
|

|

142,337^{0.}

*Изъ гигиенической лабораторіи Императорскаго Юрьевскаго
Университета.*

ПРОВѢРКА
НѢКОТОРЫХЪ СПОСОБОВЪ ОПРЕДѢЛЕНІЯ
КЛѢТЧАТКИ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ

МАГИСТРА ФАРМАЦІИ

К. О. БЕКА.

Юрьевъ.

Печатано въ типографіи К. Маттисона.

1900.

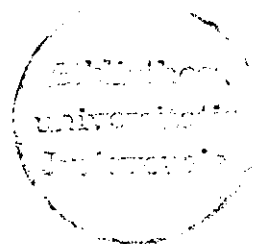
Печатано съ разрѣшенія Медицинскаго факультета ИМПЕРАТОР-
СКАГО Юрьевскаго Университета.

Юрьевъ, 16 Марта 1900 г.
№ 339.

Деканъ В. Нурминскій.

Д 154912

Работа эта сделана в гигиенической лаборатории Императорского Юрьевского Университета, и я считаю своим долгом, выразить здесь мою искреннюю благодарность и признательность глубокоуважаемому профессору Григорию Витальевичу Хлопину за предложенную тему и руководство при выполнении работы.



Введение.

Исследование веществ растительного происхождения в целях установления их пищевых и кормовых достоинств ограничивается большей частью (кроме воды) определением следующих главных составных частей: жира (эфирная вытяжка) безазотистых экстрактивных веществ, протеинов (Rohprotein N \times 6,25), клетчатки (Rohfaser) и зола.

Каждая из этих групп веществ состоит не из одного какого-нибудь тела, а включает в себя вещества различного состава; так, например, клетчатка, полученная разными способами и как таковая количественно определенная, содержит еще кроме обыкновенной целлюлозы пентозаны, инкрустирующие вещества, нуклеины и, быть может, еще другие неизвестные нам соединения. Поэтому такие, т. е. „валовые“ исследования не соответствуют уже тем сведениям о химическом составе растений, которыми мы в настоящее время обладаем. При решении вопроса о достоинстве различных пищевых и кормовых продуктов не всегда достаточно сравнить содержание в них обычных групп, так как два корма, содержащие одинаковое количество жира, белка, клетчатки и проч. могут быть не одинаково съедобными, и не одинаково усвояемыми в зависимости, между прочим, от природы их ближайших составных частей. Еще большее значение имеют точные определения всех отдельных частей при научных исследова-

дованійхъ, на примѣръ при изученіи обмѣна и образованія веществъ въ растеніяхъ; въ животной физиологіи при изученіи вопросовъ питанія, а для сельскаго хозяйства при изученіи и выясненіи природы сложныхъ перегнойныхъ веществъ почвы и процессовъ ихъ превращенія. Хотя мы и имѣемъ возможность опредѣлить извѣстныя части выше перечисленныхъ группъ, тѣмъ не менѣе изслѣдованіе растительныхъ питательныхъ веществъ находится еще далеко отъ идеальной высоты. Это зависитъ главнымъ образомъ отъ того, что намъ еще или неизвѣстны совсѣмъ или мало извѣстны многія составныя части растеній, вслѣдствіе чего сумма отдѣльно опредѣленныхъ частей, выраженныхъ въ процентахъ никогда не достигаетъ ста. Особенно несовершенны пути опредѣленія клетчатки, такъ какъ ни одинъ изъ предложенныхъ способовъ не даетъ намъ вѣрнаго представленія о количествахъ находящейся въ растеніяхъ чистой целлюлозы. Затрудненія, которыя мы встрѣчаемъ при опредѣленіи целлюлозы, являются при современномъ состояніи знаній еще большими, нежели раньше. Прежде всего слѣдуетъ упомянуть, что пока мы не имѣемъ средствъ для количественнаго отдѣленія целлюлозы отъ подобныхъ ей веществъ, находящихся вмѣстѣ съ нею, или быть можетъ въ соединеніи съ ней въ клеточной стѣнкѣ.

Прежде считали целлюлозу за вещество совсѣмъ не усвояемое, но работы Henneberg'a и Stohmann'a¹⁾ и Haubner'a²⁾ показали намъ, что жвачными животными переваривается отъ 60 до 70 процентовъ целлюлозы.

Knierim³⁾ и Weiske⁴⁾ утверждаютъ, что организмъ человека перевариваетъ нѣжную целлюлозу капусты, салата и сельдерея отъ 25 до 26 процентовъ; изъ болѣе твердой целлюлозы, какъ на примѣръ въ „Scotzinger“ (сладкій корень)

1) Henneberg und Stohmann. Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer 1860 H I und 1863 XI.

2) Haubner Zeitschr. f. Landw. 1855 S. 177.

3) Zeitschr. f. Biol. Bd. 21 S. 67—1885.

4) Zeitschr. f. Biol. Bd. 6 S. 456.

переваривалось только 4,4 процента. Исчезновение целлюлозы въ пищеварительныхъ органахъ частью можно приписать разложенію ея микроорганизмами съ образованіемъ CO_2 , CH_4 и др. соединеній.

Для человека клетчатка едва-ли имѣетъ пищевое значеніе, она оказываетъ только механическое дѣйствіе на пищевареніе и раздраженіемъ ускоряетъ перистальтику кишекъ, а поэтому при употребленіи ея въ слишкомъ большихъ количествахъ уменьшаетъ усвоеніе другихъ вполне удобоваримыхъ самихъ по себѣ пищевыхъ продуктовъ. Опыты Fr. Hoffmann'a¹⁾ показали, что при прибавленіи целлюлозы къ мясу, уменьшается усвоеніе бѣлковъ. Meuer²⁾ доказалъ, что въ денежномъ отношеніи выгоднѣе питаться дорогимъ хлѣбомъ, освобожденнымъ отъ отрубей, нежели дешевымъ чернымъ хлѣбомъ. Лучшіе, почти не содержащіе отрубей, сорта пшеничнаго и ржаного хлѣба легче перевариваются и въ большей степени усваются, чѣмъ сорта съ отрубями. Перевариваніе первыхъ въ желудкѣ можетъ совершиться въ 2½ часа, тогда какъ вторые требуютъ 3 или болѣе часа. Въ тоже время изъ ста пѣсовыхъ частей совершенно сухого бѣлаго хлѣба можетъ быть усвоено 95—96, тогда какъ изъ такого же количества хлѣба чернаго усваивается едва 85 процентовъ. Изъ слѣдующей таблицы³⁾ видно содержаніе клетчатки въ различныхъ растительныхъ пищевыхъ и вкусовыхъ веществахъ.

Процентное содержаніе клетчатки въ пищевыхъ матеріалахъ.

Въ натуральномъ водусодержаніи:			Въ сухомъ веществѣ:	
	Клетч.	Воды		Клетчатки
Рисовая мука . . .	0,2	13	Рисовая мука	0,25
Ситная пшенич. мука	0,3	13	Ситная пшенич. мука	0,4
			Ржаная мука	1,8

1) Voit. Sitzungsberichte d. bayer. Akad. 1869, Dec.

2) Zeitschrift f. Biol. Bd. 7, S. 32, 1871.

3) Числа взяты у K ö n i g'a „Chemie d. menschl. Nahrungsm. Berlin 1882.

	Клѣтч.	Воды		Клѣтчатка
Огурецъ	0,6	96	Пшеница	2,9
Лукъ	0,7	86	Мансъ (кукуруза)	2,9
Картофель	0,8	75	Картофель	3,1
Цвѣтная капуста	0,9	91	Орѣхъ	3,4
Спаржа	1,0	94	Бобы	4,1
Дыня	1,1	90	Лукъ	5,0
Шампиніонъ	1,4	91	Ячмень	6,2
Ржаная мука	1,6	14	Горохъ	6,4
Рѣдька	1,6	87	Грѣцкій орѣхъ	6,5
Капуста	1,8	90	Миндаль	6,9
Зеленый горохъ	1,9	78	Зеленый горохъ	8,7
Рожь	2,0	15	Рѣдька	12,0
Земляника	2,3	88	Шампиніонъ	16,0
Кукуруза	2,5	13	Спаржа	17,0
Горохъ	2,6	15	Капуста	18,0
Хрѣнъ	2,8	77	Земляника	19,0
Орѣхъ	3,3	3,8	Дыня	22,0
Бобы	3,6	14	Груши	25,0
Виноградъ съ съ- мянами	3,6	78	Малина	47,0.
Ячмень	5,3	14		
Грѣцкій орѣхъ	6,2	4,7		
Миндаль	6,6	5,4		
Малина	6,7	86		

Если мы еще примемъ во вниманіе, что растительныя вещества составляютъ для большинства людей главную составную часть пищи, то станетъ понятнымъ, на сколько важно опредѣленіе клѣтчатки въ пищевыхъ веществахъ.

Въ вышеприведенной таблицѣ указано среднее содержаніе клѣтчатки въ соответственныхъ продуктахъ. Такъ какъ въ различныхъ сортахъ одного и того же продукта составныя части могутъ въ извѣстныхъ предѣлахъ колебаться, то опредѣленіе клѣтчатки даетъ намъ указанія относительно качества продуктовъ. Такъ ни одна изъ составныхъ частей муки не

доставляетъ намъ столь точныхъ указаній на качество ея, какъ клетчатка. Въ доказательство приводимъ результаты изслѣдованія ржаной муки тройного помола ¹⁾).

	Протеин. в.	Жиры	Зола	Клетч.	Остатокъ
Первый помолъ дасть 51% муки	7,88	1,19	0,77	2,58	87,58
Втор. изъ отсѣва еще 24% слѣдов. всего —75% Третій — 8% муки, слѣ- дов. отъ 75% — 83%	8,55	1,38	0,79	3,11	86,17
Смѣсь всѣхъ трехъ сор- товъ	16,59	4,28	2,92	15,92	60,29
	8,86	1,68	1,15	4,19	84,12.

Содержаніе золы въ мукъ служить вообще довольно надежнымъ указателемъ качества муки, но уступаетъ опредѣленію клетчатки; напр. разница между первымъ и вторымъ переоломъ у золы равняется 0,02 %, тогда какъ для клетчатки 0,58 %. Н и р ѣ г у Д а в у ²⁾), который называлъ клетчаткой все то, что оставалось послѣ обработыванія растительныхъ веществъ кипящей водой и спиртомъ, пытался дать способъ количественнаго опредѣленія клетчатки. Первый до известной степени удовлетворяющій способъ опредѣленія клетчатки былъ предложенъ впервые K a r l S p r e n g e l ' о м ³⁾. Онъ пробовалъ освободить целлюлозу отъ другихъ составныхъ частей растений, дѣйствуя водой, спиртомъ, разведенной соляной кислотой, разведеннымъ KOH и хлорной водой, затѣмъ остатокъ отъ такой обработки промывалъ, высушивалъ и взвѣшивалъ.

Съ тѣхъ поръ появилось около 50 способовъ опредѣленія клетчатки, основанныхъ на томъ же принципѣ, но еще по настоящее время многіе химики заняты дальнѣйшимъ усовершенствованіемъ этихъ способовъ.

1) Archiv f. Hygiene. Bd. 28, H. III, S. 222.

2) Elemente d. Agriculturchemie. Deutsch v. Fr. W o l f f Berl. 1814, S. 116.

3) Chemie für Forstmänner, Landwirthe. Göttingen Bd. II., S. 250.

Одно уже это доказывает, что задача далеко не решена. Какъ показали контрольныя работы, нѣкоторые изъ способовъ опредѣленія клетчатки даютъ не вполне вѣрные результаты вслѣдствіе того, что при обработкѣ растворяется часть клетчатки отъ употребленія слишкомъ крѣпкихъ растворителей, высокой температуры или долгаго дѣйствія тѣхъ и другихъ на исследуемое вещество. Наоборотъ, при другихъ способахъ растворяется только часть целлюлозо-подобныхъ составныхъ частей клеточной стѣнки, такъ что результаты опредѣленія получаются болѣе истинныхъ и имѣютъ только сравнительное значеніе.

Въ послѣдніе годы было опубликовано нѣсколько новыхъ работъ о способахъ опредѣленія клетчатки: Въ 1887 году Др. Lebbin¹⁾ предложилъ опредѣлять клетчатку обработкой растительныхъ веществъ 20% растворомъ перекиси водорода и 5% амміакомъ. Оба эти реактива, по Lebbin'у, быстро и вполне растворяютъ протеиновыя (алеириновыя) зерна и крахмалъ, и ничего не прибавляютъ къ исследуемому веществу, т. к. перекись водорода распадется на кислородъ и воду, а амміакъ улетаетъ. Кроме того, продукты обработки легко фильтруются, что даетъ возможность производить опредѣленіе клетчатки сравнительно быстро. Способъ этотъ во всякомъ случаѣ заслуживаетъ вниманія и потому я охотно принялъ на себя трудъ по предложенію многоуважаемаго профессора Григорія Виталиевича Хлопина проверить подъ его руководствомъ этотъ способъ.

Когда мы начали эту работу, Prof. König обнародовалъ новый способъ опредѣленія клетчатки, въ которомъ онъ обратилъ вниманіе на удаленіе изъ клетчатки пентозановъ²⁾.

Такъ какъ этотъ способъ казался намъ впередъ въ исследованіи нищевыхъ продуктовъ, то и онъ былъ также подвергнутъ проверкѣ.

1) Archiv f. Hygiene Bd. 28, H. III.

2) Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs u. Genussmittel, 1898, H. 1.

Новые способы сравнивались со способом Неннеберга и Стохманна, который около 30 лѣтъ считается общепринятымъ почти во всѣхъ лабораторіяхъ, не смотря на другіе способы, предложенные до или послѣ его.

Кромѣ того мы еще сдѣлали попытку видоизмѣнить способъ Леббна.

I.

Важнѣйшія химическія свойства клѣтчатки, ея ближайшихъ производныхъ и нуклеиновъ.

По классификаціи В. Толленса¹⁾ клѣтчатка, какъ углеводъ, занимаетъ мѣсто между труднокристаллизующимися полисахаридами. Она очень распространена въ растительномъ царствѣ и находится во всѣхъ частяхъ растеній, образуя стѣнки и скелеть клѣтокъ всѣхъ высшихъ и большей части низшихъ растеній. Содержать ли грибы и другія низшія растенія настоящую клѣтчатку — сомнительно. По Гилсон'у²⁾ клѣтчатка грибовъ даетъ тѣ же продукты распада, какъ и хитинъ, а именно съ крѣпкой соляной кислотой даетъ глюкозы-аминъ. По Дреуфус'у³⁾ грибы *Polyporus* и *Agaricus campestris* содержатъ настоящую клѣтчатку, которая при сплавленіи съ жѣлкимъ калиемъ по способу Ланге⁴⁾ не растворялась и при гидролизѣ превращалась въ глюкозу. В. Винтерштейн⁵⁾ говоритъ, что клѣтчатка грибовъ есть тѣло подобное хитину на томъ основаніи, что клѣтчатка *Agarici campestris*, *Boleti edulis*, *Morchellae esculentae*, *Polypori offi-*

1) Kurzes Handb. d. Kohlenhydrate v. Dr. В. Tollens Ed. I, 2. Auflage 1898, Bd. II, 1895.

2) la Cellulo 1894 II.

3) Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. 18 pg. 358.

4) см. стр. 14.

5) Hoppe Seylers Zeitschr. f. physiol. Chem. 21, S. 134.

cinalis и другихъ грибовъ, полученная по способу Lange, при перегонкѣ съ сѣрной кислотой давала уксусную кислоту. Кроме того онъ нашелъ въ грибахъ еще углеводъ посредствомъ выщелачиванія холодной шести процентной фѣдкой щелочью и осажденіемъ раствора, подкисленнаго соляной кислотой, CO_2 . На основаніи своихъ изслѣдованій онъ назвалъ его „Parrisodextran“.

Наши прежніе взгляды на клетчатку составились главнымъ образомъ на основаніи изслѣдованій ваты и льна.

Раеун¹⁾ нашелъ въ 1834 году, что клетчатка состоитъ изъ H , C и O , причемъ H и O находятся въ такой же пропорціи какъ и въ водѣ ($\text{C} = 44,45$, $\text{H} = 6,15$, $\text{O} = 49,4\%$). На этомъ основаніи онъ причислялъ изслѣдованное вещество къ группѣ углеводовъ, выразилъ его составъ формулой $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ и назвалъ его целлюлезой. Характерными свойствами клетчатки считались способность даже при кипяченіи противостоять дѣйствию разведенныхъ кислотъ и разведенныхъ щелочей, а равнымъ образомъ и смѣси бертолетовой соли съ азотной кислотой; при инверсіи съ крѣпкой сѣрной кислотой и послѣдовательномъ кипяченіи съ разведенной сѣрной кислотой давать декстрозу; съ іодомъ и крѣпкой сѣрной кислотой или іодомъ съ хлористымъ цинкомъ давать синее окрашиваніе; растворяться въ амміачномъ растворѣ окиси мѣди (Швейцеровскій реактивъ) и въ растворѣ хлористаго цинка съ соляной кислотой. Поэтому клетчатку принимаютъ за полимеризованный ангидридъ декстрозы, который отличается своей трудной растворимостью.

Дальнѣйшія изслѣдованія однако показали, что клетчатка далеко не всѣхъ растений и частей одного растенія удовлетворяетъ этимъ требованіямъ, такъ какъ она часто прочно связана съ другими веществами, не отдѣляющимися отъ нея безъ того, чтобы сама клетчатка частью не разрушалась или не превращалась при обработкѣ реактивами въ другія соеди-

1) Annales des sciences natur. Botan. 2 sér, T. 14.

ненія. Уже наружный видъ клетчатки очень разнообразенъ, смотря по ея прохожденію. Принимаютъ, что въ растеніяхъ клетчатка образуется изъ углеводовъ, заключающихся въ клеточной протоплазмѣ, которые въ свою очередь образуются изъ углекислоты воздуха и воды при содѣйствіи хлорофилла и солнечныхъ лучей. По достиженіи окончательной длины растительныя клетки начинаютъ разрастаться въ ширину, причемъ ихъ оболочка не остается однородною, но часто можно замѣтить дѣленіе ея на три слоя, различающіеся между собою, какъ оптически, такъ и химически. Эти слои можно назвать первичными, вторичными и третичными утолщеніями, причемъ вторичные отличаются толщиной, а третичные лучепреломленіемъ. Различіе клетчатки этихъ слоевъ обуславливается различіемъ ихъ агрегаціоннаго состоянія вслѣдствіе неодинаковой плотности и вслѣдствіе отложенія въ нихъ инкрустирующихъ веществъ. По К ö n i g 'у ¹⁾ клеточныя стѣнки самыхъ молодыхъ и въжныхъ органовъ состоятъ почти изъ чистой целлюлозы; при дальнѣйшемъ ростѣ образуются слои утолщенія, причемъ клеточное вещество становится бѣднѣе кислородомъ и богаче углеродомъ; образуется инкрустирующее вещество — лигнинъ ²⁾ съ 55—62% углерода, которое въ старыхъ органахъ преобладаетъ. При дальнѣйшей потерѣ кислорода клеточное вещество переходитъ въ суберинъ ³⁾ съ 62—67% углерода и кутинъ ⁴⁾ съ 73,7% углерода. По Н ö h n e l 'ю ⁵⁾ и К l u g e r 'у ⁶⁾ въ оболочкѣ пробковыхъ клетокъ смѣшаннаго рода вмѣстѣ съ клетчаткой и лигниномъ находятся еще два вещества — церинъ и суберинъ. Церинъ имѣетъ формулу $C_{20}H_{32}O$, суберинъ же вещество жиробразное и содержитъ стеариновую и феллоновую кислоты. Суберинъ пренятствуетъ

1) К ö n i g. „Die Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel“.

2) Chem. Centralblatt. 1857, S. 321.

3) Mitscherlich. Annal. de Chim. et de Pharm. Bd. 75, S. 305.

4) Fremy-Compt. rend. T. 48, p. 667.

5) Wien. Akad. Ber. 76, Abth. I, 1877.

6) Dissert. über Suberin. Halle 1884.

всасыванию жидкости и растворяется пацбло въ спиртовомъ растворѣ ѣдкаго калия.

G. Lange¹⁾ получилъ при сплавлении древесныхъ опилокъ съ KOH при 185°, кромѣ другихъ продуктовъ распада 64 % целлюлозы и 12 % лигниновыхъ кислотъ, при чемъ можно было различить двѣ разныя лигниновыя кислоты, одна съ 60,5—61,5 %, другая съ 59 % углерода.

Fremy и Tergeil²⁾ предполагали, что древесина состоитъ изъ трехъ веществъ: изъ древесной кутикулы, целлюлозы и инкрустирующаго вещества. Они пытались разложить древесину посредствомъ различныхъ реагентовъ на составныя части. Если клетчатку, полученную по способу Fremy изъ дерева, дигерировать съ сѣрной кислотой (1:2—1:4), то, по его мнѣнію, остается древесная кутикула. Съ другой стороны послѣ дѣйствія хлорной воды остается целлюлоза. Разность между вѣсомъ взятой для изслѣдованія древесиной и целлюлозой + древесная кутикула, будетъ равняться вѣсу инкрустирующаго вещества. По Fremy и Urbain³⁾ инкрустирующее вещество большей частью состоитъ изъ васкулозы.

