.

Dokładnie odważoną ilość około 5 g preparatu inozytofosforowego umieszcza się w rurze, zalewa 20 cm³ 10%-owego kwasu solnego, rurę zatapia się i ogrzewa przez 10 godzin w 140 — 160°, przyczem płyn w rurze przybiera barwę brunatną. Po otworzeniu rury, płyn rozcieńcza się 20 cm³ wody, odsącza osad, rurę i sączek przemywa wodą i roztwór otrzymany odparowuje się kilkakrotnie z wodą na łaźni wodnej w celu usunięcia chlorowodoru.

Otrzymaną po wyparowaniu suchą pozostałość rozpuszcza się w 10 cm³ wody, przesącza się do erlenmeyerki, sączek przemywa dwukrotnie wodą w ilościach po 5 cm³ i roztwór w erlenmeyerce zadaje się dziesięciokrotną objętością bezwodnego alkoholu, poczem mieszaninę w zakrytej szkiełkiem erlenmeyerce pozostawia się w spokoju na kilka dni. W tym czasie otrzymuje się początkowo bezpostaciowy, a następnie krystaliczny osad, który po 4 — 5 dniach odsącza się na małym sączku, przemywa alkoholem i na tymże sączku rozpuszcza się w małej ilości wody, dodając ją porcjami i używając wody ogółem około 10 cm³. Otrzymany przesącz zadaje się ponownie siedmiokrotną objętością bezwodnego alkoholu z dodatkiem jednej objętości eteru i pozostawia się w przykrytej erlenmeyerce do krystalizacji, która następuje tym razem wolniej, a którą udaje się przyspieszyć przez dodanie kryształku inozytu. Otrzymane po 4 — 5 dniach kryształy odsącza się, przemywa na sączku bezwodnym alkoholem i po wysuszeniu w eksykatorze waży się.

Tym sposobem daje się określić w przybliżeniu ilość inozytu, zawartego w preparacie inozytofosforowym. Przyjąć należy pod uwagę, że przez strącanie i krystalizację traci się pewną ilość inozytu, a więc określenie wagowe nie jest ściśle, choć jest dość bliskie rzeczywistości.

Otrzymany w ten sposób inozyt ponownie rozpuszcza się w minimalnej ilości wody, roztwór odfiltrowuje, zadaje znów bezwodnym alkoholem i krystalizuje. Otrzymane tą drogą kryształy, po przemyciu alkoholem i wysuszeniu w eksykatorze, używa się do ilościowego oznaczenia w nich popiołu, jak również do oznaczenia ich temperatury topnienia.

Inozyt spalać się winien bez pozostałości, a temperatura topnienia tak wysuszonego inozytu winna być 224—226°.

Analiza surowców zawierających inozytofosforany.

Rozpatrując analizę preparatów inozytofosforowych trudno pominąć zupełnie bliską jej analizę surowców, z jakich otrzymuje się preparaty inozytofosforowe. W analizie surowców powtarzają się te same właściwie operacje, które opisane są w analizie preparatów inozytofosforowych.

Surowcami, dostarczającymi preparaty inozytofosforowe, bywają przeważnie kuchenki różnych nasion oleistych lub otręby pszenne i ryżowe. Surowce te przed otrzymaniem z nich prepa-

ratów powinny być uprzednio zbadane. Badanie to polega na oznaczeniu wilgoci, popiołu, tłuszczu, fosforu ogólnego i fosforu organicznego.

Oznaczenie wilgoci.

Wilgoć oznacza się w 5 g surowca przez suszenie w 103° w ciągu 5 godzin.

Oznaczenie popiołu.

Popiół określa się przez zwykłe spalenie 1 g surowca.

Oznaczenie tłuszczu.

Oznaczenie tłuszczu wykonywuje się w tych przypadkach, kiedy surowiec zawiera tłuszcz w znacznej ilości. Ma to głównie znaczenie przy kuchach, które w gatunkach handlowych bywają przeważnie tylko połowicznie odtłuszczone, a które, zawierając olej, są surowcem mniej odpowiednim i nieekonomicznym.

