

16. Příklad k tomu máme v článku W. E. Hesselbergera (Metal Industry str. 65 1949), který pojednává o automatickém stříbření, mající veliký význam při úpravách reflektorů, zrcadel atd.

17. O významu ultrazvuku v elektrochemii a v povrchové úpravě referuje P. Pick v Technických zprávách č. 7, str. 36 — 51 (1950).

18. O lesklých povlácích v galvanochemii píše Mudroch v Technických zprávách č. 8, str. 1 — 16 (1950) s příslušnou literaturou.

---

## ROZHLADY PO SOVIETSKEJ VEDE

---

### Kvantitatívne stanovenie pektínových látok

I. N. KRIVOUSOV

Kandidát poľnohospodárskych vied, Tabak 1951, č. 4, 16—20.

Vzhľadom na to, že pektínové látky majú vplyv na vodno-fyzikálne vlastnosti tabaku, je veľmi dôležité presné stanovenie ich obsahu v tabakovom materiáli.

Dosiaľ niet dostatočne presných metód na stanovenie pektínových látok, čo je podľa nášho názoru jednou zo základných príčin nejasností v otázke špecifickej úlohy jednotlivých základných látok tabaku, ktoré určujú jej vodno-fyzikálne vlastnosti.

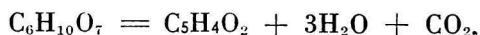
V literatúre uvedené metódy kvantitatívneho stanovenia pektínových látok sú veľmi složité a ani pri najpresnejšom prevedení nedávajú a ani nemôžu dávať, ako spomenieme ďalej, presnú predstavu o obsahu pektínových látok v analyzovanom materiáli.

Složitosť súčasných metód spočíva predovšetkým v tom, že sa zakladajú na zastaralých názoroch o štruktúre pektínových látok, ktoré majú už iba historický význam. Podľa týchto názorov všetky pektínové molekuly majú temer rovnaké složenie a skoro tú istú molekulovú váhu.

Z tohto sa robily uzávery, že na kvantitatívne stanovenie pektínových látok v analyzovanom materiáli postačuje kvantitatívne stanovenie niektorej složky tvoriacej pektínovú molekulu a vynásobiť získané množstvo príslušným koeficientom.

Tak napríklad Fellenberg, vychádzajúc z priemerného obsahu metylalkoholu v pektínovej molekule 10 %, navrhol metódu kvantitatívneho stanovenia pektínových látok zakladajúcu sa na stanovení metylalkoholu. Výsledné množstvo metylalkoholu stanovené analýzou a vynásobené desiatimi dávalo podľa jeho predstavy množstvo pektínových látok v analyzovanom materiáli.

Iní bádatelia (Balabucha, Popcova, Gabel, Kiprianov, Nenži, Paton a Ling) vychádzajúc z toho, že hlavnou složkou pektínovej molekuly je galakturonová kyselina, ktorá sa pri hydrolýze rozpadá na furfurool, voľdu a kyslíčník uhličitý podľa vzorca



navrhli na kvantitatívne stanovenie pektínových látok použitie metódy Tolensa a Lifevra, ktorá bola vypracovaná pre kvantitatívne stanovenie galakturonovej kyseliny.

Títo bádatelia vypracovali niekoľko spôsobov prevedenia tej istej metódy, ktorej princíp spočíva v stanovení kysličníka uhličitého, ktorý vznikol v priebehu analýzy. Vynásobením získaného množstva konštantou 5,66 sa vyčíslilo množstvo pektínových látok. (1 ccm 0,1 N Ba(OH)<sub>2</sub> viazaného na CO<sub>2</sub> zodpovedalo podľa ich predstavy 0,01245 g pektínovej kyseliny čiže jeden diel CO<sub>2</sub> sa rovná 5,66 dielom pektínovej kyseliny).

Z vážkových metód, uvedených v literatúre najrozšírenejšou a došiaľ najpresnejšou je metóda pektátová. Jej princíp spočíva v tom, že pektín sa za horúca vylúži vhodným rozpúšťadlom a po nasledovnom prečistení sa z roztoku vysráža s CaCl<sub>2</sub> vo forme pektátu vápenatého. Predpokladom je, že v priebehu analýzy sa pektín z materiálu vyluhuje kvantitatívne a že obsah vápnika v pektáte, získanom z hociktorého pektínu je vždy 8%.