Dragendorff⁴⁾ предполагаетъ, что вещества отличающіяся отъ целлюлозы большей растворимостью, а именно: гидроцеллюлоза, параарабинъ, мета-арабиновая кислота и другія — образуютъ рядъ веществъ, неодинаково и постепенно уменьшающейся плотности и растворимости.

H. Wieler⁵⁾ получилъ дѣйствіемъ 1% NaOH на клеточную оболочку метаарабиновую кислоту; Thompson⁶⁾ же дѣйствіемъ NaOH уд. в. 1,1 получилъ древесную камедь („Holzgunmi“) (C₅H₈O₄), которая W. Hoffmeister'омъ⁷⁾ причисляется къ

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. XIV, S. 15, 172, 217.

2) Bull. soc. Chim. II, 9, S. 436.

3) ibidem II, 37 pg., 409 и 922.

4) Archiv f. d. Naturkunde Liv., Est. und Kurlands 2 Ser., Bd. 8

5) Landw. Vers. Stat. Bd. 32, S. 307.

6) Journal f. pract. Chem., Bd. 42, S. 25.

7) Land. Jahresber., Bd. 17, S. 239.

растворимымъ формамъ целлюлозы. Hoffmeister предполагаетъ что целлюлоза, освобожденная отъ инкрустирующихъ веществъ дѣйствіемъ холоднаго раствора ѣдкой щелочи (KOH), можетъ быть еще раздѣлена на различные виды.

Holzgummi по Koch'у ¹⁾ при вниченіи съ разведенной сѣрной кислотой переходитъ въ ксилозу $C^5H^{10}O^5$.

R. Reiss ²⁾ получилъ изъ кѣфчатки, которая по его мнѣнію отлагается въ сѣмяхъ какъ запасное питательное вещество зародыша, сахаристое вещество, названное имъ семинозой (Seminose).

E. Fischer и Hirschberger ³⁾ считаютъ семинозу и маннозу за одно вещество. E. Schulze, Steiger, и W. Maxwell ⁴⁾ полагаютъ, что это сахаристое вещество не образуется изъ настоящей кѣфчатки, но изъ вещества, находящагося въ клеточкѣ оболочкѣ, которое можно назвать парагалактаномъ. Это вещество встрѣчается въ видѣ нерастворимаго углевода, какъ въ сѣмядоляхъ, такъ и въ сѣмяной оболочкѣ: при дѣйствіи на сѣмяна водой, диастазомъ и холоднымъ разведеннымъ KOH, это вещество остается съ целлюлозой. Парагалактанъ отличается отъ целлюлозы тѣмъ, что онъ уже отъ разведенныхъ кислотъ превращается въ сахаръ: галактозу, маннозу (Seminosa), арабинозу и пентоглюкозу; онъ нерастворимъ въ Швейцеровомъ реактивѣ и отъ хлора — цинкъ-іода не окрашивается въ синій цвѣтъ. E. Schulze ⁵⁾ это вещество впоследствии назвалъ гемипеллюлозой. Онъ пишетъ, что при гидролизѣ целлюлозы кромѣ декстрозы получаютъ не рѣдко ксилозу и маннозу. При ближайшихъ изслѣдованіяхъ оказывается, что гемипеллюлоза въ растительномъ царствѣ находится въ довольно большихъ коли-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, S. 609.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 22, S. 609.

3) Ber. d. d. chem. Ges. 22, S. 1156.

4) Zeitschr. f. physiol. Chem. 14 S. 227.

5) Landw. Jahresbericht 23, H. 1.

Ber. d. d. Chem. Ges. 24. 2377.

чествахъ. Напр. въ горохѣ съ кожурой ея содержится приблизительно 18%. Далѣе Шульце допускаетъ возможность существованія промежуточныхъ веществъ между гемицеллюзой и целлюлезой, которыя растворимы въ кислотахъ въ различныхъ количествахъ.

Hoffmeister¹⁾, изучая дѣйствіе различныхъ реактивовъ на клетчатку и обрабатывая послѣднюю смѣсью Шульца, получилъ вещество вполне растворимое въ NaOH, которое онъ называлъ Holzgummi, и которое по Prael'ю²⁾ есть самостоятельная составная часть клеточной стѣнки, такъ какъ при кипяченіи въ разведенной стѣрной кислотѣ даетъ ксилозу, между тѣмъ какъ целлюлеза даетъ при гидролизѣ виноградный сахаръ.

Въ виду ея болѣе легкой растворимости надо полагать, что Holzgummi при ростѣ зародыша растенія, какъ и при питаніи животныхъ играетъ болѣе важную роль, нежели целлюлеза.

В. Tollens³⁾ говоритъ, что въ одеревенѣвшихъ клеткахъ надо принять три вещества, которыя болѣе или менѣе связаны между собою, а) целлюлезу, б) Holzgummi или пентозанъ т. е. то вещество, которое при гидролизѣ даетъ пентозы, а въ особенности ксилозу, в) вещества, дающія лигниновую реакцію, должно быть принадлежащія къ ароматической группѣ. Вещества б и в часто смѣшиваются и вмѣстѣ называютъ лигниномъ.

Шорре Seyler и Lange⁴⁾ думаютъ, что древесина есть эфиробразное соединеніе целлюлезы съ лигниновыми кислотами, которое отъ медленнаго присоединенія воды разлагается.

Въ томъ, что въ древесинѣ существуютъ вещества ароматическаго ряда, уже убѣдились Cross, Veeman и Beadle⁵⁾, которые, обрабатывая древесину Cl и Br получили вещества

1) Landw. V. St. Bd. 39 pg. 461.

2) Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 16 pg. 388.

3) loco cit.

4) loco cit.

5) Ber. d. d. Chem. Ges. 26 pg. 2520.

Maurogallol ($C^{18}H^{10}Cl^{11}O^{10}$) и Leucogallol ($C^{18}H^{10}Br^{12}O^{14}$), полученные раньше из пирогаллола. Cross и Bevan под именем лигноцеллюлозы считают соединение целлюлозы с „Holzgummi“ и ароматическими веществами и думают, что в одревесневших волокнах находится вещество, содержащее больше кислорода нежели клетчатка, и называемое ими оксидцеллюлозой. Это вещество даже при доказанном отсутствии пентозанов при перегонке с HCl давало фурфурол. Они показали, что количество полученного фурфуrolа прямо пропорционально тому избытку кислорода, которое имеется в молекуле сверх кислорода, вычисленного для формулы $C_6H_{10}O_5$. Они дали этому веществу формулу $C_6H_{12}O_9$, в которой находится: $C_6H_6O_3$, названная ими „Keto R Hexengruppe“, $C_{11}H_{10}O_4$ часть, дающая фурфурол, 2 (CH_3O) —2 группы оксиметила.

Клетчатку они получали посредством энергичного щелочного гидролиза, действием хлорной извести и водным раствором фтороводородной кислоты. Элементарные анализы дали следующие результаты:

	Клетчатка из соломы.			Клетчатка из <i>Stipa tenacissima</i> .		
C	42,4	41,8	41,0			
H	5,8	5,4	5,8			

До перегонки с соляной кислотой, клетчатка обрабатывалась серной кислотой уд. веса 1,5, которая была насыщена газообразным хлористым водородом. Из клетчатки соломы они получили 12,5% фурфуrolа, из клетчатки же от *Stipa tenacissima* 12,2%.

На основании этих результатов они это вещество назвали оксидцеллюлозой и полагали, что оно в растительном царстве часто составляет часть клеточной стѣнки. Основываясь на своих собственных наблюдениях и на исследованиях (G. Witz'a¹⁾, изложенных ниже, мы кажется, что эта оксидцеллюлоза образовалась от действия окисляющих реагентов при добывании клетчатки; равным образом я

1) Dingl. pol. Journal 250 271.

не думаю, чтобы эти изслѣдованія могли доказать присутствіе такихъ количествъ оксидцеллюлозы въ растеніяхъ.

Gilson ¹⁾ присваиваетъ названіе целлюлозы только тому углеводу, который трудно растворимъ въ разведенныхъ кислотахъ и щелочахъ, и даетъ только декстрозу. Онъ раздѣляетъ вещества, дающія маннозу и декстрозу, выдѣляя ихъ изъ растворовъ въ Швейцеровомъ реактивѣ углекислотой на двѣ части. Настоящая целлюлоза осаждалась, маннозу-же дающее вещество оставалось въ растворѣ и получалось изъ остатка послѣ выпариванія, разведенной соляной кислотой. Лигниновыя вещества даютъ въ отличіе отъ настоящей целлюлозы по Benedikt'y ²⁾ и Van Berger'у при перегонкѣ съ іодистымъ водородомъ значительное количество іодистаго метила, а слѣдовательно іодистый метиль будетъ давать и древесина. Количество іодистаго метила, полученнаго изъ 1000 частей древесины называется метиловымъ числомъ. Schulze напелелъ, что 41—54% древесины состоитъ изъ лигнина и опредѣляетъ приблизительно его формулу $C_{18}H_{24}O_{10}$.

S. Wiesner ³⁾ доказалъ, что пожелтѣніе бумаги происходитъ отъ дѣйствія свѣта на лигнинъ, содержащійся въ бумагѣ. Для открытія присутствія въ бумагѣ только механически размельченной древесины употребляется лигниновая реакція, а именно: флороглюцинъ и соляная кислота, которые съ древесиной, полученной по сульфитному и натровому способу, даютъ едва замѣтную реакцію.

Tollens въ своемъ новѣйшемъ учебникѣ говоритъ, что вещества, дающія лигниновую реакцію и принадлежащія къ ароматической группѣ, пока еще не изолированы. Только недавно удалось Fr. Сзарес'у ⁴⁾ получить изъ древесины альдегидообразное тѣло, которое онъ причисляетъ къ валлиг-

1) цит. по Tollens'у.

2) Monatschr. für Chem. II Pg. 260 u. Chem. Zeitschr. 1891 S. 224.

3) Dingl. pol. Journal 261 u. 386.

4) Ueber die sogenannte Ligninreactionen d. Holzes. Hoppe Seylers Zeitschr. f. physiol. Chem. 1899, Bd. 27. S. 141.

шимъ, послѣ целлюлозы и пентозановъ, составнымъ частямъ древесина, и которое даетъ все лигниновые реакціи. Онъ получилъ его, вываривая раздробленную древесину съ небольшимъ количествомъ воды и хлористымъ оловомъ и выщелачиваніемъ этого экстракта бензоломъ. При вывариваніи бензолатъ вакуумъ, выдѣлились кристаллы, которые онъ принималъ за оловянное соединеніе органической кислоты. Послѣ фильтраціи, онъ разбавлялъ пріятно пахнущую жидкость равнымъ количествомъ лигрина для отдѣленія остатка оловянныхъ соединений. Для очищенія послѣдняго онъ приготовляетъ соединеніе его съ NaHSO_3 кислымъ сульфитнымъ натріемъ и по разложеніи воднаго раствора, искомое вещество извлекалось эфиромъ, изъ котораго оно выдѣлялось въ видѣ желто-бураго кристаллическаго порошка. Сзаресъ предложилъ для этого вещества названіе хадромаль. С. Gross и E. Bevan и C. Schmidt¹⁾ писали при своихъ работахъ надъ строеніемъ целлюлозы въ элакахъ, что послѣдняя можетъ быть разложена на двѣ составныя части, на фурфуроль дающую и нормальную целлюлозу.

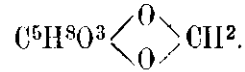
Дѣйствуя на клѣтчатку (Rohlfaser) на холоду сѣрпой кислотой состава $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ до $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, они получали распаденіе клѣтчатки на фурфуроль дающую часть, которая по прибавленіи воды остается въ растворѣ и на нормальную клѣтчатку, которая при разбавленіи выдѣляется.

Второй рядъ распаденія наступаетъ при нагреваніи съ одной до двухъ процентной сѣрпой кислотой подъ давленіемъ 1—9 атмосферъ. При нагреваніи въ продолженіи 15 минутъ при 3-хъ атмосферахъ получается фурфурондъ или его растворимые продукты распада въ опредѣлимыхъ количествахъ.

Исслѣдованія состава растворимыхъ продуктовъ послѣдняго и способность ихъ возстановлять феллинговъ растворъ, количество добытаго фурфурола, количество, составъ и свойства озаоновъ ихъ равно какъ и исслѣдованіе продуктовъ

1) Berichte d. d. Chem. Ges. 1896 pg. 1457.

окисления, приводятъ ихъ къ заключенію, что это есть пентозо-мощоформаль, слѣдующей формулы:



Это соединеніе имѣетъ составъ нормальной целлюлозы и происходитъ, можетъ быть, изъ послѣдней перестановкой кислорода внутри молекулы: при чемъ формальдегидъ не отщепляется, а остается въ соединеніи съ образовавшимся пентозаномъ.

Cross, Bevan и Beadle¹⁾ предлагаютъ для фурфуролъ — дающихъ веществъ растеній названія Furfurose и Furfurosan и отвергаютъ названіе пентозы и пентозанъ, основываясь на томъ, что полученіе фурфурола при перегонкѣ растительныхъ веществъ съ соляной кислотой обуславливается не только присутствіемъ арабинозы и другихъ пентозъ, но также присутствіемъ оксидцеллюлозы и другихъ продуктовъ окисленія.

Наконецъ, еще въ клетчаткѣ остаются, какъ было многими доказано, различныя количества не растворимыхъ блѣкочныхъ веществъ, такъ называемыхъ нуклеиновъ и золу дающія минеральныя соединенія.

Изъ этого мы видимъ что въ клетчаткѣ (Rohfaser) встрѣчаются чрезвычайно различныя вещества и что то, что прежде называлось целлюлозой и подъ этимъ терминомъ количественно опредѣлялось у различныхъ растеній и частей растеній, не есть одно и то же вещество. Оно состоитъ изъ нѣсколькихъ различныхъ и, къ сожалѣнію, еще не вполне извѣстныхъ соединеній; изъ этихъ соединеній подробнѣе остановимся на чистой целлюлезѣ, пентозанахъ и нуклеинахъ.

Целлюлёза. Для полученія ея обрабатываютъ нѣжныя части растеній, какъ вата, льняныя волокна водою, спиртомъ, разведенными кислотами и щелочами и разведенной фтористо-

1) Chem. News. v. 2. Dec. 1894.

водородной кислотой, или берутъ материалы, которые уже претерпѣли подобную обработку при ихъ приготовленіи, напр. льняныя хлопья или фильтровальную бумагу, которая однако полезно еще обработать двуэфринетымъ кальціемъ $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$. Чтобы изъ болѣе твердыхъ и печистыхъ частей растеній добыть целлюлозу, слѣдуетъ употребить крѣпкіе растворители. Для полученія изъ древесины бѣлой целлюлозы, бѣдой содержащимъ лигнина, пригодной для приготовленія бумаги, въ последнее время съ большимъ успѣхомъ примѣняется нагреваніе съ растворомъ двуэфринетаго кальція въ большихъ закрытыхъ котлахъ.

Совершенно чистая клѣтчатка получается осажденіемъ ея кислотой, спиртомъ или водою изъ Швейцера реактива. Также можно получить ее обратно изъ гремучей ваты. Полученная изъ древесины целлюлоза никогда не бываетъ совершенно чистой. Mitscherlich¹⁾ дѣйствуетъ на древесину крѣпкимъ эфринетымъ кальціемъ при повышенной температурѣ и достигаетъ растворенія примѣсей целлюлозы, вследствие чего послѣдняя легко можетъ быть промыта и обработана.

По Lifschütz'у²⁾ смѣсь эфринной кислоты, HNO_3 и H_2O , (32% H_2SO_4 , 20% HNO_3 и 48% H_2O) выдѣляетъ чистую клѣтчатку. Нагревая же одну часть древесины въ кусочкахъ съ 10-ю до 15-ти частями этой смѣси въ продолженіи 16 часовъ до 40—50° и вымывая въ теплотѣ водою и разведеннымъ растворомъ соды, получаютъ бѣлую волокнистую массу почти чистой целлюлозы.

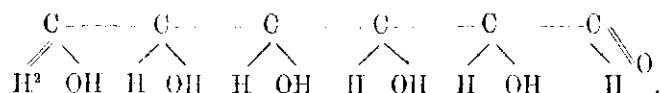
Растительныя волокна отличаются отъ животныхъ волоконъ нерастворимостью въ КОН, въ смѣси хлористаго цинка и соляной кислоты, а также по отношенію ихъ къ пикриновой кислотѣ и раствору фуксина.

При кипяченіи смѣси растительныхъ и животныхъ волоконъ въ 8 процентномъ КОН шерсть и шелкъ легко раство-

1) Jahresber. d. Chemie 1879 p. 1150.

2) Ber. d. d. ch. Ges. 24, p. 1186.

ной схемѣ изображены только нѣсколько членовъ цѣпи; по всемъ фронтамъ ихъ значительно больше; сколько бы ихъ ни было, во всякомъ случаѣ еще слѣдуетъ соединить оба конца цѣпи α и β , какъ у x съ потерей одной молекулы воды. Такимъ образомъ при четырехъ членахъ цѣпи получается: $C^{24}H^{40}O^{20}$, при 20-ти $C^{120}H^{200}O^{100}$. Двойная связь кислорода объяснила бы крѣпость молекулы целлюлозы. При гидролизѣ связи постепенно разрываются, пока получится декстроза:



Клѣтчатка представляетъ бѣлое, просвѣчивающее вещество; не имѣетъ ни вкуса, ни запаха. Прежде думали, что целлюлоза противостоитъ дѣйствию слабыхъ растворителей, но это не абсолютно точно. По Тапсу¹⁾ вода при 100° мало дѣйствуетъ на нее, но при повышеніи температуры выше 100° С дѣйствуетъ уже болѣе; такъ, напр., при 10 атмосферахъ давленія растворяется 13 процентовъ и растворъ возстановляетъ окисъ мѣди. Разведенныя кислоты при кипяченіи дѣйствуютъ болѣе или менѣе на различные сорта клѣтчатки и даже вата и фильтровальная бумага, смотря по продолжительности дѣйствія теряютъ отъ 6—11 и даже болѣе процентовъ. Наставаніе съ NaOH растворяетъ болѣе или менѣе целлюлозу, особенно если она предварительно была обработана реактивомъ Schülze, или если она въ мелкомъ видѣ была выдѣлена изъ Швейцерово реактива. Быть можетъ, во всехъ этихъ случаяхъ мы имѣемъ дѣло съ гидроцеллюлезой Gigard'a. По Тапсу²⁾ NaOH подъ большимъ давленіемъ растворяетъ большія количества целлюлозы; такъ напр., 8% NaOH подъ давленіемъ 5 атмосферъ растворилъ 50% целлюлозы, а 14% — даже 75%. Въ крѣпкой уксусной кислотѣ целлюлоза совсѣмъ не растворима. Крѣпкіе щелочные растворы при

1) Dingl. pol. Journal 273. pg. 276.

2) Chem. Centralbl. 1890. 2. pg. 187.

болѣе высокихъ температурахъ разрушаютъ целлюлозу совѣсьмъ съ образованіемъ щавелевой и другихъ кислотъ. Бромъ и гипобромидъ съ целлюлозой даютъ незначительное количество бромистаго углерода. Марганцово-каліевая соль дѣйствуетъ на целлюлозу окислительно. Въ корнѣхъ зародыша проростающаго ячменя находится энзимъ ¹⁾, растворяющій целлюлозу; онъ же дѣйствуетъ въ желудкѣ жвачныхъ животныхъ и лошадей и, быть можетъ, хотя и въ незначительномъ количествѣ, у человека. Къ растворителямъ целлюлозы можно еще причислить растворъ хлористаго цинка въ крѣпкой соляной кислотѣ, также смѣсь 52 есм. H_2SO_4 , 25 есм. H_2O и 23 есм. HCl , и крѣпкую сѣрную кислоту въ чистомъ видѣ. *Wesham's* ²⁾ обрабатывалъ клетчатку въ теченіи продолжительнаго времени крѣпкой сѣрной кислотой при обыкновенной температурѣ и получил студенистую массу амилоидъ, называемую такъ потому, что она окрашивается іодомъ въ синий цвѣтъ. Эта масса медленно растворяется въ водѣ и растворъ ея отклоняетъ плоскость поляризаціи вправо, хотя слабѣе, чѣмъ декстринъ; наконецъ, при кипяченіи такихъ разведенныхъ растворовъ получался сахаръ, способный къ броженію.

Опуская непроклеенную бумагу въ сѣрную кислоту, разбавленную равнымъ объемомъ воды на нѣсколько минутъ, а затѣмъ промывъ ее амміачнымъ растворомъ и водой, получаютъ растительный пергаментъ, вслѣдствіе поверхностнаго превращенія клетчатки въ амилоидъ, склеивающій отдѣльныя волокна клетчатки. При дѣйствіи на клетчатку 54% сѣрной кислоты по *Gigard'y* ³⁾ въ присутствіи влаги получается гидроцеллюлоза $C_{12}H_{22}O_{11}$. Равнымъ образомъ на нее дѣйствуютъ газообразные хлористый, бромистый и іодистый водороды и даже вода при давленіи 20 атмосферъ. Гидроцеллюлоза-хрупкая, легко растирающаяся масса, которая отъ іода и соляной кис-

1) Brown и Morris. Journ. Chem. Soc. 57 p. 503.

2) Ann. de chim. et phys. T 48. Sér. 2.

3) Ber. d. d. Chem. Gesellsch. 12. p. 2085.