Do oznaczenia bierze się około 10 g surowca sproszkowanego i ekstrahuje eterem w aparacie Soxhleta w gilzie papierowej, pokrytej wewnątrz kawałkiem waty odtłuszczonej. Olej zebrany w uprzednio wysuszonej w 103° i zważonej kolbce, (dolna część aparatu) suszy się w 95° w ciągu godziny, następnie studzi w eksykatorze i waży.

Oznaczenie fosforu ogólnego.

Do oznaczenia fosforu ogólnego bierze się 5 g surowca, z którym postępuje się w sposób opisany przy analizie wyosobnionych z surowców preparatów inozytofosforowych. Oczywiście w oznaczeniu fosforu w surowcach zbyt rzadkie jest uciekanie się do metod więcej dokładnych, wystarcza zupełnie stosowanie do strącania bezpośrednio metody z mikszturą magnezową.

Oznaczanie fosforu organicznego

Jeżeli metoda opisana dla oznaczania fosforu organicznego w preparatach inozytofosforowych nie może być uważana za doskonałą i należy się nią posługiwać tylko jako metodą porównawczą, to tem samem nie może ona dać dobrych wyników przy oznaczaniu fosforu organicznego w surowcu. Zaznaczyć należy, że oznaczenie zawartości fosforu w surowcach ogranicza się zwykle do określenia fosforu ogólnego.

W celu oznaczenia fosforu organicznego w surowcu bierze się około 50 g zmielonego surowca, zalewa 200 cm³ 6%-owego kwasu solnego, pozostawia, mieszając często, w temperaturze pokojowej na 48 godzin, poczem płyn częściowo się odciska i odziera od surowca, następnie filtruje się go. Z przesączu bierze się 10 cm³, z którymi postępuje się według metody opisanej przy oznaczeniu fosforu organicznego w preparatach inozytofosforowych.

X. ZAKOŃCZENIE.

Wielkie zainteresowanie związkami fosforu, datujące się od czasów *Vauquelin*¹⁾, bynajmniej nie traci na aktualności; w dalszym ciągu wykrywane są nowe związki chemiczne, w których fosfor odgrywa ważną rolę. Działanie fizjologiczne preparatów fosforowych jest bez przerwy tematem badania świata lekarskiego, pobudzającym chemików do dalszych poszukiwań.

Wśród związków fosforowych dominujące ilościowo miejsce zajmują związki nieorganiczne. Wśród organicznych związków fosforu, używanych w lecznictwie, uwydatniają się trzy grupy, mianowicie: lecytany, glicerofosforany i inozytofosforany czyli fitany, o których w pracy niniejszej tak szeroko mówimy. Lecytany znajdują się w świecie zwierzęcym, glicerofosforany mogą być otrzymywane z lecytanów, otrzymują się jednak syntetycznie, zaś inozytofosforany znajdują się w świecie roślinnym. Lecytany straciły zainteresowanie świata lekarskiego; glicerofosforany również nie budzą obecnie pod względem działania fizjologicznego tego zaciekawienia, jakie im rokowano; natomiast inozytofosforany są w pełnym okresie stosowania ich jako leku i badania pod względem chemicznym. Inozytofosforany są wdzięcznym tematem chemicznym i sądzić należy, że długo nim jeszcze pozostaną. Jak wskazuje przejrzana w pracy niniejszej literatura chemiczna, związki inozytofosforowe przedstawiają ciekawą grupę, w której wiele jeszcze pozostaje do zbadania i wyjaśnienia.