Táto metóda, ako i variácie prvých dvoch spôsobov boli by prijateľné iba v tom prípade, keby pektínové látky rôzneho pôvodu mali rovnakú molekulovú váhu a rovnaké kvalitatívne chemické složenie. Pri druhej metóde je nevyhnutnou podmienkou aj úplné vyluhovanie pektínu z analyzovanej navážky a konštantné množstvo popolovín v pektáte.

Experimentálne výsledky, uvedené v literatúre, ako i hodnoty, ktoré sme získali, dokazujú opak. Obsah metylalkoholu a galakturonovej kyseliny v pektínových látkach rôzneho pôvodu kolíše v značných rozmedziach. Tak napríklad obsah CH<sub>3</sub>OH u pektínov tabaku sa pohybuje v rozmedziach zlomkov percenta, u pektínov ovocia do 10% i vyššie. Obsah galakturonovej kyseliny u pektínov repy sa pohybuje v rozmedziach 40% a pri pektíne citrónov do 94%.

Molekulová váha pektínových preparátov sa pohybuje od desiatok tisícov do niekoľko stotisícov. Pokusy dokázaly i to, že súčasnými metódami nie je možné získať z každého materiálu celé množstvo pektínu. V tabaku napríklad i po mnohonásobnom vyluhovaní zostáva ešte 10% pektínových látok.

Z uvedeného vyplýva, že

1. na kvantitatívne stanovenie pektínových látok podľa množstva metylalkoholu alebo galakturonovej kyseliny v ktorejkoľvek látke je treba nielen stanoviť jednu z týchto složiek, ale je potrebné i to, aby sme pektín za účelom stanovenia metylalkoholu alebo galakturonovej kyseliny získali v pomerne čistej forme;

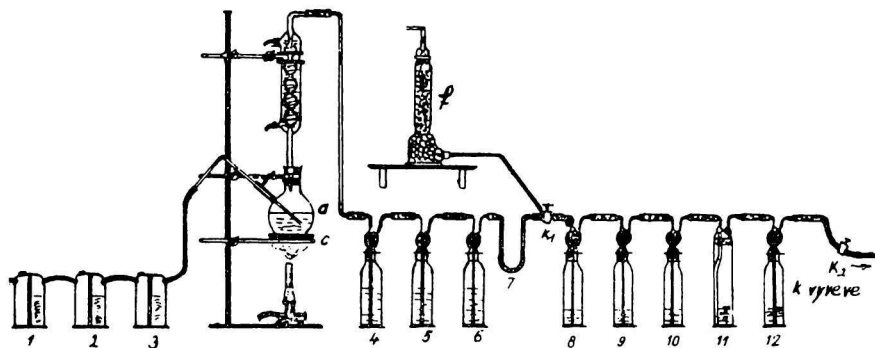
2. na kvantitatívne stanovenie pektínových látok metódou pektátovou treba stanoviť množstvo popolovín v pektáte daného pektínu a odpočítať množstvo nevyluhovaného pektínu zo skúmanej látky.

Nakoľko toto je možné iba použitím iných metód stanovenia pektínových látok, pektátová metóda je vhodná iba pri analýze tých látok, ktoré obsahujú len rozpustné pektínové látky. V poslednom prípade

treba prihliadať k množstvu popolovín v pôvodnom pektíne i v získanom pektáte, aby sme mohli stanoviť množstvo kationov, ktoré prešli do pektínu.

Vzhľadom na uvedené skutočnosti jednoduché a presné stanovenie pektínových látok možno previesť prvým variantom, ktorý odporúčame, t. j. metódou dvojného stanovenia tej istej složky: v analyzovanom materiáli i v pektíne, ktorý z neho získame.

Pri takomto stanovení pektínových látok bude najsprávnejšie pokladať podiel galakturonovej kyseliny za hlavnú složku pektínovej molekuly.