лоты синфетъ и, которая легко переходитъ въ декстринь и декстрозу и очень легко растворима въ Швейцеровомъ реактивѣ. Врасонпот¹⁾ обрабатывая клетчатку при кипяченіи разведенной сѣрной кислотой, нашелъ, что при этомъ образуется декстринь и сахаръ. Самый лучший растворитель клетчатки есть реактивъ Швейцера, т. е. растворъ свѣжеосажденнаго гидрата окиси мѣди въ амміакѣ; сначала клетчатка въ немъ сильно разбухаетъ, а потомъ совершенно растворяется; изъ этого раствора она снова можетъ быть выдѣлена большимъ количествомъ воды, растворомъ сахара, камеди, хлористымъ натріемъ и углекислотою, въ видѣ бѣлаго, очень мелкаго порошка, имѣющаго по анализу Erdmann'a²⁾ составъ: С—44,13, Н—6,26 и О—49,61.

Gilson'y³⁾ удалось получить целлюлозу въ кристаллическомъ видѣ, а именно въ видѣ микроскопическихъ иголь, или сферокристалловъ, растворяя целлюлозу или тонкіе сѣрезы частей растений, предварительно очищенныхъ щелочами, въ реактивѣ Швейцера и давая медленно улетучиваться изъ реактива амміаку. Эти кристаллы, какъ кажется, не поляризуютъ лучи свѣта, но даютъ реакціи на целлюлозу и при гидролизѣ переходятъ въ декстрозу. Хлоръ дѣйствуетъ сперва обезцвѣчивающимъ образомъ, потомъ разрушаетъ ее. По König'y⁴⁾ и Wieler'y⁵⁾ целлюлоза не совсѣмъ противостоятъ даже дѣйствию хлорной воды, такъ напр., при одномъ опытѣ растворилось 16% целлюлозы; разведенная хлорная вода растворяла еще меньше.

При сохраненіи въ сухомъ видѣ она не измѣняется, въ сырости же — легко гниетъ, особенно при доступѣ воздуха. Гниеніе и броженіе целлюлозы обусловливается дѣятельностью

1) Цит. по Tollens'y (o. cit.).

2) Journ. f. praet. Chemie Bd. 76. p. 385.

3) Gilson. la Cellule IX, 2.

4) Landw. Vers. St. 16, pag. 415.

5) Ibidem 35 p. 356.

Bacill. amylobacter Van Tieghem'a ¹⁾. На брожение и гниение клетчатки съ выдѣленіемъ газовъ указываютъ также и изслѣдованіе Тарреінега ²⁾ и Попова ³⁾, производившихъ опыты съ искусственными болотами; при этомъ они нашли, что чѣмъ больше было клетчатки, тѣмъ больше выдѣлялось углекислоты и болотнаго газа. Тарреінегъ при этомъ наблюдалъ массу микроорганизмовъ. Онъ же ⁴⁾ нашелъ, что въ первомъ и во второмъ желудкахъ жвачныхъ животныхъ клетчатка разлагается подъ вліяніемъ пшеницетовъ на CO_2 и CH_4 и органическія кислоты и что процессы продолжаются въ толстой кишкѣ.

Зажженная на воздухѣ клетчатка горитъ свѣтлымъ пламенемъ, превращаясь въ воду и углекислоту; при нагреваніи она не плавится, но бурлетъ, разлагается и даетъ различные продукты перегонки, какъ то: метиловый спиртъ, уксусную кислоту, алиловый спиртъ, фурфуроль, фенолы. (Древесный уксусъ и деготь.) При нагреваніи частей растений съ водою на $75\text{--}100^\circ$ въ продолженіи одного — двухъ мѣтъ, онѣ превращаются въ массу, похожую на бурый уголь. Если же находится при этомъ сѣрниокислое желѣзо, то масса схожа съ каменнымъ углемъ ⁵⁾.

Съ водою въ стеклянной трубкѣ ⁶⁾ при 200° градусахъ целлюлеза даетъ угольную кислоту, гуминовыя вещества и пиро-катехинъ. Послѣ Норре Сейлеръ ⁷⁾ доказалъ, что ароматическія соединенія образовались отъ дѣйствія растворившихся изъ стекла щелочей на целлюлезу; при нагреваніи съ водою въ платиновой трубкѣ до 200° градусовъ ароматическихкихъ соединеній не было получено.

1) Bull. de la Soc. bot.; seance de 23 Mars 1877. Comp. rend. T. 88 p. 205—210.

2) Tappeiner B. 16. 1734.

3) Zeitschr. f. Biol. 1884. 101.

4) Zeitsch. f. Biol. 1884. 101.

5) Journ. f. pract. Chemie Bd. 12. pag. 56. (Göppert).

6) Hoppe Seyler 4. pag. 16.

7) Zeitsch. f. physiol. Chemie 13 p. 66.

Соединения целлюлозы. Изъ соединений целлюлозы самыя важныя --- эфиры азотной кислоты. Смотря по концентрации и температурѣ азотной кислоты или смѣси съ серной, она при дѣйствіи на клетчатку даетъ разные продукты: целлюлоздинитратъ $C^{12}H^{18}O^8(NO_2)^2$, соединеніе бѣднѣйшее азотомъ, растворимое въ спиртѣ, уксусномъ эфирѣ и т. д., тринитратъ $C^{12}H^{17}O^7(NO_2)^3$ и тетранитратъ целлюлозы $C^{12}H^{16}O^6(NO_2)^4$ ---главныя составныя части коллоксилина. Эти, какъ и другія нитраты целлюлозы, имѣютъ тотъ же видъ, какъ обыкновенная вата. При раствореніи три- и тетранитрата въ смѣси эфира и спирта получается коллодумъ, который при испареніи послѣднихъ оставляетъ сплошную пленку. Коллодій въ хирургіи служитъ для покрытія маленькихъ ранъ и въ фотографіи, какъ прозрачная пленка для негативовъ. Пента и гексанитраты $C^{12}H^{15}O^5(NO_2)^5$ и $C^{12}H^{14}O^4(NO_2)^6$ даютъ обыкновенную гремучую вату; газы, образующіеся при взрывѣ этой ваты составляютъ 480---755 объемовъ послѣдней. При смазываніи нитратовъ целлюлозы уксуснымъ эфиромъ, получается пластичная масса, которая, будучи выкатана въ ленты и разрезана въ кубики, даетъ бездымный порохъ. При раствореніи не слишкомъ высоко нитрированной целлюлозы въ нитроглицеринъ получаютъ взрывчатую желатину.

Растворенная въ смѣси спирта и эфира целлюлоза представляетъ основаніе целлюлоида; она обрабатывается камфорой, спиртомъ и иногда еще глиной, хлористымъ цинкомъ и хлористымъ оловомъ въ пластичную массу, при сушеніи затвердѣвающую и изъ которой приготовляются различныя вещества переработкой и прессованіемъ при 80° . Растворъ нитратовъ целлюлозы употребляется также для полученія искусственнаго шелка. Веѣмъ нитратамъ целлюлозы общи слѣдующія свойства: 1) онѣ отдаютъ щелочамъ различныя количества азотной кислоты; 2) обработкой крѣпкой серной кислотой уже на холоду изъ нихъ вытѣсняется почти вся азотная кислота; 3) при кипяченіи съ желѣзнымъ купоросомъ и соляной кислотой выдѣляется весь азотъ въ видѣ окиси азота; 4) посредствомъ

сульфидрата калия (KHS) и уксуснокислой закиси железа, онъ переводится въ обыкновенную целлюлозу. По мнѣнію Носнігъ'a и Schubertъ'a ¹⁾ целлюлоза соединяется съ серной кислотой, образуя нестойкія целлюлозо-серныя кислоты; съ уксусной кислотой она соединяется въ тетра-ацетатъ, растворимый въ хлороформѣ и при высыханіи дающій красивыя сплошныя пленки. Дѣйствіемъ на тетра-ацетатъ спиртомъ и натровой щелочью получается обратно целлюлоза.

Целлюлоза пентаацетатъ ($C_6H_5(C_2H_3COO)^5$) получается введеніемъ ваты въ кипящій ангидридъ уксусной кислоты, къ которому было прибавлено небольшое количество хлористаго цинка и подогреваніемъ въ теченіи 16 часовъ, послѣ чего ацетатъ осаждается водой, онъ растворимъ въ уксусной кислотѣ, кипящемъ пшробеизомѣ и въ крѣпкихъ минеральныхъ кислотахъ.

Кромѣ этихъ еще существуютъ соединенія целлюлозы съ кислотами бензойной и масляной. Gladston ²⁾ получилъ также соединенія со щелочами, напр., $2C_6H^{10}O^5-NaOH$, $2C_6H^{10}O^5-KOH$, но эти соединенія не представляютъ интереса.

Оксицеллюлоза. Уже давно Berthelot ³⁾ замечалъ, что бумажная матерія при бѣленіи хлориновой известью становится ломкой.

G. Witz ³⁾ опубликовалъ свои подробныя изслѣдованія о нѣкоторыхъ измѣненіяхъ хлопчатой бумаги при бѣленіи. Онъ наблюдалъ иногда массу маленькихъ дырочекъ въ бѣленной матеріи и замечалъ, что эти дырочки произошли отъ обработки ткани бѣлизной известью $Ca(OCl)^2$, такъ какъ механическія причины были исключены. Окрасиваніемъ анилинъ-фіолетомъ онъ убѣдился, что подъ вліяніемъ окисляющаго дѣйствія хлориновой извести, клетчатка перешла въ соединеніе, способное принимать анилиновыя краски безъ

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 18. p. 614 и 19 p. 748.

2) Jahresber. d. Chemie 1852 p. 823.

3) Dingl. pol. Journal. 250 271.

примѣненія протравы. Огнь выяснилъ, что причина этого явленія находится въ атмосферной угольной кислотѣ, которая освобождаетъ хлорноватистую кислоту, а эта послѣдняя распавшаяся, отдаетъ кислородъ съ образованіемъ соляной кислоты и оксидцеллюлозы; огнь показываетъ далѣе, что озономъ, хлорноватой (HClO_3) кислотой и хромовыми солями вызываются тѣже самыя явленія. Эта оксидцеллюлоза мало или едва растворима въ разведенныхъ щелочахъ. Составъ ея приблизительно формулы $\text{C}^{24}\text{H}^{40}\text{O}^{21}$. (Gross и Vejan¹⁾) получили изъ ваты дѣйствиельно 6% азотной кислотой около 30 процентовъ вещества, походящаго на описанную выше оксидцеллюлозу, но отличающагося отъ нея только растворимостью въ разведенной калийной щелочи и амміакѣ. Въ сухомъ видѣ она окрашивается іодомъ въ фіолетовый цвѣтъ. При гидролизѣ она переходитъ въ глюкозу, которая по отношенію къ поляризованному лучу и по способности образовывать осазонъ, есть почти чистый виноградный сахаръ.

Оксидцеллюлоза реакціи на пентозы (съ флороглюциномъ и соляной кислотой) не даетъ, но при перегонкѣ съ соляной кислотой образуетъ фурфуролъ.

Тунцины или животная клетчатка, находящаяся въ кишкахъ животныхъ (Ascidii, Tunicati, быть можетъ также у пауковъ, стрекозъ и пчелъ) по мнѣнію большинства авторовъ одинакова съ растительной.

Пентозаны. Пентозаны имѣютъ формулу $(\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^4)^n$ и относятся къ пентозамъ-углеводамъ съ 5 атомами углерода въ частицѣ ($\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^5$), какъ крахмаль къ глюкозамъ т. е., какъ амидриды къ гидратамъ и при гидролизѣ переходятъ въ пентозы. Послѣдніе при нагреваніи съ HCl или H_2SO_4 даютъ фурфуролъ: $\text{C}^5\text{H}^{10}\text{O}^5 = \text{C}^5\text{H}^4\text{O}^2 + 3\text{H}_2\text{O}$, между тѣмъ какъ гексозы даютъ левулиновую кислоту. По предложенію Flint'a, Mann'a и Tollens'a этой реакціей пользуются для количественнаго опредѣленія пентозановъ и пентозъ, какъ будетъ указано въ

¹⁾ Chem. Nen., 46 p. 240 и 63 p. 210.

своемъ мѣстѣ. Для качественной реакціи пользуются свойствами пентозановъ и пентозъ при нагреваніи съ флороглицинномъ давать вишнево-красную и съ ординомъ (Orcin) синефіолетовую окраску. Относительно распространенія пентозановъ въ растительномъ царствѣ Calmôt¹⁾ произвелъ многочисленныя изслѣдованія, при которыхъ онъ княтилъ различныя части растений съ соляной кислотой и получаемыя небольшія количества фурфурола опредѣлялъ колориметрически. Онъ пишетъ, что чѣмъ старше органы растений, тѣмъ больше въ нихъ пентозановъ. Работы надъ кормовыми и пищевыми веществами, сдѣланныя Tollens'омъ и его сотрудниками²⁾ Krüger'омъ, Weeber'омъ, Allen'омъ, Calmôt'омъ, Flint'омъ и Mann'омъ по способу изобрѣтенному ими же, далѣе изслѣдованія W. E. Stone³⁾ и W. J. Jones, Stiff'a⁴⁾ и Coupleg'a⁵⁾, который измѣнилъ способъ Tollens'a, а именно вмѣсто осажденія фурфурола гидразиномъ употребляетъ болѣе удобный флороглицинъ, какъ и Dr. König⁶⁾. Dr. Fr. Düring⁷⁾. Tollens и Glaubitz⁷⁾ доказали, что вмѣстѣ съ различными гексозами въ клеточной стѣнкѣ находятся пентозаны въ видѣ гемцеллюлозы Schulze. Кажется, что пентозаны во всѣхъ частяхъ растений сопутствуютъ гексозамъ, такъ какъ изъ 5 гр. чистаго продажнаго крахмала можно по König'у⁸⁾ получить перегонкой съ соляной кислотой въсомыя количества фурфурола. Картофельный крахмалъ давалъ 1,25 %, кукурузный 2,04 %. Въ другихъ частяхъ

1) Amer. chem. Journ. 15. p., 21—217 и 16. p., 218—229.

2) Landw. Vers. St. 1893, Bd. 42 p. 381 и 398.

Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie B. 44. H. 460 и Bd. 46 H. 480.

Zeitschr. f. ang. Chemie 1896 p. 194.

тамъ же 1896 p. 83.

3) Centrbl. f. Agriculturchemie 1893 p. 677.

4) Oestr.-Ung. Zeitschr. f. Zuckerind. 1895. II.

5) Chem. Zeitung. 1894 N. 51 p. 968.

6) Landw. Vers. Stat. Bd. 48 H. II.

7) Journ. f. Landw. 45. H. I.

8) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23 p. 98.

растении находятся пентозаны въ значительно большихъ количествахъ, а въ соломѣ доходятъ до 29 %.

Для иллюстраціи мы приводимъ нижеслѣдующую таблицу, гдѣ показано содержаніе пентозановъ въ разныхъ матеріалахъ и продуктахъ ¹⁾:

Матеріалъ:	Пентозаны:	Матеріалъ:	Пентозаны:
Горохъ	4,35 ⁰ / ₀	Ячмень	7,97 ⁰ / ₀
Рожь	10,54 „	Пшеница	8,75 „
Гороховая солома	11,92 „	Кукуруза	5,83 „
Травяное сѣно . .	16,95 „	Зародыши солода .	15,76 „
Ржаная солома . .	29,09 „	Геттингерское тем-	
Клеверъ	16,06 „	ное пиво	5,3 „
Калѣ овецъ	20,21 „	Сушеные, вымытые	
Бобы	5,53 „	отрѣзки свекловицы	27,51 „
Овесь	13,66 „	Пшеничная отруби	7,9 „
Цвѣтушій горохъ	11,78 „	Дробина	29,43 „

E. Schultze нашелъ, въ полученной по способу Fr. Schultze клетчаткѣ (смотри стр. 37) еще слѣдующее количество пентозановъ:

Изъ гороховой шелухи	14,33 ⁰ / ₀
„ ржаной соломы . .	6,53 „
„ красного клевера .	7,05 „
„ елового дерева . .	4,03 „
„ травяного сѣна . .	7,05 „

Düring нашелъ въ клетчаткѣ, полученной по способу Schulze:

Изъ лугового сѣна . .	21,44 ⁰ / ₀
„ ржаной соломы . .	27,04 „
„ клевера	14,35 „
въ калѣ овецъ	21,45 „

Онъ же нашелъ въ целлюлозѣ, полученной по способу Hennenberg'a:

¹⁾ Цифры взяты у König'a, Tollens'a, Glaubitz'a и Düring'a.

Изъ лугового сѣна . . .	19,86%
„ ржаной соломы . . .	22,65 „
„ клевера	15,26 „
въ калѣ овецъ	17,55 „
и въ клетчаткѣ, полученной по способу Gabriel'я:	
Изъ лугового сѣна . . .	30,57%
„ ржаной соломы . . .	33,42 „
„ клевера	17,4 „
въ калѣ овецъ	29,67 „

При кипяченіи въ панцирномъ котлѣ часть пентозановъ растворяется, какъ видно изъ слѣдующей таблицы¹⁾:

	Рожь.	Горохъ.	Ржаная солома.	Гороховая солома.
Общее количество пентозановъ	8,9	3,62	18,07	10,27
Раствор. въ 3 ч. при 3-хъ атм.	4,01	1,62	6,68	5,68
„ „ 4 „ „ 4-хъ „	6,42	2,62	11,54	7,58
„ „ 6 „ „ 6-ти „	7,8	2,94	15,71	8,3

Такъ какъ цифры содержанія пентозановъ въ клетчаткѣ, полученной по способу Penneberg'a, значительно отличаются отъ цифръ Düring'a, мы приводимъ ихъ въ слѣдующей таблицѣ:

	Рожь.	Горохъ.	Ржаная солома.	Гороховая солома.
Вода	14,87	14,09	11,94	10,52
Общее количество пентозановъ	8,96	3,62	18,07	10,27
Растворяются въ 1,25% H ₂ SO ₄	7,58	1,4	6,32	4,4
„ „ 1,25 KOH. . .	—	0,81	5,47	1,57
Оставш. въ клетч. пентозаны	1,38	1,41	6,28	4,3

1) Landw. Vers. St. 48, H. II, 96.

Изъ приведенныхъ данныхъ видно, что при дѣйствіи разведенныхъ кислотъ и щелочей и другихъ болѣе крѣпкихъ или слабыхъ растворителей, даже воды, при высокой температурѣ, часть пентозановъ растворяется, значительная же часть ихъ остается не растворенной при клетчаткѣ. По этой причинѣ при современныхъ способахъ изслѣдованія пищевыхъ матеріаловъ, мы имѣемъ часть пентозановъ въ «безъазотистыхъ экстрактивныхъ веществахъ»¹⁾, а другую часть при клетчаткѣ (за исключеніемъ клетчатки, полученной по способу Кёнигъа). Есть и другія вещества, дающія при перегонкѣ съ соляной кислотой фурфуролъ, напр. по Tollens'у и Krüger'у¹⁾ продукты окисленія глюкозы — глюкозны $C^6H^{10}O^6$, глюконовая кислота $C^6H^{12}O^7$, глюкононовая кислота $C^6H^{10}O^7$ и ея ангидридъ $C^6H^8O^6$. Крахмалъ, обработанный по Cross'у и Bevan'у хромовой смѣсью, по Tollens'у и Krüger'у марганцовокислымъ калиемъ, образуетъ также продукты окисленія, которые при перегонкѣ съ соляной кислотой даютъ фурфуролъ. Равнымъ образомъ относятся и сахара. Исслѣдованія E. Fischer'a²⁾, которыя много способствовали разъясненію строенія и свойствъ углеводовъ, доказываютъ, что только тѣ изъ углеводовъ способны къ броженію, у которыхъ число углеродныхъ атомовъ въ молекулѣ дѣлится на три и что отдѣльныя гексозы, смотря по ихъ строенію, неодинаково относятся къ разнымъ сортамъ дрожжей. E. Fischer предпологаетъ, что геометрическое строеніе частицъ бѣлковыхъ веществъ дрожжей, обуславливающихъ броженіе въ сущности сходно со строеніемъ натуральныхъ гексозъ; далѣе, онъ полагаетъ, что дрожжевыя клетки со своимъ ассиметрическимъ дѣйствующимъ веществомъ (энзимомъ) могутъ дѣйствовать только на тѣ сорта сахаристыхъ веществъ, строеніе которыхъ не слишкомъ отличается отъ

1) Zeitsch. f. angew. Chemie 1896. p. 33.

2) Ber. d. d. Chem. Ges. 27. p. 3199.

строения декстрозы. Поэтому вероятно, что пентозаны имѣютъ иное питательное значеніе чѣмъ гексозы.