Pomimo, że literatura lekarska stwierdza, iż preparaty inozytofosforowe przedstawiają ważną grupę leczniczą, to jednak nie wyjaśnione zostaje dotąd, jaki typ związków inozytofosforowych powinien być w lecznictwie więcej ceniony. Niewiadomo bowiem,

¹⁾ *Vauquelin*, *Ann. Chim.* 81. 36 (1812).

czy rozpuszczalne w wodzie sole kwaśne kwasu inozytofosforowego są lepiej przyswajane przez organizm ludzki aniżeli sole obojętne, nierozpuszczalne w wodzie, ale rozpuszczalne w słabych kwasach, a więc i w kwasie żołądkowym.

Wobec istnienia różnych kwasów inozytofosforowych, t. j. inozytowielofosforowych, pod postacią różnych soli, znajdujących się w rozmaitych częściach roślin, związki inozytofosforowe należałoby mianować nazwą zbiorową, mianowicie fitanami.

Analogiczny pod tym względem przykład mamy ze znajdującą się w każdej komórce żyjącej lecytyną. Lecytyny, z racji różnorodności ich pochodzenia, przyjęto mianować nazwą zbiorową — lecytanami. Ta nazwa zbiorowa, pomimo, że sprawa lecytyny i lecytanów jest od wielu lat traktowana w literaturze szeroko i poważnie, musi być uważana za słuszną i racjonalną. Wydaje się też słuszne przypuszczenie, że i sprawa fitanów pozostanie jeszcze długo otwartą.

Lecytany z fitanami mają dużo cech wspólnych. Jeżeli obserwować zachowanie się lecytanów i fitanów podczas przechowywania, zauważyć można analogję pod względem ich rozpuszczalności, mianowicie potęgującą się w miarę czasu przechowywania trudność rozpuszczania się tych związków. Rozpuszczalność lecytanów w płynach organicznych i fitanów w wodzie lub w rozcieńczonych kwasach, zmniejszająca się w miarę wzrostu czasu przechowywania, zależna jest od częściowego i postępującego rozkładu tych związków.

Lecytany i fitany, otrzymywane z surowców drogą ekstrakcji i wytrącania ulegają prawdopodobnie podczas tej przeróbki pewnym zmianom chemicznym, które powodują inną zupełnie rozpuszczalność tych związków w stanie naturalnym (w roślinach) i po ich wyosobnieniu.

Związki inozytofosforowe ulegają z czasem starzeniu się i rozkładowi nie tylko, gdy znajdują się pod postacią izolowanych z roślin preparatów, ale również w okresie znajdowania się ich w samych roślinach lub nasionach oleistych. Rozkład ten szczególnie jest widoczny pod wpływem wilgoci, przy pleśnieniu lub przy ługowaniu kuchów płynami. W ekstakcjach łusek nasion oleistych daje się obserwować w pierwszych frakcjach stosunek P organicznego do P ogólnego bliski 3 do 4, w następnych jednak frakcjach stosunek ten stopniowo się zmienia na niekorzyść P or-

ganicznego i wreszcie we frakcji końcowej dochodzi do zawartości wyłącznie P nieorganicznego.

Preparaty inozytofosforowe, jako substancje otrzymywane z roślin, organizmów żywych, podlegających wahaniom w swoim rozwoju, posiadają skład niezupełnie jednakowy; różnice, jakie tu istnieją, nie są jednak zbyt wielkie. Preparaty inozytofosforowe posiadają dla lecznictwa znaczenie skutkiem obecności w nich inozytu i kwasu fosforowego, które wpływają dodatnio na rozwój kości. Badania wykazały, że inozyt odgrywa tu rolę jak gdyby katalizatora, przyspieszającego asymilowanie przez organizm fosforu ze związków inozytofosforowych

Przy rozwijającej się produkcji preparatów inozytofosforowych i postępach praktycznych i analitycznych w tej dziedzinie, można będzie dojść do racjonalizacji w stosowaniu preparatów inozytofosforowych. Sądzić bowiem należy, że preparaty inozytofosforowe w przyszłości będą stosowane nie tylko jako środek leczniczy, lecz również i przede wszystkim jako środek odżywczy. W tym celu preparaty inozytofosforowe, jako wytrzymujące temperaturę 100°, mogą być używane w postaci dodatku do produktów spożywczych, a w pierwszym rzędzie piekarskich.