Prístroj na stanovenie pektínových látok v tabaku:

1, 2, 3 — Tiščenkove banky s lúhom; c kúpeľ s Woodovou sliatinou; a — banka na hydrolýzu; f — Frezeniova veža s nátronovým vápnom; K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> — kohútiky; 4,5 — Drekselove premývačky na pohltenie furfurolu roztokom floroglucínu v 10%-nej H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Drekselova premývačka s koncentrovanou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 8—12 — Drekselove premývačky s titrovaným roztokom Ba(OH)<sub>2</sub>; 7-U trubica naplnená granulovaným zinkom na pohltenie HCl.

Na stanovenie odporúčame aparatúru, uvedenú na obrázku. Banka s guľatým dnom a o obsahu 200—250 ccm je pomorená do kúpeľa c s Woodovou sliatinou. Banka má bočný otvor, cez ktorý prechádza zabrušená rúrka, siahajúca temer na dno, ktorá slúži na privádzanie vzduchu do banky, ktorý predtým prechádza cez Tiščenkove banky 1, 2, 3.

Banky sú naplnené koncentrovaným lúhom na zachytenie CO<sub>2</sub>. K banke je pripojený chladič so zábrusom, ktorého horný koniec je spojený gumovou hadicou s absorbérmi 4—12. Absorbéry sú rozložené takto:

Ľhneď za chladičom sú umiestené Drekselove premývačky 4,5 s roztokom floroglucínu v 10%-nej H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na zachytenie furfurolu. Za nimi je rovnaká premývačka 6 s koncentrovanou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, na ktorú je pripojená U trubica, naplnená granulovaným kovovým zinkom na pohltenie zbytku HCl. Za U trubicou je trojcestný kohútik K<sub>1</sub>, spájajúci 5 premývačiek 8—12 s odmeraným množstvom 0,1 N roztoku Ba(OH)<sub>2</sub> buď s aparátom na hydrolýzu, (banka a), alebo s Frezeniovou vežou f naplnenou nátronovým vápnom.

Premývačky 8—12 sú spojené kohútikom  $K_2$  s vodnou vývevou.

Stanovenie galakturonovej kyseliny sa robí takto. Dva gramy naváženej látky vnesieme do banky s guľatým dnom a polejeme 100 ccm 12%-nej HCl. Potom preháňame cez aparatúru vzduch po dobu 40 minút (banky 8—12 sú zo sústavy vypojené).

Po odstránení  $\text{CO}_2$ , ktorý sa nachádza v aparatúre, sa zapoja premývačky s roztokom  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  a varná banka sa pri teplote kúpeľa  $125\text{--}130^\circ$  zahrieva po dobu 7 hodín. Po skončení zahrievania premývačky s roztokom barytovej vody sa vypoja a titrovaním 0,1 N HCl sa stanoví množstvo barytovej vody, viazanej na  $\text{CO}_2$ .

Percentuálny obsah pektínových látok v analyzovanom materiáli sa v tomto prípade vypočíta vzorcom, ktorý sme vyvodili

$$x = \frac{96,9 a}{b \cdot c},$$

pričom:

$x$  je percentuálny obsah pektínových látok v absolútne suchej navážke;

$a$  je množstvo ccm 0,1 N roztoku  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , viazaného na  $\text{CO}_2$ ;

$b$  je percento  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$  v pektíne;

$c$  je absolútne suchá navážka v gramoch.

Pri výpočte obsahu pektínu v tabaku vychádzame z tohto: 1 ccm 0,1 N  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , viazaného na  $\text{CO}_2$  odpovedá 0,00969 g  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ , pretože  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7 = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ;  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Podľa tohto množstvo  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$  v analyzovanom materiáli sa bude rovnat množstvu kubických centimetrov 0,1 N  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  a viazaného v priebehu analýzy na  $\text{CO}_2$ , vynásobenému 0,00969 g, t. j. 0,00969  $\cdot a$  g.

