

Laboratorio de Fisiología General del C.S.I.C.  
Facultad de Medicina de Valencia (España)  
(Director: Prof. J. García Blanco)

## **Estudio polarográfico comparativo de la hidrólisis ácida de algunos azúcares**

por  
**J. Viña y V. Antón**

---

(Recibido para publicar el 5 de junio de 1961)

El creador de la polarografía, HEYROVSKY, en colaboración con SMOLER, demostró hace tiempo (1932, citado por PORTILLO) que el electrodo de gotas de Hg. a la temperatura ordinaria y en solución diluida, es capaz de dar ondas de reducción solamente a las cetosas, fructosa y sorbosa sobre fondo neutro o alcalino, no dándolo las aldosas y aquellos diglicidos o triglicidos en los que no exista fructosa, o aun entrando a formar parte en su composición tenga bloqueado el grupo cetónico de la misma.

La posibilidad de obtener, no solamente resultados cualitativos, sino cuantitativos, nos indujo a estudiar las características de la hidrólisis ácida de la sacarosa, rafinosa y melecitosa obteniendo ondas que, comparadas con los correspondientes patrones, fáciles de obtener, nos dan una idea extremadamente aproximada de la marcha del fenómeno.

### **Material y métodos**

Hemos empleado en nuestros experimentos soluciones milimolares de los azúcares reseñados, en solución acuosa, que se preparaban en el momento de comenzar el experimento, mezclando a partes iguales dicha solución con otra de clorhídrico decinormal (N/10), manteniéndolas a la temperatura ordinaria del Laboratorio (15°-18°) durante todo el tiempo que duraba

el experimento, tomando de dicha mezcla las cantidades necesarias para las determinaciones polarográficas, teniendo en cuenta que apenas mezclado hacíamos una determinación que en todos los casos no dio ondas de reducción, y que nos servía de testigo.

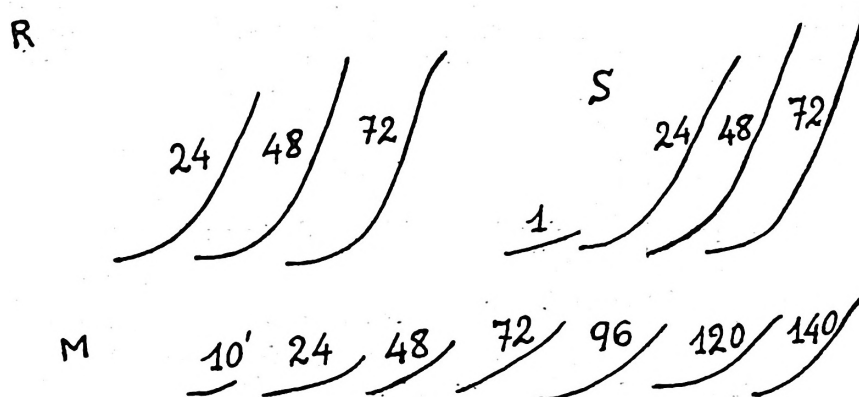
La conveniencia de emplear el cloruro de litio como solución de «fondo» nos indujo a neutralizar el ClH, que había actuado hidrolizando la solución problema con hidróxido de litio. La dificultad, en el momento de verificar el trabajo, de disponer de dicho cuerpo, nos obligó a prepararlo combinando cantidades equimoleculares de oxalato de litio con hidróxido de cal, con la consiguiente formación de hidróxido de litio, que permanecía disuelto y oxalato de cal, fácil de separar por precipitación. Con este hidróxido de litio se procedía, en el momento de la determinación polarográfica, a neutralizar el ClH, con lo que además de detener la hidrólisis, teníamos la solución, en condiciones de transportar al polarógrafo, con un idóneo electrolito de fondo.

Con los anteriores cuidados, se procedió a las determinaciones, empleando la metódica ordinaria, en el manejo del aparato, y regulando la sensibilidad del mismo al objeto de poder obtener curvas correctas, siendo la sensibilidad empleada igual para todas las determinaciones. También igual la velocidad de goteo del cátodo de Hg.

Aparte de la determinación ya reseñada y que nos servía como prueba en blanco, se hicieron curvas a las 24, 48, 72 horas para sacarosa, rafinosa y hasta las 144, de 24 en 24 horas para la melecitosa.

### Resultados

Se expresan en el gráfico adjunto, en el cual se observa, que la rafinosa y sacarosa muestran una hidrólisis casi total a las 72 horas. En cambio, es apenas iniciada, para el mismo tiempo, en la melecitosa, viéndose que sigue paulatinamente en el curso de las horas dicha electrólisis y que a los seis días, la fructosa liberada viene a ser aproximadamente el 50 % de la que aparece a las 72 horas, en la hidrólisis de la rafinosa y sacarosa.



El grupo de arriba y a la izquierda corresponde a la rafinosa y a las veinticuatro, cuarenta y ocho y setenta y dos horas. Arriba y a la derecha son las de la sacarosa y las gráficas son a la una hora, veinticuatro, cuarenta y ocho y setenta y dos horas. La hilera de abajo son los de la melecitosa y corresponden a los diez minutos, veinticuatro, cuarenta y ocho, setenta y dos, noventa y seis, ciento veinte y ciento cuarenta y cuatro horas.