Молекулярная теплота сгорания пентозановъ по Weiske¹⁾ и по Langbein'у²⁾ 561,9 калорій, между тѣмъ какъ сахара 673,7. W. Ebstein³⁾ отрицаетъ питательное значеніе пентозановъ на основаніи опытовъ произведенныхъ надъ человекомъ, причемъ онъ нашелъ что арабиноза и ксилоза, принятыя человекомъ по 25,0 граммъ въ неизмѣненномъ видѣ появлялись въ мочѣ; но Stenmet⁴⁾ нашелъ, что у кроликовъ усваивается $\frac{4}{5}$ принятыхъ пентозановъ; это же было подтверждено и Salkowsky'имъ⁵⁾, причемъ было замѣчено, что пентозаны увеличивали содержаніе въ организмѣ гликогена. Образуется ли гликогенъ изъ нихъ, или они только способствуютъ образованію его изъ декстрозы, сохраняя послѣднюю отъ распада, осталось еще невыясненнымъ. Наоборотъ I. Frenzel⁶⁾, производя подобные опыты, пришелъ къ тому заключенію, что въ организмѣ животныхъ гликогенъ ни прямо, ни косвенно не можетъ образоваться изъ пентозановъ. Онъ стрихниномъ разрушалъ у кроликовъ гликогенъ и затѣмъ кормилъ ихъ ксилозой; при такой постановкѣ опыта ему не удалось доказать образованія гликогена, вопреки W. Stone и W. Jones'у⁷⁾, которые нашли, что при кормленіи животныхъ пентозанами, усвоилось отъ 44 - 71 % послѣднихъ. Weiske⁸⁾, который проверялъ эти работы, установилъ что при кормленіи двухъ барановъ, усвоилось ими въ среднемъ 65,1 % пентозановъ, находящихся въ сѣнѣ и овѣ; равнымъ образомъ опыты, произведенные съ двумя кроликами дали прибли-

1) Hoppe Seyler's Ztsch. f. physiol. Chemie 20. p. 489.

2) Ztschr. f. Biologie Bd. 31. pg. 381.

3) Centralblatt f. med. Wiss. 1892. p. 577.

4) тамъ же 1892. Nr. 19

5) тамъ же 1893. p. 193.

6) Pflinger's Archiv 56.

7) Centrbl. f. Agriculturchem. 1893. p. 677.

8) Hoppe's Zeitschr. f. physiol. Chemie 20 p. 490.

тельно тот-же результат — 53,81 % пентозановъ оказались усвоенными.

„Хотя изъ этихъ опытовъ“, пишет Weiske, „можно съ увѣренностью заключить, что большая часть пентозановъ, находящихся въ кормѣ травяныхъ, усваивается организмомъ, но нельзя никакъ образомъ считать, что усвоенные пентозаны дѣйствительно обладаютъ питательными свойствами. Возможно, какъ это имѣетъ мѣсто при целлюлезѣ, что часть пентозановъ въ кинкахъ разлагается микро-организмами въ безполезные продукты.“

Особенный интересъ представляетъ, предполагаемое Goetze и Pfeiffer'омъ¹⁾, участие пентозановъ въ образованіи гишуровой кислоты у травяныхъ. Главной опорой этой теоріи служить большое содержаніе клетчатки въ кормѣ травяныхъ сравнительно съ пищей мисоядныхъ, почти свободной отъ клетчатки. Въ виду того, что при кормленіи чистой целлюлезой и пробковымъ веществомъ не образуется въ мочѣ гишуровой кислоты, Goetze и Pfeiffer полагаютъ, что они нашли въ полурастворимой части клеточной стѣнки главный источникъ образованія гишуровой кислоты. При ихъ опытахъ на баранахъ оказалось, что уже при прибавленіи къ корму 50,0 гр. вишневаго клея (48,79 % пентаглюкозы) и столько же чистой арабинозы, можно было замѣтить увеличеніе гишуровой кислоты въ мочѣ. Tollens и Glaubitz полагаютъ, что значеніе переваренныхъ пентозановъ и гексозановъ (какъ и переваренной целлюлезы) для питанія жвачныхъ животныхъ почти одинаково, такъ какъ они въ организмѣ подвергаются почти окончательному распаду и окисленію въ CO_2 и H_2O . Такимъ образомъ, по мнѣнію Tollens'a и Glaubitz'a, переваренная целлюлеза имѣетъ то же значеніе, что и крахмалъ, причемъ они говорятъ, что если въ желудкѣ животныхъ находятся ферменты, вызывающіе метановое броженіе, то ихъ дѣйствіе должно распространиться и на крахмалъ.

1) Landw. V. St. Bd. 47. N. I. p. 84.

растворимый легче каѣткатки и можетъ вызвать значительную потерю крахмала; то же самое приложимо и къ пентозанамъ, такъ какъ они способны къ молочному и масляному броженію, при которыхъ образуется болотный газъ, хотя они не способны къ спиртовому броженію.

Изъ теоретически возможныхъ пентозъ наиболѣе извѣстны : кенлоза (древесный сахаръ), рибоза и двѣ арабинозы. Fischer и Bromberg¹⁾ добыли пятую пентозу изъ кенлозы и назвали ее люксовой. Наибольшій интересъ представляетъ арабиноза, получаемая кипяченіемъ арабійской вишневоѣ камеди, свежловичной рѣзки съ двухъ-процентной сѣрной кислотой и кенлоза, образующаяся при кипяченіи съ разведенными кислотами соломы, джута и древесноѣ камеди, которая получается мацерацией очищенной древесины въ 2—10 процентномъ КОН и послѣдовательнымъ осажденіемъ спиртомъ.

Пентозы даютъ соединенія съ уксусной бензойной и азотной кислотами.

W. Will²⁾ нитрировалъ, между прочимъ, и древесную камедь и нашелъ, что полученный продуктъ не растворимъ въ растворителяхъ другихъ нитратовъ, напр., въ ацетонѣ, уксусномъ эфирѣ и т. д. и поэтому можетъ послужить къ количественному отдѣленію ихъ. Какъ было упомянуто выше, наиболѣе употребительный способъ количественнаго опредѣленія пентозъ и пентозановъ въ настоящее время — превращеніе ихъ въ фурфуролъ кипяченіемъ съ крѣпкой соляной кислотой. Высшіе нитраты сахаристыхъ веществъ все болѣе или менѣе растворимы въ спиртѣ, нитраты же крахмала и целлюлозы въ ацетонѣ.

Нуклеины. Эти вещества получаютъ, какъ нерастворимый или мало растворимый остатокъ въ водѣ, спиртѣ и эфирѣ при перевариваніи нуклео-протеидовъ пепсиномъ съ соляной кислотой. Они богаты содержаніемъ фосфора — около

1) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1896, p. 581.

2) Ber. d. d. chem. Ges. 1898, p. 68.

5—6%. При кипячении съ KOH нуклеины распадаются въ нуклеиновыя кислоты и бѣлковыя вещества. Они даютъ бѣловую и млочную реакцію, имѣютъ большое сродство ко многимъ красящимъ, особенно щелочнымъ, веществамъ. При сжиганіи даютъ трудно сгораемый и кисло реагирующій уголь. При сплавленіи съ азотной кислотой и содой разрушаются и переходятъ въ щелочныя фосфаты. Точнаго способа количественнаго опредѣленія нуклеиновъ въ органахъ не имѣется. Н. Ritthausen¹⁾ въ своей работѣ („Ueber die Berechnung der Proteinstoffe in den Pflanzensamen aus dem gefundenen Gehalt an Stickstoff“) указываетъ, что обычный, для перечисленія азота на бѣлки, факторъ 6,25 (16% N) у растений, въ большинствѣ случаевъ высокъ, такъ какъ протеиновыя тѣла съмнѣ растений содержатъ болѣею частью болѣе 16% азота, мелуныя овощи 17,6% (факторъ 5,7), масляныя сѣмена въ среднемъ 18,2% (факторъ 5,5).

Исключеніе составляютъ: ячмень, кукуруза и гречиха, масляныя сѣмена, Raps и Brassica и нѣкоторыя другія вещества съ содержаніемъ 16,6% бѣлковыхъ веществъ, для которыхъ факторомъ должно быть число 6,0.

II.

Способы опредѣленія клѣтчатки.

1) Въ 1814 году Нитрѣгу Дауу¹⁾ первый далъ указанія относительно опредѣленія клѣтчатки въ растительныхъ

1) Landw. V. St. Bd. 47, N. V, p. 391.

1) При описаніи способовъ опредѣленія клѣтчатки, въ интересахъ точности, мы по возможности стараемся приводить собственные слова авторовъ способовъ или тѣхъ источниковъ, которыми мы пользовались. Elemente d. Agriculturchemie 1814, S. 116, цитирую по Леббину. Archiv f. Nug. Bd. XXVIII, N. 3 и по Бабанчикову „Сравнительная оцѣнка нѣкоторыхъ способовъ опредѣленія клѣтчатки“. Диссертация. С.-Петербургъ 1899.

пищевыхъ средствахъ. Онъ получалъ клетчатку обработкой растительныхъ веществъ кипящей водой и кипящимъ спиртомъ и полагалъ, что существуетъ столько сортовъ клетчатки, сколько сортовъ растений и даже частей растений.

2) Въ 1832 году Carl Sprengel¹⁾ обрабатываетъ размельченныя растительныя вещества послѣдовательно водой, эфиромъ, спиртомъ, разведенной соляной кислотой, разведеннымъ ѣдкимъ калиемъ, хлорной водой и наконецъ кипятитъ съ водой. Онъ полагаетъ, что такимъ образомъ получается чистая клетчатка.

Послѣ его, въ началѣ 50-хъ годовъ возникшія тогда опытная сельскохозяйственныя станціи, главнымъ образомъ, занялись этимъ дѣломъ.

3) Horsford²⁾ и Кроскер настаивали изслѣдуемое вещество продолжительное время съ разведенной соляной кислотой; по временамъ жидкость сливали и замѣняли соляную кислоту новой. Послѣ подобной же обработки разведеннымъ ѣдкимъ калиемъ въ теченіи двухъ мѣсяцевъ, остатокъ отфильтровывался, промывался и послѣ сушенія взвѣшивался.

4) Способъ Peligot³⁾ Для растворенія крахмала и бѣлковыхъ веществъ авторъ смѣшиваетъ 100 частей английской сѣрной кислоты съ 91,8 ч. воды (43% H_2SO_4) съ известнымъ количествомъ измельченнаго вещества и оставляетъ стоять эту смѣсь при обыкновенной температурѣ въ теченіи сутокъ, затѣмъ нагреваетъ на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока капля целой жидкости, взятая на часовое стекло не перестанетъ мутиться отъ прибавленія воды. Послѣ нагреванія жидкость разбавляютъ водой, фильтруютъ, промываютъ собранную массу на фильтрѣ горячей водой, слабымъ растворомъ ѣдкаго кали, опять промываютъ горячей водой, затѣмъ слабой уксусной кислотой и наконецъ спиртомъ и эфиромъ, высушиваютъ и взвѣшиваютъ.

1) Chemie für Forstmänner und Cameralisten. Göttingen 1832. Bd. II, S. 250.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie 1846, S. 166 u. 212.

3) Annales de chimie et de physique. T. 29, p. 3.

Способъ Peligot былъ проверенъ многими авторами. Oudemans¹⁾ нашелъ способъ Peligot не пригоднымъ, такъ какъ при немъ разрушается сама клетчатка и почти половина ея превращается въ сахаръ. Vibga²⁾ приходитъ къ тому же заключенію. По Vignbaum'у³⁾ и Сербинову⁴⁾ способъ Peligot даетъ въ 1,8—1,9 разъ меньше клетчатки, чѣмъ способъ Шульце.

5) Способъ Миллона⁵⁾ состоитъ въ слѣдующемъ: 20—25 гр. сухого вещества кипятятся въ 150 см. соляной кислоты (5%) въ теченіи 20 минутъ; послѣ кипяченія разбавляютъ водой и декантируютъ; это повторяется до исчезновенія кислой реакціи. Послѣ обработки кислотой кипятятъ въ теченіи 20 минутъ съ 140 см. 10% раствора ѣдкаго кали. Остатокъ, собранный на фильтрѣ промывается сначала подкисленной, затѣмъ чистой водой и наконецъ высушивается и взвѣшивается.

Balland⁶⁾ промываетъ остатокъ послѣ кипяченія съ кислотой не декантацией, а на фильтрѣ; послѣ промыванія остатокъ снова переноситъ въ колбу и обрабатываетъ щелочью, какъ сказано выше.

6) Thomas Way⁷⁾: нѣсколько разъ нагреваетъ вещество въ растворѣ ѣдкаго кали средней крѣпости, затѣмъ фильтруетъ, промываетъ остатокъ водой, спиртомъ, эфиромъ и послѣ высушиванія взвѣшиваетъ. Онъ полагаетъ, что при этой обработкѣ растворяется сахаръ, комедистыя вещества, крахмалъ и бѣлки. Изъ остатка необходимо вычестъ вѣсъ золы.

7) Способъ Moser'a⁸⁾: изслѣдуемое вещество обра-

1) Chem. Centralbl. 1858, p. 727.

2) Цитир. по Бабанчикову.

3) Тоже.

4) Сербиновъ. О перевариваніи клетчатки птицами. Харьковъ 1884.

5) Annales de chimie et de physique. 3 ser., 1849.

6) Цитир. по Бабанчикову.

7) Journal of the Royal Agricultural Society of England. XIV, S. 176—187; цитир. по Lebbin'у op. cit. 213.

8) Leitfaden zur agriculturchemischen Analyse. Wien 1865, p. 126. Weender Jahresbericht 1855, 56. Цитир. по Lebbin'у.

батывается слабым раствором фдкаго кали, а затѣмъ соляной кислотой при температурѣ близкой къ точкѣ кипѣнія. Остатокъ обрабатывается какъ обыкновенно.

8) Способъ Fr. Schulze¹⁾: измельченное сухое вещество обрабатывается въ смѣси азотной кислоты съ бертолетовой солью, причемъ количество смѣси берется въ такомъ размѣрѣ, чтобы на 1 часть вещества приходилось 12 частей смѣси. Обработка продолжается въ теченіи 14 дней при 15° С. Остатокъ блѣдаго цвѣта подлежитъ окончательной обработкѣ.

9) Способъ Fr. Schulze, видоизмѣненный Неппберг'омъ²⁾: вещество обрабатывается водой, спиртомъ и эфиромъ и высушивается; 1 часть этого высушеннаго вещества 12 частей азотной кислоты уд. в. 1,15 и 0,8 части бертолетовой соли оставляютъ стоять 14 дней при температурѣ не выше 15° С. Послѣ этого смѣсь разбавляютъ водой, фильтруютъ, осадокъ промываютъ водой и съ фильтра споласкиваютъ въ стаканъ, въ которомъ его дигерируютъ при 60°С съ разведеннымъ амміакомъ (50:950) въ теченіи 1 часа, фильтруютъ еще разъ, промываютъ тѣмъ же амміакомъ до обезцвѣчиванія фильтрага и наконецъ еще споласкиваютъ холодной водой, эфиромъ и спиртомъ.

Проѣрки способа Schulze, сдѣланныя Stolman'омъ, Märker'омъ и Fröling'омъ³⁾, Piltz'емъ⁴⁾, Сербинповымъ⁵⁾, Клаусн'омъ и Кѳниг'омъ показали, что клетчатка, получаемая по способу Schulze съ одной стороны не свободна отъ постороннихъ веществъ и содержитъ углерода 49 % вмѣсто 44,4 % требуемыхъ теоріей, съ другой стороны часть клетчатки до 3,6 % разрушается при обработкѣ. Suringar и Tollens⁶⁾, проѣрки этотъ способъ

1) Chem. Centralbl. 1857 p. 321—331.

2) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1869. Bd. 8 p. 479.

3) Landw. Vers. St. 1871. S. 40.

4) Zeitschr. f. ang. Chemie 1872. S. 53.

5) op. cit. стр. 28.

6) Zeitschr. f. angew. Chemie 1896 S. 712—742.

папки, что чистая целлюлоза при этом мало растворится, хотя отчасти и превращается в оксидцеллюлозу и, что, по этому способу получают, по их мнению самые лучшие результаты. Недостаток этого способа состоит в длительности его, вследствие чего он не может иметь практического значения.

10) Способъ Тв. Dietrich'a¹⁾: берется 5 гр. сухого вещества и кипятится $\frac{1}{4}$ часа съ 300 куб. с. 2 % соляной кислоты, затѣмъ также $\frac{1}{4}$ часа съ 300 куб. с. 1 % раствора ѣдкаго кали; остатокъ обрабатывается обыкновеннымъ путемъ.

11) Способъ Rihlarsen'a²⁾: онъ кипятитъ 4—6 гр. измельченнаго вещества въ 2 % растворѣ серной кислоты и 2 % растворѣ ѣдкаго кали въ теченіи $\frac{1}{2}$ —1 часа и далѣе остатокъ обрабатываетъ какъ обыкновенно; золу вычитаетъ.

12) Способъ Неннеберг'a и Stolman'a³⁾ одинъ изъ самыхъ употребительныхъ, состоитъ въ слѣдующемъ: 3 гр. сухаго, тонко измельченнаго вещества обливаются въ стаканѣ, а если жидкость пѣнится, такъ что можетъ перейти черезъ края, то лучше въ фарфоровой чашкѣ, 200 куб. с. серной кислоты крепости 1,25 % (50 гр. H_2SO_4 въ литрѣ воднаго раствора, изъ этого раствора берутъ 50 куб. с. и 150 куб. с. воды), кипятитъ $\frac{1}{2}$ часа, постоянно доливая испарившуюся воду, даютъ осадку отѣбеть; жидкость сливаютъ въ стеклянный цилиндръ емкостью въ 250 куб. с. не задѣвая осадка; осадокъ еще два раза по $\frac{1}{2}$ часа кипятится въ 200 куб. с. воды и жидкости опять сливаются въ цилиндры. Изъ цилиндровъ жидкость удаляется при помощи сифоновъ, осѣвшее на дно цилиндровъ вещество прибавляется къ главному остатку и все это кипятится $\frac{1}{2}$ часа съ 200 куб. с. 1,25 % калиевой щелочи; затѣмъ послѣ отстаиванія и деkantаціи опять 2 раза

1) цитир. по Lebbin'y I. с. стр. 214.

2) тамъ же I с.

3) Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer. 1860 Н. I. p. 145. König. Untersuch. der menschl. Nahrungs- und Genussmittel. 1893. p. 51. Lebbin. op. cit. 2:9.

кипятится съ 200 куб с. воды также по $\frac{1}{2}$ часа. После этого отфильтровывается через просушенный, взвѣшенный и свободный от зола фильтр, тщательно промывается сперва горячей, затѣмъ холодной водой; воду изъ осадка вытѣśniaютъ алкогольъ и наконецъ промываютъ его эфиромъ, сушатъ при 105° и взвѣшиваютъ. Въ полученномъ такимъ образомъ веществѣ опредѣляютъ: въ одной порціи золу, а въ другой порціи азотъ. Вычитая изъ вѣса остатка вѣсъ зола и вѣсъ бѣлковъ ($N \times 6,25$), получаютъ вѣсъ чистой клетчатки. Если внимательно относиться къ каждой изъ указанныхъ выше операций, спокойно выжидая полного просвѣтленія жидкости, то опредѣленіе клетчатки можетъ быть окончено въ 3—4 дня.

Способъ Hennberg'a и Stohmann'a подвергнется пѣлому ряду упрощеній и видоизмѣненій.

13) Для сокращенія времени, необходимаго для анализа Holdheiss¹⁾ предложилъ слѣдующее видоизмѣненіе: 3,0 гр. вещества кладутъ въ стеклянный грушевидный сосудъ, наверху оканчивающійся широкимъ горломъ, внизу суживающійся и оттянутый въ трубку. Въ этой суженной части помещается кусокъ стеклянной ваты или азбеста, плотно закупоривающій просвѣтъ трубки. Широкое горло закрывается каучуковой пробкой съ отверстіемъ для трубки, приводящей нарѣ изъ сосуда съ кипящей водой. Узкій конецъ грушевиднаго сосуда вставляется въ одно изъ отверстій толстой каучуковой пробки; въ другое же отверстие послѣдней вставляется изогнутая подъ острымъ угломъ стеклянная трубка, назначенная для сообщенія съ отсасывающимъ воздухъ аппаратомъ. Каучуковая пробка вставляется въ большую широкогорлую стклянку, въ которой при фильтрованіи жидкости черезъ азбестъ разрѣжается воздухъ посредствомъ вышеуказанной изогнутой трубки. Навѣска ве-

1) См. у „König'a" или у Канонникова: „Руководство къ химическому изслѣдованію питательн. и вкусовыхъ веществъ.“ Спб. 1891 стр. 79.

щества кладется въ грушевидный сосудъ и туда же наливается 200 куб. с. сначала H_2SO_4 (1,25 %) затѣмъ воды и т. д. какъ въ первоначальномъ способѣ. После получасоваго кипяченія посредствомъ введеннаго пара, жидкость быстро удаляется фильтрованіемъ черезъ стеклянную вату, такъ какъ фильтрованіе ускоряется, благодаря разреженію воздуха въ большой стеклянкѣ, въ которую вставленъ конецъ грушевиднаго сосуда. Приводящая паръ трубка на своемъ пути къ грушевидному сосуду снабжена клапанами (продольные разрезы въ каучуковой трубкѣ) для выхода избытка пара. Остатокъ после обработки вынимается вмѣстѣ съ асбестовымъ фильтромъ, высушивается и взвѣшивается; затѣмъ первый обугливается и опять взвѣшивается; разница даетъ весь клетчатку.