Množstvo pektínu musí byť väčšie, ako toto množstvo, nakoľko  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$  je iba časťou pektínu. Keď množstvo  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$  v pektíne je  $b$  %, vtedy množstvo pektínu v analyzovanom materiáli sa dá ľahko vypočítať z úmery:

$$\frac{0,00969 a}{x_1} = \frac{b \%}{100 \%}$$

z čoho

$$x_1 = \frac{0,969 \cdot a}{b} \text{ g}$$

Pri analýze určitej navážky materiálu  $c$  g, percento pektínu v materiáli ( $x$ ) sa rovná:

$$x = \left( \frac{0,969 \cdot a}{b} \cdot 100 \right) : c$$

Tabuľka č. 1.

| Predmet                                 | Obsah $C_6H_{10}O_7$ v pektíne (v %) | Množstvo $0,1\text{ N Ba(OH)}_2$ viazaného na $CO_2$ (v ccm) | Obsah pektínu podľa vzorca $x = \frac{96,9 \cdot a}{b \cdot c}$ (v %) | Množstvo pektínu vyjadrené koeficientom 5,66 (v %) | Rozdiel |
|-----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------|
| Tabak Trapezond                         | 52,00                                | 9,0                                                          | 16,77                                                                 | 11,21                                              | — 5,69  |
| Tabak Samsun fermentovaný, 3.-tí druh   | 61,80                                | 8,7                                                          | 16,61                                                                 | 13,21                                              | — 3,43  |
| Tabak Samsun, fermentovaný, 4.-druh     | 54,01                                | 8,7                                                          | 19,27                                                                 | 13,37                                              | — 5,90  |
| Repa stolná                             | 42,34                                | 10,2                                                         | 23,35                                                                 | 12,69                                              | — 10,46 |
| Tabak Trapezond, fermentovaný, vylúžený | 72,00                                | 9,0                                                          | 12,10                                                                 | 11,21                                              | — 0,89  |
| Pomara                                  | 90,01                                | 16,0                                                         | 17,20                                                                 | 20,02                                              | + 2,82  |

Tabuľka č. 2.

| Preparát pektínu z tabaku | $C_6H_{10}O_7$              | $OCH_3$ | $CH_3COOH$ | Popol | Uho-<br>vodíky | $NH_3$ | Spolu  |
|---------------------------|-----------------------------|---------|------------|-------|----------------|--------|--------|
|                           | v % na absolútne suchú váhu |         |            |       |                |        |        |
| Zeleného                  | 59,77                       | 2,11    | 11,71      | 5,89  | 17,41          | 5,67   | 102,59 |
| Suchého                   | 62,12                       | 1,98    | 10,10      | 3,22  | 9,84           | 5,51   | 92,77  |
| Fermentovaného            | 71,21                       | 1,23    | 10,95      | 2,03  | 9,86           | 6,73   | 102,04 |

$$x = \frac{96,9 \cdot a}{b \cdot c}$$

Veličinu  $b$  zistíme pri stanovení galakturonovej kyseliny v pektíne, izolovanom z toho istého materiálu. Stanovenie sa v tomto prípade robí tým istým spôsobom ako bolo uvedené, iba s tým rozdielom, že navážka sa berie 0,5 g a zahrieva sa po dobu 5 hodín.

Pri porovnávaní tejto metódy so starými metódami sme získali výsledky, ktoré uvádzame v tab. č. 1.

Ako vidno z tab. č. 1, rovnaké výsledky sa získajú iba v tom prípade, keď obsah galakturonovej kyseliny v pektíne je približne 70%. Pri odlišnom obsahu galakturonovej kyseliny v pektíne dostávame údaje rozdielne od údajov, získaných starou metódou. Tento rozdiel je väčší, alebo menší, podľa toho o koľko je skutočný obsah galakturonovej kyseliny v pektíne analyzovanej látky väčší, alebo menší ako 70%.

Pri použití tejto metódy treba venovať osobitnú starostlivosť čistote látok, izolovaných z materiálu.

Za tým účelom treba materiál pred extrakciou premývať studenou vodou až do získania bezfarebných, alebo len slabo sfarbených výťažkov a získaný pektín čistiť presrážaním. Pri skúmaní tabaku na získanie preparátu potrebnej čistoty postačuje obvykle dvojnásobné vysrážanie, nakoľko už pri prvom srážaní sa získajú pomerne čisté preparáty.

Metóda v tej forme, ako ju odporúčame použiť, robí sa takýmto spôsobom:

Navážka materiálu, ktorý chceme analyzovať, sa poleje 20-násobným množstvom vody a nechá sa stáť 2 hodiny pri laboratórnej teplote, keď sa voda vymieňa.