### Discusión

Sabemos que a una baja concentración de hidrogeniones, como la empleada, la rafinosa se hidroliza según el esquema:

Fructosa — glucosa — galactosa + HOH  $\rightarrow$  fructosa + glucosa — galactosa (galactosido-6-glucosa o melibiosa).

Sabemos también que la hidrólisis parcial de la melecitosa da glucosa y turanosa (glucósido-6-fructosa).

Con estos datos y a la vista de los anteriores resultados se deduce que, a pesar de su distinta composición química, la velocidad de hidrólisis de la sacarosa y rafinosa es la misma, en lo que a desprendimiento de moléculas de fructosa se refiere. Quizá influya en este resultado de que la sacarosa tiene una estructura semejante en todo a uno de los extremos del triglicido rafinosa, en el extremo en el que precisamente, la fructosa ocupa una posición terminal.

En cambio, la hidrólisis de la melecitosa muestra una velocidad mucho menor, deducido de la amplitud de las curvas polarográficas, hecho que resulta curioso, ya que ocupando la fructosa una posición central en este triglicido, por uno de sus extremos se une a una molécula de glucosa, con lo cual, la estructura química (glucósido-fructósido) es igual a la de la rafinosa y sacarosa.

Puede objetarse que al desprenderse la glucosa y quedar la turanosa con el grupo cetónico de la fructosa libre, varíe la velocidad de difusión de la turanosa; pero esto no nos parece lógico, ya que la turanosa no está en forma de micela coloide ni en equilibrio con otras formas iónicas complejas.

### Conclusiones

- 1.° Se estudia la velocidad de hidrólisis ácida polarográficamente de la sacarosa, rafinosa y melecitosa.
- 2.° Se comprueba que dicha velocidad es semejante para la sacarosa y rafinosa, y mucho más lenta para la melecitosa.
- 3.° Se comentan los anteriores resultados y se relacionan los mismos en función de la estructura química de las sustancias estudiadas.

### Resumen

La posibilidad de obtener no solamente resultados cualitativos sino cuantitativos nos han inducido a estudiar las características de la hidrólisis ácida de la sacarosa, rafinosa y melecitosa. Se han empleado soluciones milimolares de estos azúcares, en solución acuosa, preparándose en el momento de comenzar el experimento, mezclando a partes iguales dicha solución con otra de clorhídrico decinormal, manteniéndolas a la temperatura ordinaria durante todo el tiempo que duraba el experimento, teniendo en cuenta que apenas mezcado, hacíamos una determinación que en todos los casos no dio ondas de reducción y que nos servía de testigo. La conveniencia de emplear cloruro de litio como solución de fondo nos indujo a neutralizar el ClH, que había actuado hidrolizando la solución problema con hidróxido de litio.

Además de la determinación reseñada y que nos servía de prueba en blanco se hicieron curvas a las 24, 47 y 12 horas para la sacarosa, rafinosa y hasta las 144, de 24 en 24 horas para la melecitosa.

Con los datos obtenidos deducimos que a pesar de la distinta composición química, la velocidad de hidrólisis de la sacarosa y rafinosa es la misma, en lo que se refiere a desprendimiento de moléculas de fructosa quizás porque la sacarosa tiene una estructura semejante en todo a uno de los extremos del triglicido rafinosa, en el extremo en el que precisamente la fructosa ocupa una posición terminal. Por el contrario la melecitosa su hidrólisis muestra una velocidad mucho menor, resultado curioso, ya que ocupando la fructosa una posición central en este triglicido, por uno de sus extremos se une a una molécula de glucosa, con lo cual la estructura química (glucósido-fructósido) es igual a la rafinosa y sacarosa.

### Summary

#### Comparative polarographic study of the acid hydrolyses of some sugars

The possibility of obtaining not only qualitative, but also quantitative results induced us to study the characteristics of the acid hydrolysis of saccharose, raffinose and melicitose. We have used 0.5 mM water solutions of the sugars, with 0.05 HCl, at the ordinary temperature (15 to 10 degrees). A determination at time 0 in all cases gave no reduction waves, and was used as control.

The convenience of using lithium chloride as a «background» solution induced us to neutralize the HCl, with lithium hydroxide.

Determinations were made at 0, 24, 48 and 72 hours for the saccharose and raffinose, and up to 144, every 24 hours, for the melicitose. The raffinose and saccharose show an almost total hydrolysis at 72 hours. On the contrary this has hardly begun in melicitose at the same time, and after 6 days, the fructose produced from it is approximately 50 % of that which appears at 72 hours in the hydrolysis of raffinose and saccharose.

In spite of the different chemical composition, the hydrolysis rate of saccharose and raffinose is the same, as far as the release of molecules of fructose is concerned, perhaps because the saccharose has a structure completely similar to one of the extremes of the trisaccharide raffinose. On the other hand, the melicitose shows a much lower rate of fructose release, as the fructose occupies a central position in this trisaccharide.

### Bibliografía

- BRDICKA, RUDOLF: *Polarographie*. Die methoden der fermentforschung de Eugen Bamann y Karl Myrnack, pág. 579.  
KOLTHOFF, I. M. y LINGANE: *Polarography*, pág. 675.  
PORTILLO: Introducción a la teoría y práctica de la polarografía.