14) Wattenberg¹⁾ употребляетъ фарфоровую чашку, снабженную кольцеобразной каемкой внутри, отвѣскающей уровню 200 см. жидкости, и поддерживаетъ уровень послѣдней во все время кипяченія, добавляя время отъ времени испаряющуюся воду; после каждаго кипяченія жидкость отсасывается съ помощью насоса черезъ воронку въ 6 см. діаметромъ, опрокинутую широкимъ концомъ внизу и плотно обтянутую до шейки марлею; марля прикрыта снаружки кружкомъ изъ фильтровальной бумаги, такимъ образомъ, что края этого кружка загибаются и слегка прижимаются къ наружной поверхности воронки. Отсосавъ жидкость, онъ поднимаетъ воронку такимъ образомъ, чтобы оставшаяся жидкость могла вытечь изъ нея и осторожно смываетъ, съ помощью промывалки, приставшія къ бумажному кружку частички вещества въ ту чашку, гдѣ находится весь остатокъ.

15) Stift²⁾ измѣняетъ приемъ Holdfleiss'a тѣмъ, что устраиваетъ подобный же сосудъ, но изъ двухъ прицифрованныхъ частей; по окончаніи процесса нижняя часть,

1) Journal f. Landw. Bd. 28. S. 273.

2) Tollens. Bd. 2. 1895. S. 266.

гдѣ находится азбестъ и остатокъ, отдѣляется отъ верхней, высушивается и взвѣшивается.

16) Н. Н. Брусянинъ¹⁾ видоизмѣнилъ способъ Непнебергъ'а, предложивши замѣнить деkantацію фильтрованіемъ, какъ это дѣлается при способѣ Millon'a, видоизмѣненномъ Balland'омъ²⁾, т. е., не дожидаясь полного осажденія клетчатки, жидкость послѣ каждаго кипяченія сливаютъ черезъ одинъ и тотъ же фильтр („gehärtete Filter“ Schleicher'a и Schüll'a); при этомъ клетчатка, попавшая на фильтр въ незначительномъ количествѣ, промывалась горячей водой и тщательно смывалась въ тотъ стаканъ, гдѣ находился весь остатокъ. Послѣ послѣдняго кипяченія остатокъ обрабатывался далѣе, какъ и въ способѣ Непнебергъ'а. Бабанчиковъ находитъ это видоизмѣненіе способа Непнебергъ'а вполне отвѣчающимъ цѣли. Весьма сходенъ съ описаннымъ приемъ, примѣняемый Lehmann'омъ.³⁾

17) Д-ръ Соколовъ⁴⁾ также видоизмѣнилъ способъ Непнебергъ'а и Stohmann'a въ нѣкоторыхъ подробностяхъ. Способъ Непнебергъ'а требуетъ для своего выполненія 3 до 4 дня; упрощенный Holdfleiss'омъ не болѣе 5 часовъ, но приемъ Holdfleiss'a не нашелъ значительнаго распространенія, такъ какъ требуетъ довольно сложнаго прибора. Д-ръ Соколовъ предложилъ производить кипяченія въ эрленмейеровскихъ литровыхъ колбахъ, брать жидкости въ 1½ и даже 2 раза болѣе того, что предлагается брать въ первоначальномъ способѣ Непнебергъ'а т. е. 300—400 см. вмѣстѣ 200, вслѣдствіи чего можно ограничиться лишь четырьмя кипяченіями, вмѣсто шести, иными словами можно кипятить взятую

1) Покровский. Ржаной хлѣбъ съ 50—70 % отрубей. Жур. Р. О. Охр. Нар. Здр. 1894. № 11 и 12.

2) E. Burcker. Traité de fals. des subst. alim. et boiss. Paris 1892 p. 312—329—350; цитир. по Бабанчикову.

3) Archiv f. Hygiène 21. N. 3 p. 250.

4) Шестой годовой отчетъ Московской гор. санит. станціи. 1899 г. стр. 133.

наѣску одинъ разъ съ H_2SO_4 , одинъ разъ съ водою, одинъ разъ со щелочью и одинъ разъ опять съ водою. Это видоизмѣненіе сокращаетъ время анализа въ $1\frac{1}{2}$ раза. Опредѣленіе клѣтчатки можетъ еще болѣе сократиться, если имѣть наготовѣ во время работы кипящую перегонную воду, щелочь и т. д., однимъ словомъ, всѣ жидкости предварительно нагрѣтыми до кипѣнія. Для избѣжанія потери вещества, происходящей при сливаніи жидкости съ осадка, онъ примѣняетъ слѣдующее простое приспособленіе, весьма сходное съ рекомендованнымъ для этой цѣли фильтромъ — воронкой Wattenberg'a¹⁾: вмѣсто воронки, короткій конецъ сифона, опускаемаго въ жидкость, расширяютъ и край отгибаютъ въ рангъ на подобіе раструба, отверстіе котораго обвязываютъ матерчатой или металлической частой сѣткой, (вмѣсто марли Wattenberg'a), не мѣняющейся отъ слабой H_2SO_4 и KOH. Столь простое приспособленіе даетъ исследователю полную увѣренность, что ни одна изъ видимыхъ глазомъ частицъ вещества не ускользнетъ изъ подъ его наѣзора, не ждуть полного отсѣданія вещества, а равнымъ образомъ освобождаетъ его отъ необходимости все время стоять у колбы; вещество приставшее къ ткани легко смывается водою. Для избѣжанія потери клѣтчатки во время кипѣнія отъ вспучиванія д-ръ Соколовъ совѣтуетъ той-же матеріей обвязывать и горло колбы. Пользуясь выше измѣненнымъ способомъ, опредѣленіе клѣтчатки продолжается около 5—7 часовъ, позволяя заниматься въ тоже время и другими работами. Имъ найдено, что цифры, полученные по этому способу и по способу Henneberg'a почти не разнятся, или разнида замѣчается только въ сотыхъ доляхъ процента.

Въ Америкѣ клѣтчатка опредѣляется по способу Henneberg'a въ колбахъ съ обратнo поставленнымъ холодильникомъ.

Baumert и Aitken²⁾ совѣтуютъ нагрѣвать жидкости

1) Archiv f. Hygiene 21 H., S. 250.

2) Zeitschr. f. ang. Chemie. 1896. S. 408.

при способъ Henneberg'a не на открытомъ огнѣ, но на водяной банѣ.

18) König¹⁾ предлагать определять чистую целлюлозу въ полученной по способу Henneberg'a „Rohfaser“ косвенно по содержанию углерода; напр., если бы нашли въ „Rohfaser“ углерода 48,4⁰/₀, то количество чистой целлюлозы, содержащей 44,4⁰/₀ углерода можно было бы вычислить по следующей формулѣ:

$$\frac{44,4 x + (100 - x) \cdot 55}{100} = 48,4.$$

Принимая, что лигнинъ, какъ спутникъ клетчатки (100 — x) содержитъ 55 % углерода, въ этомъ случаѣ получили бы $x = 62,3 \%$, т. е., что въ найденной Rohfaser съ 48,4 % углерода содержится 62,3 % чистой целлюлозы.

Чтобы получить вѣрные числа по этому косвенному способу, нужно, чтобы исходное вещество содержало еще всю целлюлозу и чтобы другія примѣси (лигнинъ) имѣли бы всегда одинаковый составъ (55 % углерода). По позднѣйшимъ исследованиямъ Е. Schulze²⁾ и этотъ способъ для полученія чистой целлюлозы неудовлетворителенъ.

19) Oudemans³⁾ предлагать для растворенія крахмала употреблять диастазъ, которымъ крахмалъ переводится въ глюкозу. Берется измельченное вещество и нагревается до 70⁰C съ водяной вытяжкой солода. Затѣмъ прибавляютъ на каждыя 4 части жидкости 1 часть 20⁰/₀ раствора ѣдкаго кали, нагреваютъ въ теченіи нѣсколькихъ минутъ и фильтруютъ. Остатокъ на фильтрѣ промываютъ нагрѣтымъ растворомъ ѣдкаго кали, водой, уксусной кислотой, эфиромъ, спиртомъ, высушиваютъ при 130⁰C и взвѣшиваютъ.

1) Op. cit.

2) König. Unters. d. menschl. Nahrungs- und Genussmittel 1893.

3) Chem. Centralbl. 1858 p. 728. Weender Jahresber. 1857, 60. Bd. II, S. 92; цитир. по Lebbin'у.

Проверяя способ Oudemans'a, Vibra¹⁾ убедился, что этот способ дает в 2 раза больше результаты, чем способ Peligot и поэтому изменил его:

20) Vibra еще до приливания пасты солода, обрабатывает исследуемое вещество несколько раз слабым алкоголем, затем кипятит его в 12 частях воды для превращения крахмала в клейстер и уже после этого приливает 10 частей пасты солода и подогревает до тех пор, пока жидкость не будет больше давать реакции на крахмал. Дальнейший ход был как при способе Oudemans'a.

Peligot²⁾ нашел способ Oudemans'a неудовлетворительным, так как при обработке диастазом в остатке встречались кроме клетчатки еще крахмальные зерна. Pflitz³⁾ на основании своих наблюдений пришел к тем же заключениям, как и Vibra, т. е. что количество клетчатки получается в 2,2 раза больше, чем количество получаемое по способу Шульце.

Сербинов⁴⁾ нашел, что при обработке растительных веществ по способу Oudemans'a получается очень нечистая клетчатка, содержащая почти все белки и пигментные вещества; по этой причине количество ее получается в 2,4 раза больше, чем по способу Шульце и в 6 раз больше, чем получено по способу Henneberg'a и Stohmann'a.

21) Eisenstuck⁵⁾: обрабатывает исследуемое вещество последовательно 3% соляной кислотой и 3% раствором КОН при умеренной температуре, не допуская кипения. Полученный остаток отфильтровывается и промывается водой, спиртом и эфиром, высушивается и взвешивается.

1) Цитир. по Вабанчикову.

2) Weender Jahresberichte. 1857/60 II. p. 92.

3) Zeitschr. f. anal. Chemie 72., p. 58.

4) Op. cit.

5) Landw. Vers. St. VIII. 1861. S. 237.

22) Ed. Peters ¹⁾: послѣ обработки вещества эфиромъ, вывариваетъ его въ теченіи полчаса въ 2 % растворѣ сѣрной кислоты и 2 % растворѣ КОН. Остатокъ отфильтровывается и обрабатывается какъ обыкновеннымъ способомъ.

23) Способъ Dietrich'a ²⁾: 5 гр. измельченнаго вещества кипятятъ въ теченіи $\frac{1}{4}$ часа послѣдовательно въ 2 % растворѣ соляной кислоты и 1 %-ѣдкаго кали. Дальнѣйшій ходъ обыкновенный.

24) Способъ Gronwen'a ³⁾: высушенное вещество обрабатывается въ теченіи 7 часовъ 5 % сѣрной кислотой и затѣмъ столь же долго 3 % растворомъ КОН. Остатокъ отфильтровывается, высушивается при 100° и взвѣшивается.

25) Способъ Fr. Nobbe и Th. Siegart'a ⁴⁾: берется около 5—6 гр. измельченнаго и высушеннаго вещества и извлекается въ колбѣ теплой водой. Полученная жидкость сливается по осажденіи не растворившихся веществъ. Такое настаиваніе съ водой производится 3 раза и затѣмъ осадокъ кипятится въ теченіи 15 минутъ съ 50 куб. с. 3 % раствора КОН. Содержимое колбы разбавляется большимъ количествомъ воды, отстаивается и жидкость сливается. Остатокъ еще разъ промывается троекратно водой и затѣмъ кипятится въ теченіи 15 минутъ въ 50 куб. с. 3 % раствора соляной кислоты, разбавляется вновь водой, фильтруется и производится также операція, что и въ другихъ способахъ.

26) Grandea'u ⁵⁾ совѣтуетъ брать 2 гр. вещества и обрабатывать 100 куб. с. 2 % раствора сѣрной кислоты, а затѣмъ 5 % растворомъ КОН подъ давленіемъ при 108°С въ теченіи $1\frac{1}{2}$ часовъ.

27) Dragendorff ⁶⁾ беретъ 2—3 грм. вещества уже

1) Landw. Vers. St. III. 1861.

2) Berichte d. Versuchst. 1862.

3) Annal. d. Landw. in Preussen. 1862. S. 302.

4) Landw. Vers. St. IV. 1862. S. 233—241, 243.

5) Grundlage f. die ration. Fütterung des Pferdes. Emil Wolff. Цит. по Lebin y S. 215

6) Centralblatt. 1862. S. 523.

высушенного и взвѣшенного и нагреваетъ въ запаянной трубкѣ съ 20—25 куб. с. спиртоваго 5 % раствора KOH въ теченіи 18—30 часовъ на водяной банѣ при 100°C. Промытый спиртомъ и водой остатокъ затѣмъ кипятится въ 5 % растворѣ соляной кислоты, пока не исчезнетъ реакція на крахмалъ. Дальнѣйшій ходъ какъ и у прочихъ способовъ. Гавришко¹⁾, работая этимъ способомъ нашелъ его очень неудобнымъ и отнимающимъ много времени: жидкость фильтруется крайне медленно, осадокъ на фильтрѣ промывается трудно.

28) Способъ Крокера²⁾: состоитъ въ томъ, что предварительно измельченное и высушенное до постоянного вѣса вещество обрабатываютъ водой, спиртомъ и эфиромъ, потомъ 3 % растворомъ сѣрной кислоты и наконецъ 3 % растворомъ ѣдкаго кали, отфильтровываютъ остатокъ, промываютъ водой и уксусной кислотой, высушиваютъ, взвѣшиваютъ и вычитываютъ золу и бѣлковыя вещества.

29) Reichardt³⁾ предлагаетъ изслѣдуемое вещество, взятое въ опредѣленномъ количествѣ, варить сначала въ 5 % растворѣ ѣдкаго натра, затѣмъ въ 5 % растворѣ сѣрной кислоты. Остатокъ фильтровать, промывать, высушивать и взвѣшивать.

30) Способъ Ritthausen'a⁴⁾: отъ 4—6 гр. высушеннаго вещества кипятятъ въ теченіи $\frac{1}{2}$ —1 часа въ 100 куб. с. 3 % раствора сѣрной кислоты. По отстаиваніи нерастворимыхъ веществъ, сливаютъ жидкость, а остатокъ вновь кипятятъ около часа въ 3 % растворѣ ѣдкаго кали. Затѣмъ опять даютъ отстояться и сливаютъ жидкость, а остатокъ снова кипятятъ $\frac{1}{2}$ —1 часъ. Послѣ этого къ остатку прибавляютъ большее количество воды, даютъ отстояться и сли-

1) Диссертация 1872. Количеств. опред. главн. сост. частей хлѣба. S. 6.

2) Ann. der Landw. im Preuss. Wochenblatt. 1865. Цитирую по Бабанчикову стр. 16.

3) Annal. d. Landw. Wochenblatt. 1869. S. 401.

4) Landw. Versuchsst. IV. 1862. S. 238, 241, 243.

ваютъ жидкость, а съ остаткомъ обращаются какъ при прочихъ способахъ.

31) Способъ Poggiale¹⁾: клетчатка по этому способу получается въ видѣ остатка послѣ обработки вещества водой и эфиромъ для удаленія растворимыхъ веществъ и крахмала, переведеніемъ его диастазой въ сахаръ. Остатокъ взвѣшивался и за вычетомъ бѣлковыхъ веществъ считался за клетчатку.

32) Способъ Dumas²⁾: берется опредѣленное количество сухого вещества, промывается холодной водой, затѣмъ теплой и обрабатывается около 2-хъ часовъ 1/10 0/0 растворомъ фдкого патра при 80—100° С. Жидкость сливается и остатокъ, разбавленный водой, подвергается дѣйствию хлорпаго газа; послѣ всего этого еще разъ промываютъ водой и обрабатываютъ 1/50 0/0 растворомъ фдкого кали въ тепломъ мѣстѣ, фильтруютъ; остатокъ на фильтрѣ промываютъ водой, уксусной кислотой, спиртомъ и эфиромъ, высушиваютъ въ безвоздушномъ пространствѣ при 100° и взвѣшиваютъ.

33) Способъ Pillitz'a³⁾ состоитъ въ томъ, что берутъ 1 гр. вещества, высушеннаго при 100° С., насыпаютъ въ стеклянную трубку и приливаютъ туда 40—50 куб. с. воды, подкисленной серной кислотой (3—3,5 куб. с. H₂SO₄ уд. в. 1,160 на литръ воды), трубку запаиваютъ и нагреваютъ на парафинной ваннѣ въ продолженіи 8 часовъ при 140—145° С. По охлажденіи, трубку вскрываютъ и содержимое ея разводятъ водою до 125 куб. с., фильтруютъ, промываютъ водою, спиртомъ и эфиромъ, высушиваютъ при 100° С. и взвѣшиваютъ. Часть полученнаго такимъ образомъ вещества сжигаютъ и вѣсъ золы вычитаютъ изъ полученнаго вѣса целлюлозы. Сербинъ⁴⁾, проверяя этотъ способъ, нашелъ его неудовлетворительнымъ, вслѣдствіе разрушенія

1) N. J. Pharm. 30. 180 и 355.

2) Zeitschr. f. anal. Chemie 1872. S. 51.

3) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1872. S. 54.

4) I. с.

клетчатки и недостаточной очистки ея отъ инкрустирующихъ и другихъ веществъ; но его мнѣнію, способъ неудобенъ еще и тѣмъ что стекляшныя трубки при нагреваніи часто лопаются. По Сербинову, способъ Pillitz'a даетъ въ 1,8 разъ меньше клетчатки, чѣмъ способъ Henneberg'a и Stohmann'a. Sachsse¹⁾ считаетъ этотъ способъ неудобнымъ, вследствие примѣненія запаянныхъ трубокъ и большой траты времени.

34) Способъ Grandeau²⁾: 3 грм. вещества варятъ въ теченіи $\frac{1}{2}$ часа въ 50 куб. с. 10% соляной кислотѣ и 150 куб. с. воды; послѣ кипяченія даютъ охладиться и отстаивающуюся жидкость сливаютъ; остатокъ вновь кипятятъ $\frac{1}{2}$ часа въ водѣ; но отстаиваніи и сливаніи жидкости, остатокъ кипятятъ въ теченіи $\frac{1}{2}$ часа въ 200 куб. с. 1,25% раствора фдкаго кали; затѣмъ вновь кипятятъ въ 200 куб. с. воды. Во время каждаго кипяченія постоянно прибавляютъ выкипающую воду. Послѣ послѣдняго кипяченія въ водѣ остатокъ промываютъ водой, спиртомъ и эфиромъ. Зола опредѣляется въ отдѣльной порціи и изъ вѣса клетчатки вычитается.

35) Способъ P. Collier'a³⁾: 2 гр. вещества сперва варятъ въ 150 куб. с. хлорноватокислаго натра до полного обезцвѣчиванія жидкости, затѣмъ по отстаиваніи и сливаніи жидкости, остатокъ варится въ теченіи двухъ часовъ въ 150 куб. с. $\frac{1}{4}$ % раствора фдкаго кали. Наконецъ фильтруютъ, промываютъ остатокъ водой, спиртомъ и эфиромъ, высушиваютъ и взвѣшиваютъ, вычитая содержаніе золы и бѣлковыхъ веществъ.

36) Способъ Hug. Müller'a⁴⁾: Для опредѣленія клетчатки по этому способу берется 2 гр. высушеннаго при

1) Chemisch. Centralbl. 1887. S. 733.

2) Traité d'analyse des matières agricoles. Paris 1877 S. 310; цитир. по Lebbin'y op. cit. S. 217.

3) Ann. Report of the Commissioner of agriculture. 1878. Washington. Цитир. по Lebbin'y.

4) Centrbl. f. agricult. Chemie Bd. II. S. 273.

100—115° С. изслѣдуемаго вещества и обрабатывается водой, спиртомъ и разведеннымъ амміакомъ, а при веществахъ, богатыхъ смолой или воскомъ, — смѣсью бензола и спирта; обработанное т. о. вещество затѣмъ помещается въ колбу, содержащую 100 куб. с. воды и 5—10 куб. с. бромнаго раствора (1 ч. Br. на 250 ч. воды) и оставляется стоять при разсѣянномъ свѣтѣ. По исчезновеніи желтаго цвѣта приливаютъ еще такую же порцію бромнаго раствора и повторяютъ это до получения постоянного краснобураго цвѣта жидкости, остающагося по истеченіи 12—24 часовъ, послѣ чего фильтруютъ. Полученный остатокъ промываютъ горячимъ амміакомъ (1 ч. NH₃ на 250 ч. воды), затѣмъ бромной водой, пока жидкости потеряетъ бурый цвѣтъ и, наконецъ, водой, спиртомъ и эфиромъ. Сербинновъ¹⁾, проверяя этотъ способъ, получилъ числа въ пять разъ больше, нежели по способу Пеппбергъ'a и Стоппанъ'a; подъ микроскопомъ онъ замѣтилъ, что получаемая по этому способу клетчатка не чиста.

37) Вернго²⁾ предлагаетъ 3 гр. вещества, высушеннаго при 100° С., облить смѣсью изъ 20 куб. с. HCl уд. в. 1,125 и 200 куб. с. воды и нагревать на водяной банѣ въ теченіи 3-хъ часовъ; по окончаніи нагреванія продолжаютъ сквозь частую кисею; дальнѣйшій ходъ какъ при всѣхъ прочихъ способахъ. Сербинновъ³⁾ считаетъ способъ Вернго неудовлетворительнымъ, такъ какъ онъ даетъ въ 2,2 раза болѣе клетчатки, нежели способъ Пеппбергъ'a и Стоппанъ'a, при чемъ полученная клетчатка окрашена въ желтобурый цвѣтъ и содержитъ много постороннихъ веществъ.