Výmena vody sa robí dovtedy, kým po dvojhodinovom státi je výťažok len slabo sfarbený. Zbytok sa pretlačí cez plátno a poleje sa v banke desaťnásobným množstvom 0,5%-ného roztoku šťavelanu amoného. Smes v banke sa zahrieva vo vodnom kúpeli počas 7 hodín pri teplote 70° C. Extrakt sa ešte za horúca prefiltruje a po ochladení sa tenkým prúdom vleje do trojnásobného množstva koncentrovaného liehu. Vzniklý gél (lepšie po 1—2 hodinovom státi) sa dá do konopného vrečka a lieh sa dobre vyžmýka. Takýmto spôsobom získané pektínové látky sa rozpustia vo vode (v množstve rovnajúcom sa pôvodnému extraktu) a roztok sa opäť vleje do trojnásobného množstva liehu. Po ustáti sa srazenina vyžmýka v konopnom vrecúšku a rozotrie sa v porcelánovej trecej miske s liehom a odsaje na Büchnerovom lieviku. Srazenina pektínových látok sa premyje liehom do negatívnej reakcie filtrátu na kyselinu šťavelovú, potom sa premyje niekoľkokrát éterom za účelom odstránenia liehu a suší — zpočiatku v prúde suchého vzduchu (na odstránenie éteru), potom v exikátore s chloridom vápenatým.

V pektíne, získanom takýmto spôsobom stanoví sa percento galakturonovej kyseliny z množstva kyslíčnika uhličitého, vznikajúceho pri hydrolýze pektínu 12%-nou HCl, ktorá sa robí v popísanej aparatúre.

$$\text{Percento galakturonovej kyseliny v pektíne} = \frac{0,969 \cdot p}{k}, \text{pričom:}$$

$p$  je množstvo ccm 0,1 N Ba(OH)<sub>2</sub> slúčeného s CO<sub>2</sub> pri analýze pektínu;

$k$  je absolútne suchá navážka pektínu.

Pre charakteristiku složenía pektínu tabaku uvádzame tab. č. 2.

(Preložil *Peter Lebovič*).

---

## NOVÉ KNIHY A ČASOPISY

---

Fanderlík-Prídal-Trenz: **Sklářské praktikum**. Vydalo průmyslové vydavatelství, Praha 1951. 272 strán, 78 obr., 25 tabuliek.

Pozoruhodná práca kolektívu Výskumného ústavu Československých sklářských závodov v Hradci Králové vyšla nedávno pod skromným názvom Sklářské praktikum. Hoci názov diela i predhovor autorov svádza k domnienke, že sa jedná o cvičné kompendium pre študujúci sklářsky dorast, no rozsah i obsah diela a spôsob podania látky v zápätí koriguje tento dojem a vnucuje azda výstižnejší názov, hoci ako „Metodika skúšania v sklářstve“ a pod.

Predmetná publikácia nie je síce celkom nová, nakoľko královohradecký kolektív vydal už na ten istý námet pojednanie v edícii Chemickéj technológie pred tromi rokmi: Rozborý sklářské. Oproti Rozborom znamená však toto vydanie značný pokrok, a to niekoľkým smerom. Predovšetkým dielo nie je apendixom iných, vzájomne nesúvisiacich statí, ako to bolo u Rozborov sklářských, ale je to dielo samostatné, pojednávajúce iba o skle, čím je bezprostrednejšie pre každého, ktorému je určené. Avšak dielo prináša viac novôt jak v samotnom podaní látky, tak i v pojatí novších, najmä fyzikálno-chemických metód a poukazuje aspoň na najdôležitejšie poznatky a metódy zo sovietskej literatúry. Pre vedeckú kvalifikáciu autorov treba uviesť radostnú skutočnosť, že v tieto dni vyšla ich práca s podobným námetom (Chimiea stekla, sborník I.) v Moskve v ruskom jazyku. Treba vysoko hodnotiť kritický postoj autorov k jednotlivým metódam, overený vlastnými, dlhoročnými skúsenosťami vo Výskumnom ústave sklářskom v Hradci Králové.

Látka je rozdelená na 4 časti, a to na časť všeobecnú, fyzikálnu a fyzikálno-chemickú, chemicko-analytickú a pyrometrickú.

Všeobecná časť uvádza najmä charakteristické znaky sklářských surovín, výpočet sklářskej vsádzky a výpočet niektorých adičných vlast-