Myśląc o szerszym zastosowaniu preparatów inozytofosforowych w przyszłości, można przeprowadzić pewną analogję w rozpowszechnieniu ich ze znanym obecnie każdemu cukrem. Przypuszczać bowiem należy, że tak jak po wykryciu i otrzymaniu przez Marggraffa cukru z buraków, był on początkowo używany tylko jako środek leczniczy, następnie już jako odżywczy, a później dopiero jako artykuł codziennego użytku, tak też i preparaty inozytofosforowe jako substancje odżywcze, zwiększać będą stopniowo skalę ich zastosowania. Produkcja preparatów inozytofosforowych, dla której jako surowiec służyć mogą rozmaite części roślin, lub odpadki z ich przeróbek, np. kuchen nasion oleistych, wzrośnie prawdopodobnie wkrótce do rozmiarów wielkiej produkcji fabrycznej tak, jak w swoim czasie przekształciło się wytwarzanie cukru ze sposobu rękodzielniczego do produkcji aparatomaszynowej w wielkich zakładach, jakimi są cukrownie.

W rozwoju produkcji preparatów inozytofosforowych powtórzy się to, co znajdujemy w historii rozwoju produkcji cukru i fabrykacja preparatów inozytofosforowych stanie się jedną z gałęzi przemysłu rolnego co, przy racjonalnym wkładzie kapitałów dla kraju rolniczego, jakim jest Polska, będzie miało wielkie znacze-

nie ekonomiczne. Porównanie cukru trzcinowego, lub buraczanego z inozytofosforanami i nadzieje zastosowania tych ostatnich w przyszłości na dużą skalę, można oczywiście opierać li tylko na ich wartości odżywczej, bowiem cukier posiada jeszcze poza to wielką wartość smakową, czego w inozytofosforanach nie mamy.

Wieloletnie obserwacje praktyczne i analityczne w dziedzinie związków inozytofosforowych dały mi możliwość zgromadzenia materiału, którego część zgrupowałem w pracy niniejszej. Część ta przedstawia dane teoretyczne, zebrane z literatury związków inozytofosforowych, z dodaniem tylko w niektórych miejscach obserwacji własnych. Pomijam jednak tutaj moje badania, dotyczące praktycznych metod otrzymywania preparatów inozytofosforowych.

Potrzebę wydania niniejszej pracy podyktował mi brak usystematyzowanych danych o preparatach inozytofosforowych.

Prof. E. Gryszkiewicz-Trochimowskiemu i Inż. Marji Gedroyć za bardzo wydatną i widoczną pomoc, jaką mi okazali w czasie mej pracy, składam na tem miejscu serdeczne podziękowanie.

PIŚMIENICTWO.

Literatura chemiczna.