38) Способъ Лифшützъ'a⁴⁾: часть дерева обливаютъ 10—15 частями смѣси изъ 32 ч. H₂SO₄, 20 ч. HNO₃ и 48 ч. H₂O и нагреваютъ при 50° С. въ теченіи 15—16 часовъ, послѣ чего выдѣленіе газовъ прекращается; свѣтло-желтый

1) Op. cit. стр. 31—32.

2) Военно-санитарное дѣло 1883 № 13 p. 136.

3) op. cit. стр. 39.

4) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 24 p. 1186.

осадокъ отдѣляется отъ жидкости, промывается и кипятится съ разведеннымъ соловымъ растворомъ; вторично промывается и взбалтывается тщательно съ водою въ стеклянкѣ, пока вся клетчатка не превратится въ кашеобразную массу. Послѣ фильтраціи и промыванія получается чистая, бѣлая, блестящая какъ шелкъ целлюлоза въ количествѣ 38—41 %.“ Изъ филътрата Lifschütz получили 30 % павелевой кислоты.

39) Способъ Hoffmeister'a ¹⁾ I: измельченное вещество вполне извлекаютъ эфиромъ, обливаютъ въ колбѣ 6 частями по вѣсу соляной кислоты уд. в. 1,05. При объемистыхъ веществахъ совѣтуется брать столько кислоты, чтобы она покрыла его. Затѣмъ прибавляютъ столько хлорноватокислаго калия, чтобы во время реакціи имѣть постоянный избытокъ его. Колбу оставляютъ стоять при комнатной температурѣ 24 часа, по временамъ взбалтывая. Къ этому времени реакція оканчивается, что замѣчается по окрашиванію вещества въ свѣтложелтый цвѣтъ. Остатокъ разбавляется водою, кипятится въ слабомъ амміакѣ, отфильтровывается, промывается водою, спиртомъ и эфиромъ, высушивается и взвѣшивается. По Pfeifer'y ²⁾ клетчатка, полученная по этому способу, не совсемъ чиста, такъ какъ содержитъ большое количество крахмала.

40) Способъ Hoffmeister'a II ³⁾: берутъ 1 часть обезжиреннаго, измельченнаго и высушеннаго вещества и обрабатываютъ на водяной банѣ при 80—90° C. въ теченіи нѣсколькихъ минутъ 5 частями по вѣсу уксусной кислоты съ прибавленіемъ одной капли крепкой соляной кислоты на каждыя 20 куб. с. уксусной кислоты. Дальнѣйшій ходъ такой же, что и при первомъ способѣ. Остатокъ крахмала легко удаляется вторичной обработкой вещества амміакомъ.

1) Landw. Jahrbücher 1888 Bd. 17 S. 239.

2) Centrbl. f. Agriculturchemie 1889 S. 328.

3) Landw. Jahrbücher 1889 S. 767.

41) Hoffmeister для научныхъ цѣлей при опредѣленіи количественно клѣтчатки обрабатываетъ полученную по второму способу клѣтчатку швейцеровымъ реактивомъ, фильтруетъ и остатокъ обрабатываетъ соляной кислотой, потомъ опять швейцеровымъ реактивомъ до растворенія всей клѣтчатки. Изъ этого раствора клѣтчатка выделяется кислотами, собирается на фильтрѣ и промывается HCl, спиртомъ и эфиромъ, высушивается и взвѣшивается.

Hoenig¹⁾ два грамма измельченнаго вещества обливаетъ 60 куб. с. безводнаго глицерина и нагреваетъ при частомъ помѣшиваніи въ сѣрнокислотной ваннѣ при 210° въ теченіи 1/2—3/4 часа. Затѣмъ колбу охлаждаютъ до 130° С. содержаніе ея переливаютъ тонкой струей въ 200 куб. с. горячей воды или еще лучше 95% спирта и перемѣшиваютъ. По охлажденіи приливаютъ еще 50—60 куб. с. эфира для полнѣйшаго разложенія и для достиженія болѣе легкой фильтраціи. Послѣ отстаиванія фильтруютъ черезъ складчатый фильтръ и остатокъ промываютъ смѣсью спирта и эфира 5:1 для удаленія всего глицерина. Остатокъ опять смываютъ 150 куб. с. горячей воды въ колбу и нагреваютъ до удаленія всего спирта, или высушиваютъ на фильтрѣ и вмѣстѣ съ фильтромъ обрабатываютъ водой, потомъ 10 куб. с. соляной кислоты уд. в. 1,125 и кипятятъ въ теченіи 1/2 часа. Дальнѣйшій ходъ общій.

Способъ этотъ провѣряли Hurton²⁾, M. Bride и Gabriel³⁾ и нашли, что полученная по этому способу клѣтчатка содержитъ большое количество азотистыхъ и безазотистыхъ примѣсей. H. Suringar⁴⁾ и В. Tollens предлагаютъ замѣнить сѣрнокислотную ванну нафталиновой, которая кипитъ при 210° С. и менѣе опасна, нежели ванна Hoenig'a. Они обрабатывали по способу Hoenig'a дерево и получили про-

1) Chemiker-Zeitung 1890. № 53—54.

2) Tollens S. 266.

3) Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. XVI S. 370—85.

4) Journal f. Landw. 1896. S. 349.

дуктъ, давшии реакціи на лигнитъ, т. е. флороглюцинъ и соляная кислота окрашивали его также интенсивно, какъ и дерево; а потому пришли къ заключенію, что полученная этимъ способомъ целлюлеза очень пачиста и что Hönig самъ ее вѣрно назвалъ „Rehfaser“.

43) Способъ Gabriel's¹⁾: 2 грм. вещества и 60 куб. с. смѣси глицерина и вѣдкой щелочи (33. gr. KOH и 1000,0 C₂H₅ (OH)₂) медленно нагреваются до 180° C., причемъ температура регулируется лампочкой. Потомъ смѣсь охлаждають до 140° C. и выливають въ чашку, содержащую 200 куб. с. кипящей воды, хорошо смѣшиваютъ, даютъ отстояться, отсасываютъ, стоящую надъ осадкомъ жидкость сифономъ, обтянутымъ тонкимъ батистомъ. Остатокъ два раза промывается съ 200 куб. с. воды и послѣдній разъ кипятятъ съ прибавленіемъ 5 куб. с. 25% раствора соляной кислоты, отфильтровываютъ и промываютъ спиртомъ и эфиромъ. Дальше поступаютъ, какъ при способѣ Henneberg'a. Авторомъ было найдено, что потеря клетчатки при обработкѣ бумаги по этому способу равна 8,63% и опытъ длится 3 часа. Surinга и Tollens²⁾, провѣривъ этотъ способъ, нашли, что онъ даетъ не чистую клетчатку и советуютъ при нагреваніи употреблять ихъ приборъ, но въ этомъ случаѣ наполненный феноломъ, который кипитъ при 180° C. Покровский³⁾ нашелъ, что этотъ способъ даетъ результаты очень близкіе къ способу Henneberg'a и Stohmann'a. Бабанчиковъ⁴⁾ при своихъ изслѣдованіяхъ пришелъ къ заключенію, что этотъ способъ, хотя и даетъ довольно чистую клетчатку, но все-таки, не пригоденъ для количественнаго опредѣленія клетчатки въ растительныхъ пищевыхъ средствахъ, такъ какъ цифры, полученныя по этому способу, слишкомъ низки, что указываетъ на разрушеніе самой клетчатки.

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. XVI S. 370—385.

2) Journ. f. Landw. 1896. Heft XIV S. 353.

3) Дисс. Ржаные хлѣба съ 50% и 70% отрубей 1895. СПб.

4) Сравни. оц. пѣк. сп. кол. опр. клѣтч. 1899. с. 61.

44) Способъ Стефановскаго.¹⁾ Въ часового стеклышка насыпается при помощи стеклянной палочки въ химическій стаканъ (емкостью 400—500 к. с.) отъ 2—3 гр. сухаго вещества; послѣднее обливается 100 к. с. дистиллированной воды, къ которой предварительно было уже прибавлено 20 к. с. химически чистой соляной кислоты уд. вѣса 1,120; накрывъ стаканъ стеклянной пластинкой, оставляютъ его на 12—16 часовъ (на 1 ночь) при обыкновенной комнатной температурѣ; на слѣдующій день въ стаканъ вливаютъ еще 85 к. с. дистил. воды вмѣстѣ съ 15 к. с. соляной кислоты (уд. вѣса 1,120); содержимое слегка взбалтываютъ и туда прибавляютъ 1 гр. бертолетовой соли (ClO_3K). Стаканъ переносятъ подъ тигу, ставятъ на таганъ, обтянутый желѣзною сѣткою и нагреваютъ. Теперь нужно тщательно слѣдить за началомъ кипѣнія, которое считается съ того момента, когда начнутъ появляться въ жидкости пузырьки, при чемъ обыкновенно слышится тоже слабое бурленіе. Къ этому времени жидкость совершенно обезвѣчивается, а все содержимое поднимается наверхъ; кипѣніе продолжается 15 мин., при чемъ выдѣляются пары хлора, отъ которыхъ лакмусовая бумага моментально обезвѣчивается. Во время самаго кипѣнія нужно тихонько покачивать стаканъ, чтобы смывать со стѣнокъ его поднимающіеся наверхъ и пристающія частички. Снявъ стаканъ съ огня, сейчасъ-же разбавляютъ содержимое его 230 к. с. дистил. воды и послѣ охлаждения фильтруютъ, смазавъ носикъ стакана саломъ, черезъ предварительно взвѣшенный фильтръ изъ шведской бумаги. Содержимое на фильтрѣ промываютъ водою, пока не получится нейтральная реакція и капля раствора азотно-кислаго серебра перестанетъ давать осадокъ; далѣе обрабатываютъ кипящимъ алкоголемъ и холоднымъ эфиромъ. Фильтръ съ полученной клетчаткой высушивается сначала при 30—40° C; а потомъ при 110° C. до постояннаго вѣса; наконецъ пре-

1) Матеріалы для изученія свойствъ „голоднаго“ хлѣба. Э. К. Стефановскаго, стр. 143.

вращаютъ его въ золу, вѣсъ которой вычитается изъ предыдущаго (за вычетомъ золы, которая содержалась въ фильтрѣ); если теперь отнять изъ полученнаго вѣса вѣсъ фильтры, высушенной при 110°C , то получается вѣсъ клетчатки въ анализируемомъ веществѣ. Въ общемъ — макроскопическіи видъ и микроскопическіи свойства клетчатки, получаемой при исследованіи различныхъ образцовъ хлѣба и муки, весьма напоминаютъ продуктъ, остающійся послѣ обработки по способу Шульце; клетчатка только пѣкше и бѣлѣ. При обработкѣ по этому способу шведская бумага потеряла 0,497 % до 1,75 %.

45) Способъ Gross и Bevan¹⁾ назначенъ для получения целлюлозы изъ ваты посредствомъ хлорирования: 5 грм. вещества кипятятъ 30 минутъ въ 1 % растворѣ ѣдкаго натра, потомъ хорошо промываютъ, отжимаютъ и еще сырую обрабатываютъ въ стаканѣ токомъ хлора въ теченіи $\frac{1}{2}$ —1 часа; нерастворившіяся желтозолотого цвѣта волокна, промываютъ 1—2 раза водой и варятъ въ растворѣ 2 ч. сѣрнистаго натра и 0,2 ч. ѣдкаго натра. Остатокъ промывается водой, слабымъ растворомъ хлорноватокислаго натра или марганцево-кислымъ калиемъ; затѣмъ опять варятъ въ разведенной сѣрнистой кислотѣ, промываютъ еще разъ, высушиваютъ и взвѣшиваютъ. Surinгал и Tollens нашли при весьма точной работѣ этимъ способомъ, что юта, высушенная при 100°C . даетъ 72,49 и 72,56 % целлюлозы, между тѣмъ какъ Gross и Bevan получили отъ 80—84 %, но эта послѣдняя не чиста и сильно краснѣетъ отъ флороглюциновой реакціи и при перегонкѣ съ соляной кислотой даетъ болѣе 9 % фурфурола.

46) Lange²⁾ для количественнаго опредѣленія клетчатки совѣтуетъ сплавать и высушивать вещество съ ѣдкимъ кали, который по Lange, и Hoppe Seyler³⁾ при на-

1) Tollens H. S. 263.

2) Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. XIV S. 283.

3) Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. XIII. s. 70—84.

грѣваніи до 200° С. не дѣйствуетъ разрушительно на клетчатку, но удаляетъ инкрустирующія вещества. Для этого берутъ 10 гр. вещества, 30—40 гр. фдкаго кали, 30—40 к. с. воды, расплавляютъ въ тубулированной ретортѣ на масляной ваннѣ и выпариваютъ; при этомъ около 140° С. смѣсь сильно пѣнится, а черезъ часъ нагревается до 180° С. Полученную т. о. смѣсь охлаждаютъ до 80° С, растворяютъ въ теплой водѣ и переводятъ въ стаканъ, подкисляютъ разведенной сѣрной кислотой и потомъ доводятъ до слабощелочной реакціи прибавленіемъ раствора фдкаго патра. Выдѣлившуюся въ видѣ осадка клетчатку освобождаютъ отъ воды отсасываніемъ на протравленномъ платиновомъ конусѣ и промываютъ горячей водой, спиртомъ и эфиромъ, высушиваютъ и взвѣшиваютъ; часть ея сжигаютъ для опредѣленія золы. Все опредѣленіе продолжается 5—6 часовъ. Surin-gat и Tollens¹⁾, которые контролировали этотъ способъ, сдѣлали нѣкоторыя маленькія видоизмѣненія; они нагревали вещество съ фдкимъ калиемъ на глицериновой ваннѣ при 180 — 185° С. и нашли, что растворъ долженъ быть слабо щелочнымъ, при которомъ они опредѣлили въ деревѣ 39,4 и 41,33% целлюлозы, въ сильнѣе щелочномъ только 37,71 и 38,70%. Они предлагаютъ лучше нейтрализовать амміакомъ взамѣнъ фдкаго патра, при чемъ получили на дѣлѣ значительно вышнія цифры. Также они нашли этотъ способъ неудобнымъ еще въ томъ, что при сплавленіи вещества въ ретортѣ получается всгѣниваніе и что небольшія частицы его прилипаютъ къ горлышку и къ стѣнкамъ, которыя не имѣютъ столь высокой температуры и не подвергаются разложенію, что можно было впоследствии доказать реакціей флороглюцина съ соляной кислотой. А по этому, они предлагаютъ ставить реторту въ устроенный ими мѣдный аппаратъ, гдѣ она окружена со всѣхъ сторонъ кипящимъ при 180° С. феноломъ.

1) Zeitschr. f. angen. Chemie 1896.

47) Способъ Н. С. Scherman'a²⁾: пшеничныя отруби обрабатываются послѣдовательно водой, растворомъ хлористаго натрія, мальць-экстрактъ, 2% амміакомъ и кипящимъ $\frac{1}{10}$ % растворомъ ѣдкаго натра. Въ послѣднюю жидкость переходятъ пентозаны, но 48,13% пентозановъ еще остается въ нерастворенномъ видѣ въ остаткѣ; для удаленія ихъ осадокъ кипятятъ въ теченіи 30 минутъ съ 1,25% сѣрной кислотой. Оставшійся послѣ этой обработки осадокъ содержитъ незначительное количество пентозановъ и кромѣ того смѣсь лигнина и целлюлозы. Послѣдній остатокъ сушится, взвѣшивается и обрабатывается по способу Gross и Vogan'a. Остатокъ даетъ намъ вѣсъ целлюлозы, между тѣмъ какъ разность между взвѣшиваніями даетъ вѣсъ лигнина.

48) Способъ Lebbin'a¹⁾: „3—5 гр. муки или отрубей, перемозотыхъ такимъ образомъ, чтобы проходили черезъ сито съ отверстіями въ 0,2 мм., кипятятъ въ объемистомъ стаканѣ въ теченіи полчаса со 100 к. с. воды для разбуханія крахмала и растворенія растворимыхъ въ водѣ веществъ, при внимательномъ размѣшиваніи, чтобы не допустить образованія комковъ; затѣмъ прибавляютъ 50 к. с. 20% раствора перекиси водорода и кипятятъ еще 20 минутъ. Во время этого кипяченія прибавляютъ 15 к. с. 5% раствора амміака малыми порціями около 1 к. с. Послѣ прибавленія всего амміака смѣсь кипятится еще 20 минутъ и еще горячая фильтруется черезъ взвѣшенный фильтръ и промывается горячей водой, высушивается и взвѣшивается. Изъ остатка вычитается зола, а у веществъ, содержащихъ много бѣлковъ, азотъ, умноженный на 6,25“.

49) Способъ Koenig'a²⁾ основанъ на раствореніи крахмала въ глицеринѣ и предложенъ въ трехъ разновидностяхъ: а) обработка вещества въ чашкахъ въ парномъ котлѣ: „2—3 гр. воздушно сухого вещества нагрѣваютъ въ

1) Archiv f. Hygiene Bd. XXVIII, Hft 3, s. 237.

2) Zeitsehr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel 1898 I, s. 3—16.

2) Chem. Centrbl. 1897 Bd. I, s. 1019—1021—2108.

фарфоровой чашкѣ, емкостью въ 500 к. с. съ 200 к. с. глицерина уд. в. 1,23, къ которому прибавлено 20 гр. крѣпкой сѣрной кислоты на литръ, вещество размѣшиваютъ въ чашкѣ стеклянной палочкой, которую ополаскиваютъ остаткомъ глицерина отъ 200 к. с. затѣмъ чашку ставятъ въ парниковъ котель и нагреваютъ подъ давленіемъ 3 атмосферъ при t° около 137° С. въ теченіи 1 часа. По истеченіи часа котель охлаждають до $80-90^{\circ}$ С., вынимають чашку, приливаютъ въ нее при медленномъ помѣшиваніи 200—250 к. с. кипящей воды и фильтруютъ черезъ асбестовый фильтръ, промывая остатокъ 300—400 к. с. кипящей воды, затѣмъ 50 к. с. согрѣтаго 93% спирта и, наконецъ, теплой смѣсью эфира со спиртомъ, до тѣхъ поръ, пока стекающая жидкость сдѣлается совершенно безцвѣтной. После этого асбестовый фильтръ, переносится въ платиновую чашку, сушится до постоянного вѣса и взвѣшивается“.

б) „Исследуемое вещество варятъ въ колбахъ съ обратнымъ холодильникомъ при t° въ $131-133^{\circ}$ С. въ теченіи часа со смѣсью глицерина и сѣрной кислоты вышеуказанной концентрации, жидкость охлаждають до $80-90^{\circ}$ С. и затѣмъ поступаютъ также, какъ выше“.

в) „2—3 гр. вещества помѣщаются въ фарфоровыя чашки и обрабатываютъ, какъ въ видоизмѣненіи а, но нагревается не въ парниковомъ котлѣ, на простомъ огнѣ при t° $135-137^{\circ}$ С. въ теченіи $\frac{1}{2}$ часа (при $120-130^{\circ}$ С. жидкость сильно пѣнится). Затѣмъ, по удаленіи огня и охлажденіи до $80-90^{\circ}$ С., содержимое чашки фильтруется, промывается и взвѣшивается также, какъ и въ способѣ а. Фильтрація во всѣхъ 3-хъ видоизмѣненіяхъ способа производится съ помощью водяного насоса. Полученные по способамъ Кoenig'a результаты близки къ результатамъ, получаемымъ по способу Henschberg'a и Stohmann'a.

По мнѣнію Бабанчикова способъ Кoenig'a не применимъ для количественнаго опредѣленія клетчатки, такъ какъ онъ, во первыхъ, даетъ вышіе цифры для клетчатки

растительныхъ пищевыхъ средствъ, чѣмъ способъ Неппе-berg'a; во вторыхъ, не хорошо освобождаетъ клетчатку отъ бѣлковыхъ веществъ и въ 3-хъ, по трудности выполнения и слишкомъ медленной фильтраціи.

50) Способъ Бабаичикова¹⁾ представляетъ собою способъ Стефановскаго дополненный промываніемъ полученной по Стефановскому клетчатки горячимъ или холоднымъ растворомъ ѣдкаго кали, промываніемъ затѣмъ горячей и холодной водой до полного исчезновенія щелочной реакціи, наконецъ горячимъ и холоднымъ 95 % спиртомъ и эфиромъ; затѣмъ остатокъ высушивается и взвѣшивается.

По изслѣдованіямъ автора, клетчатка полученная этимъ способомъ чище и содержитъ меньше бѣлковъ и золы, чѣмъ клетчатка, полученная по способу Неппеberg'a и Stohmann'a.

III.

Результаты собственныхъ изслѣдованій и ихъ оцѣнка.

Матеріалами для изслѣдованія служили намъ: 1) вата обезжиренная эфиромъ въ аппаратѣ Soxlet'a и высушенная до постояннаго вѣса. Она содержала въ среднемъ (см. таблица I) 0,84 % пукленна, 1,41 % пентозановъ и 0,09 % золы, такъ что остатокъ въ 97,66 % можетъ быть принятъ за целлюлозу. 2) фильтровальная бумага, которая сперва вываривалась въ теченіе одного часа съ водою, потомъ обрабатывалась эфиромъ²⁾, и высушивалась. Эта бумага содержала

1) Op. cit. стр. 54 и 55.