- E. Abrenz, Chem. Zentr. **1922**, IV, 67.
- L. Adler, Biochem. Z. **70**, 1 (1915).
- „ „ **75**, 319 (1916); Chem. Zentr. **1916**, II, 404.
- R. Anderson, J. Biol. Chem. **11**, 471 (1912); Chem. Zentr. **1912**, II, 504.
- „ „ „ **12**, 97 (1912); „ „ **1912**, II, 825.
- „ „ „ **12**, 447 (1912); „ „ **1912**, II, 1638.
- „ „ „ **13**, 311 (1912); „ „ **1913**, I, 818.
- „ „ „ **17**, 141 (1914); „ „ **1914**, I, 1674.
- „ „ „ **17**, 151 (1914); „ „ **1914**, I, 1674.
- „ „ „ **17**, 165 (1914); „ „ **1914**, I, 1674.
- „ „ „ **17**, 171 (1914); „ „ **1914**, I, 1674.
- „ „ „ **18**, 425 (1914); „ „ **1914**, II, 1163.
- „ „ „ **18**, 441 (1914); „ „ **1914**, II, 1163.
- „ „ „ **20**, 463 (1915); „ „ **1915**, II, 665.
- „ „ „ **20**, 475 (1915); „ „ **1915**, II, 665.
- „ „ „ **20**, 483 (1915); „ „ **1915**, II, 665.
- „ „ „ **20**, 493 (1915); „ „ **1915**, II, 666.
- „ „ „ **43**, 117 (1920); „ „ **1920**, III, 742.
- „ „ „ **44**, 429 (1920); „ „ **1921**, I, 456.
- R. Anderson i Kulp, J. Biol. Chem. **43**, 469 (1920); Chem. Zentr. **1921**, I, 32.
- H. Averilli C. King J. Am. Chem. Soc. **48**, 729 (1926); Chem. Zentr. **1926**, I, 3366.
- G. Balicka-Iwanowska, Chem. Zentr. **1907**, I, 1700.
- N. Bielajew, Chem. Zentr. **1929**, II, 3037.
- L. Bernardini, Acc. Linc. Roma (5) **21**, I, 283 (1912).
- A. Berthelot, Compt. rend. de la Soc. Biolog. **1907**, 192.
- J. Bielecki i J. Szteñcel, Roczniki Chem. **4**, 63 (1924); Chem. Zentr. **1924**, II, 2170.
- P. Boutwell, J. Am. Chem. Soc. **39**, 491 (1918); Chem. Zentr. **1918**, I, 208.
- P. Carré, Bull. soc. chim. (4) **9**, 195 (1911); Chem. Zentr. **1911**, I, 1196.
- G. Clarke, J. Chem. Soc. **105**, 535 (1914); Chem. Zentr. **1914**, I, 1769.
- „ „ „ **107**, 360 (1915); „ „ **1915**, I, 1212.
- F. Collatz i C. Bailey. Chem. Zentr. **1921**, IV, 455.

- A. Contardi, Chem. Zentr. **1909**, I, 1102.
 Atti R. Acad. del Lincei (5) **19**, I, 23; Chem. Zentr. **1910**, I, 1032.
 Gazz. chim. ital. **42**, I, 408 (1912); Chem. Zentr. **1912**, II, 186.
 Chem. Zentr. **1921**, III, 629.
 " " **1925**, I, 533.
- Th. Curtius i Francen, Sitz. der Haidelberg. Akad. **1916**, 7.
 Fr. Czapek, Biochemie der Pflanzen III, 483 (1921).
 G. Einhorn, A. Malski i E. Kałasznikow, Chem. Zentr. **1929**, II, 3078.
 G. Etzel i C. King, Chem. Zentr. **1926**, 596.
 Ges. f. Ch. Ind. Basel. D. R. P. 254 489 (1912).
 " " 333 159 (1921).
 " " 411 956 (1925).
- K. Geys, Chem. Zentr. **1910**, II, 981.
 F. Goedecke, Am. Pat. 1 715 031.
 1 716 286.
 1 721 214.
- J. Gregersen, Chem. Zentr. **1908**, I, 168.
 E. Hart i Tottingham, Chem. Zentr. **1909**, IV, 1755.
 W. Heubner i M. Reeb, Chem. Zentr. **1908**, IV, 1948.
 W. Heubner, Biochem. Z. **64**, 393 (1914); Chem. Zentr. **1914**, II, 590.
 " " **64**, 401 (1914); " " **1914**, II, 590.
 " " **64**, 409 (1914); " " **1914**, II, 590.
- W. Heubner i H. Stadler, Biochem. Z. **64**, 422 (1914); Chem. Zentr. **1914**, II, 590
- G. Jamieson i Baughman, Chem. Zentr. **1924**, I, 2752.
 F. Jean, Ang. Pat. 629 308; Chem. Zentr. **1929**, II, 1050.
 M. Jegorow, Biochem. Z. **42**, 432 (1912); Chem. Zentr. **1912**, II, 1133.
 " " **1913**, I, 828.
 " " **61**, 41 (1914); " " **1914**, I, 1888.
 " " **1924**, I, 947.
- Z. Koehler, Bull. l'Acad. sci. Cracovie **1927**, 707; Roczniki Chem. **7**, 692, (1927).
- K. Krassuski, Chem. Zentr. **1925**, II, 1717.
 A. Langelüddecke, Chem. Zentr. **1927**, I, 766.
 P. Levene, Chem. Zentr. **1909**, II, 1418.
 S. Lindenbaum, Bull. l'Acad. sci. Cracovie **1927**, 1041.
 Locatellj, Chem. Zentr. **1928**, II, 793.
 H. Lüers i K. Silberstein, Chem. Zentr. **1927**, II, 2066.
 E. Mameli i E. Filippi, Chem. Zentr. **1927**, I, 2338.
 L. Mendel i F. Underhill, Chem. Zentr. **1907**, I, 490.
 Mëntzel, Chem. Zentr. **1924**, I, 430.
 S. Minkowska, Bull. l'Acad. sci. Cracovie **1927**, 1007.
 B. Mołdawski, Chem. Zentr. **1926**, I, 640.
 J. Needham, Chem. Zentr. **1923**, IV, 386.
 C. Neuberg, Biochem. Z. **9**, 557 (1908); Chem. Zentr. **1908**, I, 2152.
 " " **16**, 406 (1909); " " **1909**, II, 1418.
 " " **61**, 187 (1914); " " **1914**, I, 1888.

- A. Neuman, Chem. Zentr. **1903**, I, 253; **1904**, II, 1626.
- Nietzki i Benckiser, Ber. **18**, 513, 1838 (1885).
- W. Palladin, Z Biol. **1894**, 191; **1895**, 199.
- G. Plancheri A. Manaresi, Chem. Zentr. **1907**, I, 285.
- S. Posternak, Revue générale de Botanique **1900**, 12.
 — Compt. rend **137**, 202 (1903); Chem. Zentr. **1903**, II, 673.
 " " **137**, 337 (1903); " " **1903**, II, 728.
 " " **137**, 439 (1903); " " **1903**, II, 796.
 D. R. P. 147 968.
 " " " 147 969.
 " " " 155 798.
 " " " 160 470.
 " " " 164 298; Chem. Zentr. **1905**, II, 1748.
 " " " 411 956; " " **1914**, I, 1769.
 Compt. rend. **168**, 1216 (1918); Chem. Zentr. **1919**, III, 922.
 " " **169**, 337 (1919); " " **1919**, III, 923.
 " " **169**, 37 (1919); " " **1919**, III, 923.
 " " **169**, 138 (1919); " " **1919**, III, 1053.
 " " " " **1921**, III, 873.
 Sw. Pat. 91 727; Chem. Zentr. **1922**, IV, 837.
- S. Posternaki i T. Posternak, Chem. Zentr. **1922**, IV, 837.
 Compt. rend. **186**, 261 (1928); Chem. Zentr.
1928, I, 2265.
 Chem. Zentr. **1930**, I, 2407.
 Bull. soc. chim. (IV) **47—48**, 1809 (1930).
- J. Rather, J. Am. Chem. Soc. **35**, 890 (1913); Chem. Zentr. **1913**, II, 970.
 " " " " **39**, 2506 (1917); " " **1918**, I, 571.
 " " " " **40**, 523 (1918); " " **1918**, II, 124.
 " " " " " " **1921**, I, 32.
- Reutter, J. Suisse de Pharmacie **1915**, 4.
- A. Rippel, Biochem. Z. **103** 163 (1920); Chem. Zentr. **1920**, IV, 67.
- F. Rogoziński, Bull. l'acad. sci. Cracovie **1915**, 87; **1916** 81.
- E. Schultze, Chem. Ztg. **1908**, 81.
- E. Schultze i E. Winterstein, Z. physiol. Chem. **22** 90; **40**, 120.
- N. Seligson, Arch. Pharm. **268**, 104, 147 (1930).
 Chem. Zentr. **1931**, I, 2091.
- Shimoda, Chem. Zentr. **1927**, II, 2074.
- M. Soave, Chem. Zentr. **1906**, II, 1726.
- W. Staniszkis, Chem. Zentr. **1909**, III, 918.
- E. Starkenstein, Biochem. Z. **30**, 56 (1910); Chem. Zentr. **1911**, I, 667.
- U. Suzuki, K. Yoshimura i M. Takaishi, Chem. Zentr. **1907**, II, 1637.
- S. Tsuda, Chem. Zentr. **1910**, I, 122.
- W. Vorbrodt, Sprawozdanie Akad. Umiejętn. w Krakowie. **1910**, 8; Chem.
 Zentr. **1911**, I, 895; Bull. l'acad. sci. Cracovie **1927**, 1099.
- Związki inozytofosforowe.