2) P. Veith land. Ver. St. 33. Pag. 203. P. Veith напечалъ въ фильтровальныхъ бумагахъ отъ 0,161 до 0,314 % растворимыхъ въ эфирѣ веществъ, при чемъ онъ и указалъ на то, что вслѣдствіе этого при опредѣленіи жира по Soxlet'у получается ошибка, хотя и незначительная, но все-таки заслуживающая вниманія.

въ среднемъ 0,7 % пуклена, 4,08 % пептозановъ, 1,27 % зола и поэтому 93,95 % чистой целлюлозы, 3) ржаная солома (съ 8,2 % воды). Вода опредѣлялась высушиваніемъ при 102° известнаго количества матеріала до постояннаго вѣса послѣдняго, 4) древесная шерсть (Holzwolle) (съ 7,32 % воды), 5) пшеничныя отруби (съ 13,15 % воды), 6) ржаная мука (съ 11,61 % воды), 7) пшеничная мука крупнаго помола (съ 9,9 % воды), 8) ячменная крупа (съ 15,62 % воды), 9) гречневая крупа (съ 10,04 % воды), 10) ситная пшеничная мука (съ 14,56 % воды).

Эти матеріалы съ самаго начала были приобрѣтены въ такомъ количествѣ, чтобы хватило на все изслѣдованіи¹⁾ и сохранились въ чистыхъ просушенныхъ стеклянкахъ съ притертыми пробками, вслѣдствіе чего содержаніе воды въ матеріалахъ не могло измѣняться и все опредѣленія, слѣдовательно, производились съ матеріаломъ одного и того же состава. Два первыя вещества, какъ видно, безводны. Остальныя же были воздушно сухія и въ нихъ опредѣлялось количество воды. Это послѣднее производилось не для того, чтобы пересчитать процентное содержаніе клетчатки на сухое вещество, (такъ какъ при изслѣдованіи по различнымъ способамъ брался одинъ и тотъ же матеріалъ и потому это составляло бы лишній трудъ), а для того, чтобы разъяснить въ нѣкоторыхъ случаяхъ разницу съ цифрами другихъ изслѣдователей, которые пересчитывали на сухое вещество.

Изъ этихъ матеріаловъ клетчатка была получена по различнымъ проверяемымъ нами способамъ, въ ней были опредѣлены количества пептозановъ, азотистыхъ веществъ и зола, причемъ для опредѣленія указанныхъ веществъ въ клетчаткѣ изъ первыхъ четырехъ матеріаловъ, ваты, бумаги, соломы и древесной шерсти мы брали по 0,5—1,0 грам. и

1) Только соломы оказалось мало, поэтому для элементарныхъ анализовъ и для видоизмѣненнаго способа Л с б н и а брался другой сортъ соломы (съ 11,5 % воды).

болѣе. При другихъ же матеріалахъ для отдѣльнаго опредѣленія названныхъ примѣсей обыкновенно брали остатки отъ обработки 3 грам. исходнаго матеріала. Клетчатка, большую часть, собиралась на уплотненныхъ фильтрахъ Schleicher'a и Schülß'a, отъ которыхъ она легко отдѣляется, иногда же употреблялись асбестовые фильтры (при способѣ König'a), при чемъ для опредѣленія пентозановъ или азота клетчатка бралась вмѣстѣ съ асбестомъ. Для фильтрованія помощью водяного насоса оказалась весьма удобной воронка Franz Hugerhoff'a¹⁾. Она состоитъ изъ двухъ частей: нижняя — воронка съ отогнутыми краями раструба, прилифованными къ такимъ же краямъ верхней части. Обѣ прижимаются другъ къ другу скобками, а между ними натягивается уплотненный фильтръ, который такимъ образомъ раздѣляетъ воронку на верхнюю и нижнюю части. Воронка съ фильтруемой жидкостью ставится въ колбу, служащую для разреженія воздуха водянымъ насосомъ, чѣмъ значительно ускоряется фильтрація. При нѣкоторомъ навыкѣ фильтръ прорывается рѣдко, но если бы это и случилось, то анализъ все-таки не пропадетъ. За вычетомъ изъ полученной клетчатки пуклеиновъ, пентозановъ и зола остатокъ принимался за целлюлозу. Какъ мы увидимъ позднѣе, такой расчетъ не всегда вѣренъ, такъ какъ въ полученной клетчаткѣ навѣрное еще остаются въ большихъ или меньшихъ количествахъ неизвѣстныя или неопредѣлимые вещества.

Пентозаны опредѣлялись по способу Tollens'a и его сотрудниковъ, видоизмѣненному Souplet'омъ (loc. citato). Извѣстное количество клетчатки, полученной по разнымъ способамъ, перегонялось со 100 куб. с. HCl уд. в. 1,06 въ колбѣ вместимости около 300 куб. с. въ ваннѣ изъ металлической смѣси Розе (1 часть свинца, 1 часть олова и 2 части висмута). По отгонѣ 30 куб. с. мы каждый

2) Nachtrag I zum Preis-Verzeichniss Franz Hugerhoff. Leipzig (№ 6149).

разъ приливали черезъ воронку съ краномъ, вставленную во второе отверстіе пробки по 30 куб. с. той же кислоты, пока въ перегонѣ не получится около 400 куб. с. жидкости и пока весь фурфуролъ не перейдетъ въ отгонъ, что можно было доказать повторной реакціей на фурфуролъ съ уксуснокислымъ анилиномъ: одна капля послѣдняго на фильтровальной бумагѣ съ каплей отгона не должна давать краснаго окрашиванія. Потомъ мы прибавляли двойное количество флороглюцина (*phloroglucinum purissimum Merck*) сравнительно съ ожидаемыми количествами фурфурола. Флороглюцинъ предварительно растворялся въ такомъ количествѣ соляной кислоты удѣльнаго вѣса 1,06, чтобы вмѣстѣ съ отгономъ было 400 куб. сант. Перемѣняющую жидкость оставляли стоять. По прошествіи трехъ часовъ пробовали, даетъ ли еще капля жидкости реакцію съ уксуснокислымъ анилиномъ т. е. находится ли еще въ растворѣ свободной фурфуролъ; если окраска получалась, то подливали еще немного раствора флороглюцина въ соляной кислотѣ, снова оставляли на три часа и т. д. На другое утро осадокъ отфильтровывался на просушенномъ при 100° до постоянного вѣса фильтрѣ, промывался 200 куб. сант. перегнанной воды и высушивался при 100° въ продолженіе 4 часовъ, и послѣ охлажденія въ эксикаторѣ взвѣшивался въ тонкостѣнной стеклянкѣ съ притертой пробкой. Такъ какъ количества фурфуролъ-флороглюцида, полученные нами, но большей части, были очень невелики, то для перечисленія ихъ на пентозаны вѣсъ фурфуролъ-флороглюцида дѣлился на 1,7 и затѣмъ прямо умножался на 1,88. Изъ вѣса фурфурола поправка въ 0,0104 не вычиталась, какъ это было сдѣлано и К ö n i g'омъ¹⁾ при вычисленіи его анализомъ.

Т о П е n s²⁾ самъ предложилъ въ послѣднее время вынустить поправку 0,0104 и вмѣсто: фурфуролъ — $0,0104 \times 1,88$ вставить: фурфуролъ $\times 1,88$ т. е. для пентозановъ вообще.

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussmittel. 1898. H. 1. S. 12.

2) Zeitschr. f. ang. Chemie 1896.

Тамъ же Tollens пишетъ, что, при перегонкѣ частей растений съ HCl, фурфуроль можетъ образоваться не только изъ пентозановъ, но и изъ другихъ пока еще извѣстныхъ веществъ.

Флороглюцилъ предварительно испытывался на примѣсь дигрезорцина, для чего растворяли его въ уксусной кислотѣ, и прибавляли нѣсколько капель сѣрной кислоты. Въ присутствіи дигрезорцина должно было бы получиться фіолетовое окрашиваніе. Нашъ препаратъ оказался чистымъ.

Этотъ способъ опредѣленія пентозановъ, какъ болѣе простой и точный, нужно предпочесть опредѣленію фурфуrolа фенилгидразиномъ. Осадокъ фурфуроль - фенилъ - гидразона (т. е. $C_5H_4O-N-NHC_6H_5$) частью растворимъ въ HCl и поэтому требуется усреднять содой соляную кислоту переднюю въ перегонъ; при этомъ необходимо, чтобы послѣ усредненія въ перегонѣ содержалось извѣстное количество хлористаго натра, такъ какъ отъ этого зависитъ степень растворимости осадка.

Кромѣ того фурфуроль-фенилъ-гидразонъ менѣе устойчивъ; чтобы избѣгнуть разложенія, необходимо сушить его въ вакуумѣ при 60° .

Поэтому преимущество способа осажденія флороглюциномъ въ последнее время признается и Tollens'омъ.¹⁾

A. Stift,²⁾ провѣрившій этотъ способъ, нашелъ его весьма точнымъ. При этомъ способѣ по Tollens'у и Flinty, если и встрѣчаются иногда колебанія въ результатѣ въ нѣсколько 0/0 0/0, то они зависятъ не отъ осажденія, а отъ перегонки съ HCl, во время которой иногда происходитъ обугливаніе частицъ вещества, поднятыхъ пѣной вверхъ по стѣнкамъ колбы.

Нами были также сдѣланы 2 контрольныхъ опредѣленія съ Furfurоl'омъ puriss. полученнымъ отъ Мерек'а и были получены удовлетворительные результаты.

1) Zeitschr. f. ang. Chemie. 1896. H. 2. S. 43 и 1897. H. 1. S. 98.

2) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 898. H. 9. S. 641.

И. Weiske¹⁾ при изслѣдованіяхъ надъ усвоеніемъ пентозановъ, содержащихся въ растительныхъ питательныхъ веществахъ, указалъ на одно неудобство этого способа опредѣленія пентозановъ: при опредѣленіи пентозановъ въ калѣ барановъ, служившихъ для эксперимента, происходили сильные толчки, отъ которыхъ часто разбивались колбы. Это наблюдение не было подтверждено Fr. Düring'омъ,²⁾ работавшимъ надъ тѣмъ же матеріаломъ.

Нами замѣчено, что толчки наступаютъ только въ слѣдующихъ случаяхъ: 1) когда жидкость слишкомъ охлаждается отъ внезапнаго прибавленія соляной кислоты, 2) если колба передъ погруженіемъ въ металлическую ванну была холодна или стѣнки ея снаружи были влажны.

Перегонки целлюлезъ всѣхъ нашихъ матеріаловъ съ соляной кислотой протекали гладко за исключеніемъ клетчатки изъ древесной шерсти, при которой перегонка безъ прибавленія 3-хъ граммовъ парафина была бы невозможна вслѣдствіе образованія большого количества пѣны.

Бѣлковыя вещества (нуклеины = $N \times 6,25$) были опредѣлены по способу Кельдаля съ соблюденіемъ всѣхъ предосторожностей, указанныхъ въ работѣ профессора Хлопица³⁾.

Для опредѣленія золы известное количество высушенной клетчатки медленно сжигалось въ платиновомъ тиглѣ на маломъ пламени; послѣ обугливанія тигель прокаливался на болѣе сильномъ пламени бузеновской горѣлки до полученія совершенно бѣлой золы. Послѣ охлажденія въ эксикаторѣ тигель вмѣстѣ съ золой взвѣшивался и изъ полученнаго вѣса вычитался вѣсъ тигля.

Затѣмъ мы производили элементарный анализъ клетчатки

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. В. 20. Н. 5.

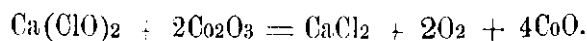
2) Journal f. Landw. 1897. Н. 1. S. 82.

3) Матеріалы для оцѣнки воздуха и жидкости канализаціонныхъ стоковъ въ санитарномъ отношеніи. 1899 г, стр. 22. Спб. Изд. Мед. Департ.

съ той цѣлью, чтобы имѣть некоторый критеріумъ чистоты клетчатки, получасмой по различнымъ способамъ.

Такъ какъ изъ муки и даже изъ отрубей получается сравнительно мало клетчатки, то, чтобы получить изъ этихъ матеріаловъ достаточное количество клетчатки по способу Lebbin'a равно какъ и по нашему видоизмѣненію этого способа, потребовалось бы перекиши водорода бѣльшее количество, чѣмъ мы располагали; по этой причинѣ клетчатка для элементарнаго анализа была получена изъ ржаной соломы; эта солома содержала 11,5% воды, а полученная изъ нея по различнымъ способамъ клетчатка содержала приведенныя въ таблицѣ VI количества нукленновъ, пентозановъ и зола. Элементарные анализы были выполнены по способу, описанному Hess'омъ, Erdmann'омъ, Marschand'омъ, Streckel'омъ, Löwe и другими¹⁾. Сжиганіе производилось въ трудно-плавкой трубкѣ съ окисью мѣди въ струѣ кислорода. Възвышенное количество клетчатки вводилось въ трубку въ платиновой лодочкѣ. Для сжиганія мы пользовались печью „Erlenmeyer'a“. Такъ какъ въ клетчаткѣ были азотъ содержащія вещества, то на обоихъ концахъ сжигательной трубки были помещены пробки изъ мѣдной сѣтки, которыя сильно накаливались и возстановлялись передъ каждымъ сжиганіемъ метилъ-алкоголемъ. Аппаратъ былъ составленъ и самое сжиганіе производилось точно согласно указаніямъ Fresenius'a.

Необходимый для сжиганія кислородъ былъ полученъ изъ хлориновой извести $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, которая при кипяченіи въ присутствіи небольшого количества окиси кобальта и его солей выделяетъ кислородъ. Реакція идетъ по слѣдующему уравненію :



Такъ какъ подробныхъ указаній для этого способа получения кислорода намъ не удалось найти, то считаемъ не

1) Приведены въ *Anleitung zur Quantitativen Analyse* von Dr. C. R. Fresenius B. II.

лишимъ указать, что хорошіе результаты мы получили, работающая слѣдующимъ образомъ.:

150 грам. хлоридной извести тщательно смѣшивались съ 600 грам. воды и помѣщались въ колбу вмѣстимостью въ два литра; къ этой смѣси приливалось нѣсколько капель концентрированного раствора азотнокислого кобальта, смѣсь взбалтывалась, и послѣ прибавленія 40 граммовъ измельченнаго парафина, колба закрывалась каучуковой пробкой съ отверстиемъ, черезъ которое проходила отводная трубка. Для очистки кислорода пропускался черезъ крепкій растворъ ѣдкаго калия. Колба нагревалась на асбестовой пластинкѣ надъ бунзеновской горѣлкой. При 70° начиналось выдѣленіе газа и протекало всегда равномерно; съ этого момента можно значительно уменьшить пламя, такъ какъ реакція сопровождается выдѣленіемъ теплоты.

Для скорѣйшаго полученія желаемого количества кислорода можно поставить заразъ нѣсколько колебъ, а отводныя трубки ихъ соединить послѣ промыванія въ одну. Такъ какъ обыкновенный способъ полученія кислорода изъ бертолетовой соли и перекиси марганца не рѣдко сопровождается разрывомъ сосуда, чего нельзя опасаться при способѣ съ хлоридной известью, то мы предлагаемъ этотъ способъ, какъ болѣе удобный.

Чтобы испытать дѣйствіе сжигательнаго прибора, нами было сдѣлано пробное сжиганіе два раза перекристаллизованной шавелевой кислоты, которая по формулѣ $(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ содержитъ 19,4% С и 4,7% Н. При этомъ получено изъ 0,553 грам. шавелевой кислоты 0,223 гр. H_2O , что соответствуетъ 0,025 гр. Н или 4,52% Н, и 0,385 гр. CO_2 , что соответствуетъ 0,105 гр. С или 19% С.

а) **Способъ Henneberg'a и Stohmann'a.** 3 грамма изслѣдуемаго вещества разбалтывались въ стаканѣ вмѣстимостью въ 400 куб. сант. съ 200 куб. сант. 1,25 процентной H_2SO_4 (50 грам. H_2SO_4 на 1 литръ воды; той смѣси бралось 50 к. с. и разбавлялось 150 куб. сант. воды). Разбалтываніе

должно быть не столько полнымъ, чтобы не оставалось комковъ; послѣ чего смѣсь кипятилась въ продолженіе получаса.

На стаканахъ дѣлалась помѣтка, обозначающая объемъ 200 куб. сант. Испаряющуюся при кипяченіи воду пополняли вновь приливаемой горячей водой, чтобы избѣжать измѣненія концентраціи. Послѣ кипяченія жидкости давали стоять около получаса, потомъ отсасывали ее съ осадка, для чего служила маленькая воронка, плотно обтянутая до шейки двойнымъ слоемъ шелковой матеріи, служащей обыкновенно для изготовленія самаго мелкаго сита.

Кверху обращенный толкій конецъ воронки соединялся каучуковой, потомъ стеклянной трубкой, снабженной краномъ, съ эрменейеровской колбой, въ которой разрѣжался воздухъ водянымъ насосомъ. Опрокинутая широкимъ концомъ къ низу воронка погружалась въ жидкость такъ, чтобы не касаться осадка и край открывался настолько, чтобы жидкость медленно всасывалась въ колбу, при чемъ осадокъ оставался въ стаканѣ. Послѣ отсасыванія жидкости край закрывался, воронка нѣсколько поднималась и, если при этомъ нѣкоторыя частицы клѣтчатки окажутся прилипшими къ матеріи, то, сжимая каучуковую трубку, выливаютъ жидкость, оставшуюся въ воронкѣ, обратно въ стаканъ у ея отмываютъ клѣтчатку отъ матеріи; послѣ чего еще ополаскиваютъ водой изъ шприца. Въ отдѣленной такимъ образомъ жидкости никогда не наблюдалось невооруженнымъ глазомъ присутствія частицъ клѣтчатки. Результаты были тѣ же, что и при декантированіи, съ тою разницею, что при употребленіи этого прибора требуется для опредѣленія только $\frac{1}{3}$ прежняго времени. Къ остатку приливалась перегнанная вода до марки и жидкость опять кипятилась $\frac{1}{2}$ часа, и это еще повторялось послѣ вторичнаго отсасыванія жидкости. Потомъ остатокъ кипятился съ 200,0 куб. с. 1,25 % раствора ѣдкаго калия, а послѣ этого 2 раза съ водою по $\frac{1}{2}$ часа. По окончаніи кипяченія остатокъ собирался на высушенномъ до постояннаго вѣса фильтрѣ, промывался кипящей водой, спиртомъ и эфиромъ,

высушивался при 102° въ сушильномъ шкафу и послѣ охлажденія въ эксикаторѣ взвѣшивался. Полученная такимъ образомъ клѣтчатка сохранялась до дальнѣйшаго употребленія въ стеклянныхъ банкахъ съ притертыми пробками. Въ этой клѣтчаткѣ было опредѣлено количественно содержаніе азота, пентозановъ и золы.

Изъ всѣхъ опредѣленій клѣтчатки первыя два, т. е. одно въ фильтровальной бумагѣ, а другое въ ватѣ были сдѣланы не въ стаканѣ, а въ чашкѣ, при чемъ бралась тройная порціи жидкости, и матеріала. Замѣчательно то, что результаты въ послѣднемъ случаѣ были выше, нежели при обработкѣ 3 граммовъ въ стаканахъ. При работѣ съ чашками мы получили слѣдующія числа.

Отъ 9,0 гр. обезжир. ваты осталось 8,3361 гр. клѣтч. = 92,62%

„ 9,0 гр. очищен. филтр. бум. 8,4005 „ „ = 93,41%

а при работѣ съ стаканами

отъ 3,0 обезжиренн. ваты остался 2,6685 клѣтчатки = 88,94%

„ 3,0 очищенной бумаги „ 2,72 „ = 90,67%

Хотя эти числа сильно разнятся, но тѣмъ не менѣе способъ Неппбергга при одинаковыхъ условіяхъ напр. при кипяченіи одинаковыхъ количествъ въ одинаковой формѣ посуды давалъ весьма хорошіе результаты.

Изъ 3,14 гр. ржаной соломы мы получили 1,429 клѣтч. = 45,51%

„ 3,138 „ „ „ „ „ 1,426 „ = 45,45 „

„ 3,0 „ пшеничн. отруб. „ „ 0,148 „ = 4,93 „

„ 3,0 „ „ „ „ „ 0,1465 „ = 4,88 „

„ 3,0 „ ржаной муки „ „ 0,056 „ = 1,86 „

„ 3,0 „ „ „ „ „ 0,0585 „ = 1,95 „

„ 3,0 „ древесн. шерст. „ „ 1,8495 „ = 61,65 „

„ 3,0 „ „ „ „ „ 1,913 „ = 63,77 „

„ 3,0 „ крупн. пшеп. мук. „ „ 0,062 „ = 2,07 „

„ 3,0 „ „ „ „ „ 0,0615 „ = 2,05 „

„ 3,0 „ ячмен. крупы „ „ 0,0255 „ = 0,85 „

„ 3,0 „ „ „ „ „ 0,0345 „ = 1,15 „

„ 3,0 „ гречп. „ „ „ 0,0196 „ = 0,65 „

Изъ 3,0 гр. гречи. крупы мы получили	0,02 клетч. =	0,67 %
„ 3,0 „ ситн. пшеп. м. „ „	0,010 „ =	0,33 „
„ 3,0 „ „ „ „ „ „	0,0149 „ =	0,47 „

Нѣкоторыя изъ здѣсь встрѣчающихся колебаній между цифрами зависятъ, навѣрное, отъ неравномернаго возобновленія иенарывнейшей воды при разныхъ опредѣленяхъ, отчего измѣнилась концентрація кислоты или щелочи.