- T. Wagner, Amer. Pat. 1 716 286; Chem. Zentr. 1929, II, 1348.
A. Whiting i A. Heck, Chem. Zentr. 1927, I, 1687.
Wieland i Wishart, Ber. 47, 2082 (1914).
W. Windis'ch, Chem. Zentr. 1908, I, 865.
E. Winterstein, Ber. 30, 2299 (1897); Chem. Zentr. 1909, I, 195.
A. Zlatarow i Stoikow, Zeitschr. f. Unters. Nahr.- und Genuss-Mittel 26,
242 (1913).
-

K.196/52



2586

Wydawnictwa Polskiego Towarzystwa

C Z A S O P I S M A

ROCZNIKI CHEMJI. Lata 1921 — 1931, po 9 zeszytów rocznie.
Prenumerata roczna zł. 22.50, cena zeszytu zł. 2.50. Dla
członków Polskiego Tow. Chemicznego nabywających
stare komplety — ustępstwa.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY — dwutygodnik. Prenumerata roczna
zł. 36, — półroczna zł. 20.

WYDAWNICTWA KSIĄŻKOWE

- JAN ZAWIDZKI** †. Kinetyka Chemiczna, wyd.
Komitetu Uczczenia Pamięci Prof. J. Zawidz-
kiego, Warszawa, 1931, str. VIII + 254 Zł. 10.—
- ANTONI KORCZYŃSKI** †. Preparatyka orga-
niczna. Metody utleniania i dehydrogena-
cji w chemii organicznej. Poznań, 1930,
str. XXIV + 173 „ 4.—
- ADOLF LEPAPE.** Nieciągłość i jedność materji.
Obecny stan nauki o atomach i ich budowie.
Warszawa, 1922 str. 98 „ 1.50
- LUDWIK SZPERL.** Początki i rozwój analizy
chemicznej. Warszawa, 1931, str. 14. „ —.50
- JAN ZAWIDZKI.** Instrukcja dla piszących referaty
z prac chemicznych. Warszawa, 1923, str. 8 „ —.30
- * * * Unja Międz. Chemji Czystej i Stosowanej.
I. Symbole fizyczno-chemiczne, II. Skróty bi-
bliograficzne. Warszawa, 1922, str. 20 „ —.50
- STANISŁAW PLEŚNIEWICZ.** Klasyfikacja pier-
wiastków chemicznych w świetle
rozwoju nauki o pierwiastkach. —

**Wydawnictwa P.T.Ch. nabywać można w Sekretarjacie,
Warszawa, Politechnika, Polna 3,
Polskie Towarzystwo Chemiczne w godz. od 10-ej do 17-ej.
(Tel. 8-39-40).**