Что касается цифръ, выражающихъ содержаніе клетчатки, то онѣ приблизительно сходны съ цифрами, полученными другими изслѣдователями. Suringar и Tollen's¹⁾ нашли, что при обработкѣ по способу Hennenberg'a растворялись 10—12% ваты и 6—7½% фильтровальной бумаги.

По Kern'u²⁾ при такой же обработкѣ шведской фильтровальной бумаги потеря равнялась 7,1—8,6%. По Бабанчикову растворявшаяся часть бумаги равнялась 11,11—12,92%. König (op. cit.), работая по способу Hennenberg'a нашелъ въ ржаной солодѣ 52,32% клетчатки, въ пшеничной мукѣ 0,41%, въ пшеничныхъ отрубяхъ 10,65% (навѣрное это было „Schälkleie“). Между тѣмъ какъ Бабанчиковъ нашелъ въ отрубяхъ 4,8—4,9%. Эти разницы могутъ между прочимъ зависѣть отъ различія матеріаловъ. Последнее особенно видно изъ опыта Lobbin'a, гдѣ одинъ сортъ ваты, обработанной по способу Hennenberg'a потеряли 12,47%, а при другомъ сортѣ 2,22%.

Кромѣ отрубей, полученныхъ по старому способу помола зерна, теперь существуетъ иной сортъ (Schälkleie), состоящий исключительно изъ наружныхъ оболочекъ зерна (кожуры), отъ которыхъ въ настоящее время стремятся освободить зерно передъ помоломъ. Поэтому первыя кромѣ всѣхъ оболочекъ зерна содержатъ большее количество крахмала, между тѣмъ какъ вто-

1) Zeitsch. d. ang. Chemie 1896. Pg. 716.

2) Journal f. Landw. 1876. S. 19.

рыя представляют собой материалъ почти совершенно свободный отъ крахмала и клейковины.

Въ полученныхъ клетчаткахъ мы нашли слѣдующія количества азотистыхъ веществъ (нуклеинъ = $N \times 6,25$).

Въ 1,0	гр. клетч. изъ ваты	найд.	0,0053	нукл. = 0,53 %
„ 1,0	„ „ „	„	0,0044	„ = 0,44 „
„ 1,0	„ „ „ бумаги	„	0,00708	„ = 0,71 „
„ 1,0	„ „ „	„	0,0044	„ = 0,44 „
„ 1,0	„ „ „ соломы	„	0,00265	„ = 0,27 „
„ 1,0	„ „ „	„	0,00354	„ = 0,35 „
„ 0,9	„ „ „древ. перс.	„	0,00708	„ = 0,78 „
„ 0,86	„ „ „	„	0,0053	„ = 0,62 „
„ 0,1785	гр. изъ пшеничн. отр.	найд.	0,0062	„ = 3,47 „
„ 0,1785	„ „ „	„	0,0053	„ = 2,96 „

Въ клетчаткѣ изъ остальныхъ нашихъ материаловъ нельзя было количественно опредѣлить нуклеиновъ, потому что она содержала только слѣды азота. Изъ этого видно, что белковая вещества при способѣ Неппеберг'а удаляются хорошо. Въ клетчаткѣ остались еще слѣдующія количества пептозановъ:

Въ 3,0	гр. клетч. изъ ваты	найд.	0,03384	пепт. = 1,13%
„ 1,789	„ „ „	„	0,0265	„ = 1,48 „
„ 3,0	„ „ „ бумаги	„	0,0612	„ = 2,04 „
„ 1,458	„ „ „	„	0,0314	„ = 2,15 „
„ 1,357	„ „ „ соломы	„	0,2741	„ = 20,2 „
„ 1,068	„ „ „	„	0,1923	„ = 18,0 „
„ 1,0	„ „ „древ. перс.	„	0,1678	„ = 16,78 „
„ 1,834	„ „ „	„	0,3239	„ = 17,66 „
„ 0,1785	„ „ „пшеничн.отр.	„	0,012	„ = 12,11 „
„ 0,1785	„ „ „	„	0,0123	„ = 12,12 „

Въ остаткѣ отъ 3,0 гр. вещества остальныхъ нашихъ материаловъ нашлись лишь слѣды пептозановъ, такъ какъ полученные при перегонкѣ съ HCl. слѣды фурфурола давали съ растворомъ флороглюцина только красноватое окрашивание жидкости, но никакого осадка. Чтобы получить опредѣленное

количество пентозановъ въ клетчаткѣ изъ муки, потребовалось бы приготовить клетчатку изъ многихъ порцій, такъ какъ въ мукѣ содержаніе клетчатки незначительно. Въ виду того, что въ получаемыхъ изъ 3 грам. муки количествахъ клетчатки пентозановъ содержится слишкомъ мало для количественнаго опредѣленія (слѣды), опредѣленія ихъ въ клетчаткѣ можно не производить. Можно безъ значительной ошибки допустить, что содержаніе ихъ будетъ не очень многимъ отличаться отъ содержанія пентозановъ въ клетчаткѣ, полученной изъ отрубей.

Изъ этихъ же цифръ видно, что большая часть пентозановъ при обработкѣ по способу Непнеберг'а соломы, древесины и отрубей остается нерастворенной, что и составляетъ важный недостатокъ этого способа. После обработки соломы, по способу Непнеберг'а осталось 45,48% клетчатки и въ ней 19,1% пентозановъ, что составитъ 8,686% исходнаго матеріала, какъ это видно изъ слѣдующаго расчета:

$$100 : 45,48 = 19,1 : X.$$

$$X = \frac{45,48 \cdot 19,1}{100} = 8,686 \%$$

Въ необработанной ржаной соломѣ находится 27—29% пентозановъ; слѣдовательно, болѣе, чѣмъ $\frac{1}{3}$ первоначальныхъ пентозановъ остались въ клетчаткѣ. Близкія данныя находятся и въ работахъ Кoenig'а, Düring'а и другихъ (l. c.).

Содержаніе золы въ клетчаткѣ, полученной по Непнеберг'у, было слѣдующее:

Послѣ сжиганія

0,928 гр. клетч. изъ	ваты	дав. 0,0007 гр. золы = 0,075%
0,5 " " "	" " "	0,0003 " " = 0,06 "
1,095 " " "	флт. бум.	" 0,0035 " " = 0,32 "
0,5 " " "	" " "	" 0,0025 " " = 0,46 "
0,399 " " "	соломы	" 0,0011 " " = 0,27 "
0,5 " " "	" " "	" 0,0020 " " = 0,40 "
0,5 " " "	древесн. шерс.	" 0,0032 " " = 0,64 "
0,5 " " "	" " "	" 0,0028 " " = 0,56 "

0,1785	гр.клетч.изъ пшен.отруб.дав.	0,0038	гр.зола	= 2,12	%
0,1709	" " " " " "	0,0036	" "	= 2,10	"
0,056	" " " ржаной муки "	0,0012	" "	= 2,14	"
0,0585	" " " " " "	0,0014	" "	= 2,39	"
0,062	" " "груб.пшен.муки"	0,0008	" "	= 1,30	"
0,0615	" " " " " "	0,0004	" "	= 0,65	"
0,0255	" " " ячменн. крупы "	0,0003	" "	= 1,17	"
0,0345	" " " " " "	0,0008	" "	= 2,32	"
0,0196	" " " гречн. крупы "	0,0006	" "	= 3,06	"
0,02	" " " " " "	0,0009	" "	= 4,50	"
0,01	" " " сит. пшен. муки "	0,0006	" "	= 6,00	"
0,0149	" " " " " "	0,0014	" "	= 9,40	"

Вышеприведенныя содержанія зола не высоки и ими можно пренебречь, если въ исходномъ матеріалѣ не было песка и частицъ земли. Что касается высокой цифры въ последнемъ примѣрѣ, то это объясняется именно упомянутыми примѣсами. Въ виду того, что для опредѣленія зола берутся весьма небольшія количества клетчатки, то разниця въ вѣсѣ зола въ 0,0008 грам., которая можетъ зависеть уже отъ одного зернышка песка, весьма сильно вліяетъ на % содержаніе зола; такое предположеніе не стоитъ въ противорѣчій съ найденными количествами клетчатки изъ исходнаго матеріала.

Для элементарнаго анализа бралась клетчатка, полученная этимъ способомъ изъ ржаной соломы. Эта клетчатка содержала

въ 1,0	грам.	0,00885	гр. нуклеина	= 0,885	%
" 0,5	"	0,00354	"	= 0,71	"
" 0,5	"	0,0994	пентозановъ	= 19,88	"
" 0,5	"	0,1002	"	= 20,04	"
" 0,5	"	0,0019	зола	= 0,38	"
" 0,5	"	0,0016	"	= 0,32	"

(Смотри таблицу VI.)

I. Для сжиганія взято 0,4035 гр. клетчатки
 Въ лодочкѣ осталось 0,0027 " зола
 Сгорѣло 0,4008 "

Отъ сжиганія получено 0,2271 гр. воды = 0,0252 гр. Н
 = 6,28% Н
 и 0,6437 гр. CO₂ = 0,1755 С
 = 43,78% С.

II. Для сжиганія взято 0,3114 гр. клетчатки
 Въ лодочкѣ осталось 0,0027 „ зола
 Сгорѣло 0,3087 „

Отъ сжиганія получено 0,182 Н₂O = 0,0202 Н = 6,5% Н
 и 0,503 CO₂ = 0,1370 С = 44,38% С.

Чистая клетчатка по формулѣ (C₆H₁₀O₅)ⁿ содержала бы 44,44% С и 6,17% Н. По изслѣдованіямъ Копіг¹⁾ полученная по способу Непнеберг^а клетчатка содержитъ большее количество углерода, чѣмъ чистая целлюлоза влѣдствіе содержанія значительныхъ количествъ лигнина, вещества болѣе богатаго углеродомъ, чѣмъ клетчатка. Полученныя нами при анализѣ клетчатки почти теоретическія цифры углерода объясняются различіемъ исходнаго матеріала, т. к. солома содержитъ менѣе лигнина и другихъ инкрустирующихъ веществъ, чѣмъ дерево, клетчатку котораго повидимому изслѣдовалъ Копіг.

Послѣ окрашиванія слабымъ растворомъ іода, въ клетчаткѣ, полученной по способу Непнеберг^а изъ отрубей, подъ микроскопомъ видны всѣ слои оболочки, при чемъ клетчатка совершенно одинаковаго цвѣта и почти прозрачна, а клетки пустыя. Изъ всего этого видимъ, что хотя способъ Непнеберг^а оказываетъ практикѣ важныя услуги, но въ теоретическомъ отношеніи онъ не удовлетворяетъ тѣмъ требованіямъ, которыя можно было бы поставить для опредѣленія целлюлозы, т. к. съ одной стороны дѣйствуетъ разрушительно на целлюлозу, а съ другой, не вполне удаляетъ пентозаны. Въ виду послѣдняго обстоятельства Копіг^{омъ} предложенъ другой способъ, имѣющій главною цѣлью удаленіе пентозановъ.

1) Die menschlichen Nahrungs u. Genussmittel II S. 270.

в) **Способъ J. Koenig'a.** Такъ какъ по двумъ разновидностямъ способа Koenig'a (смотри стран. 59), а именно при вареніи въ колбѣ и вареніи въ автоклавѣ, получались, по словамъ Koenig'a, хорошіе и совсѣмъ одинаковые результаты, а по третьей (вареніе въ чашкахъ на открытомъ огнѣ) — результаты были не многиъ удовлетворительны, то намъ казалось излишнимъ провѣрять все 3 разновидности способа, и мы ограничились лишь одной — вареніемъ въ колбѣ.

Исслѣдованіи производились такимъ образомъ: около 3,0 граммовъ вещества помещались въ колбу емкостью въ 600—700 куб. сант., затѣмъ туда же вливались 200,0 куб. сант. глицерина уд. в. 1,23, къ которому прибавлено 20,0 гр. крѣпкой сѣрной кислоты на каждый литръ, при чемъ вливаемымъ глицериномъ смывались приставшіе къ стѣнкамъ колбы частицы вещества.

Колба ставилась на асбестовую пластинку, закупоривалась резиновой пробкой съ двумя отверстиями; въ одно отверстие вставлялся термометръ почти до дна колбы, а въ другое стеклянная трубочка, кончавшаяся тотчасъ подъ пробкой, и соединенная съ поставленнымъ вертикально холодильникомъ короткой каучуковой трубкой, для того, чтобы можно было взбалтывать колбу. Когда при нагреваніи жидкость достигаетъ температуры 120—130, она часто начинаетъ пѣниться, почему и необходимо ее нѣсколько разъ взбалтывать; но какъ скоро жидкость закипаетъ, падающія изъ холодильника обратно капли разбиваютъ пѣну. Во время варки жидкость, по словамъ автора, все время держится при 131°—133°, но мы замѣтили гораздо большія колебанія, не зависѣвшія совсѣмъ отъ изслѣдователя, а именно между 131—139°; при самомъ осторожномъ нагреваніи на уменьшенномъ огнѣ съ трудомъ удавалось держать температуру между 131—135°. Когда жидкость прокипѣла въ теченіе одного часа, ее охлаждали до 90°—80° и приливали къ ней медленно, при постоянномъ взбалтываніи 200—250 куб. ст. кипящей воды, фильтровали черезъ асбестовый или черезъ описанный на стр. 61 фильтр

при помощи водяного насоса и промывали 300—400 куб. с. кипящей воды, затѣмъ 50 куб. с. согрѣтаго 93 % спирта и, наконецъ, теплой смѣсью эфира со спиртомъ до тѣхъ поръ, пока стекавшая жидкость совершенно обезцвѣчивалась. Послѣ этого азбестовый фильтръ вмѣстѣ съ остаткомъ переносился въ колбу для опредѣленія пентозановъ или азота. Бумажные же фильтры съ остаткомъ высушивались и взвѣшивались, а для опредѣленія золы сжигались. Удельный вѣсъ глицерина постоянно регулировался, придерживаясь цифры 1,23. Онъ сохранялся въ стеклянкѣ съ притертой пробкой, чтобы не притягивать влаги изъ воздуха; смѣсь глицерина съ сѣрной кислотой никогда не заготовлялось болѣе одного литра, такъ какъ черезъ нѣкоторое время наступало темное окрашиваніе, которое, быть можетъ, сопровождается частичнымъ разложеніемъ.

Азбестовые фильтры приготовлялись слѣдующимъ образомъ: въ воронку, вставленную для разрѣженія воздуха въ эрленмейеровскую колбу, помещалась фарфоровая пластинка — ситечко = 6,5 сант. діаметра, съ довольно большими отверстиями. На эту пластинку при дѣйствіи насоса вливаютъ постепенно мелко-волоконистый, размѣщенный въ водѣ и предварительно прокаленный азбестъ до тѣхъ поръ, пока стекающая вода не будетъ совершенно прозрачной, что достигается уже при тонкомъ слое азбеста (около 1—2 м.м.). Послѣ фильтрованія азбестовый фильтръ вмѣстѣ съ осадкомъ легко можно вынуть изъ воронки, приподнявши снизу стеклянной палочкой фарфоровую пластинку и затѣмъ отделить его отъ послѣдней, безъ малѣйшей потери.

По способу König'a мы получили для содержанія клетчатки въ испытуемыхъ матеріалахъ слѣдующія цифры.

Отъ 3,037 гр. ваты мы получ.	2,5402 гр. остатка	= 83,63 % +
„ 3,0 „	2,5885 „ „	= 86,95 %
„ 3,0 „ бумаги	2,2154 „ „	= 73,84 % +
„ 3,0 „ „	2,2075 „ „	= 73,58 % +
„ 3,0 „ „	2,409 „ „	= 80,30 %
„ 3,168 „ соломы	1,346 „ „	= 42,22 % +

Отъ 2,888 гр. соломы мы получ.	1,225	гр. остатка	= 42,38 %	+
„ 3,0 „ „ „	1,325	„ „	= 44,17 %	
„ 2,0 „ „ „	0,933	„ „	= 46,65 %	
„ 3,0 „ древ. шерсти „	1,3365	„ „	= 44,55 %	+
„ 3,221 „ „ „	1,5455	„ „	= 47,98 %	
„ 3,0 „ пшен. отруб. „	0,1391	„ „	= 4,63 %	+
„ 3,0 „ „ „ „	0,1602	„ „	= 5,33 %	
„ 3,0 „ ржаной муки „	0,067	„ „	= 2,23 %	+
„ 3,0 „ „ „ „	0,098	„ „	= 3,26 %	
„ 3,0 „ груб. пш. муки „	0,057	„ „	= 1,90 %	
„ 3,0 „ „ „ „	0,0635	„ „	= 2,12 %	
„ 3,0 „ ячмени. крупы „	0,0257	„ „	= 0,85 %	
„ 3,0 „ „ „ „	0,0402	„ „	= 1,33 %	
„ 3,0 „ греч. крупы „	0,0291	„ „	= 0,97 %	
„ 3,0 „ „ „ „	0,028	„ „	= 0,93 %	
„ 3,0 „ ситч. пш. муки „	0,0202	„ „	= 0,66 %	
„ 3,0 „ „ „ „	0,0180	„ „	= 0,60 %	

Изъ этихъ опредѣленій видимъ, что предложенный К ö - nig'омъ растворитель сильно разрушаетъ целлюлозу, такъ какъ изъ ваты растворялись 13,05 до 16,37 %, а изъ бумаги даже 19,07—26,42 %. 0,361 гр. полученной этимъ способомъ клетчатки изъ бумаги были вторично обработаны тѣмъ же самымъ растворителемъ въ теченіе нѣсколькихъ часовъ, при чемъ послѣ промыванія и сушенія осталось только 0,1705 т. е. 47,22 %. К ö nig самъ указываетъ своими таблицами на то, что чѣмъ дольше продолжается кипяченіе, тѣмъ меньше получается клетчатки. При кипяченіи по этому способу фильтровальная бумага превращалась въ кашицеобразную массу, тогда какъ при способѣ Неппегг'а она получалась всегда почти въ неизмѣненномъ видѣ. Изъ опыта съ повторной обработкой клетчатки видно, что полученные при этомъ способѣ цифры не показываютъ намъ точнаго содержанія клетчатки въ испытуемомъ матеріалѣ. Хотя во время опытовъ мы придерживались всѣхъ

условій, рекомендованихъ авторомъ, тѣмъ не менѣе имѣло мѣсто довольно значительное колебаніе температуры. Жидкость начинала кипѣть при $131\text{---}133^{\circ}$ и на этой температурѣ держалась около пяти минутъ, послѣ чего она постепенно повышалась и доходила иногда даже до 139° , при чемъ при различныхъ матеріалахъ колебанія были не одинаковы. На это мы обращали особенное вниманіе, потому что авторъ способа говоритъ: „температура жидкости (смѣсь сѣрной кислоты съ глицериномъ у. в. 1,23) во все время кипяченія съ обратнымъ холодильникомъ постоянно держится между $131\text{---}133^{\circ}$, настолько постоянно, что König считаетъ необходимымъ контролировать температуру ея термометромъ¹⁾. При анализахъ, обозначенныхъ крестиками, колебанія температуры выходили за предѣлы $131\text{---}135^{\circ}$ С. Впослѣдствіи мы пытались регулировать температуру уменьшеніемъ пламени бузеновской горѣлки, хотя это намъ вполнѣ и не удавалось, но жидкость все-таки кипѣла при нѣсколько низкой температурѣ и съ нѣсколько меньшими колебаніями. Для иллюстраціи того, что температура во время кипѣнія колеблется въ болѣе широкихъ предѣлахъ, чѣмъ указано авторомъ способа, приводимъ протоколъ наблюденія, сдѣланнаго нами специально для выясненія этого пункта. Для сравненія здѣсь сопоставлены два одновременныхъ наблюденія за кипѣніемъ смѣси на полномъ и на очень маленькомъ огнѣ, когда жидкость кипитъ слабо. Глицеринъ былъ уд. в. 1,23; матеріальъ—фильтровальная бумага; резервуаръ термометра по $\frac{2}{3}$ погруженъ въ жидкость.

1) O. p. cit. S. 11.

Время отъ начала кипѣнія.	Большой огонь.	Малый огонь.
0	124	128
черезъ 4 мин.	134	132
„ 11 „	136	133,5
„ 17 „	137	137—134*
„ 26 „	136	137—133*
„ 37 „	137	} 133 135 136
„ 42 „	137	
„ 45 „	137	{ 128 толчки 135 „
„ 53 „	135	136—127*
„ 58 „	136	136—129*
„ 60 „	137	133
		135

Т. е. при полномъ огонь температура поднимается до 137° и держится довольно постоянно, на очень маломъ огонь замѣчаются колебанія, выходящія изъ интервала $131—133^{\circ}$ внизъ и вверхъ и эти колебанія обуславливаются неравномернымъ нагреваніемъ содержимаго колбъ вслѣдствіе слабого кипѣнія, т. к. взбалтываніе всегда быстро понижало или уравнивало наблюдаемую температуру (см. цифры, помѣченныя звѣздочками).

Такъ какъ однородная жидкость должна имѣть постоянную точку кипѣнія при постоянномъ давленіи, то выше приведенное явленіе можетъ показаться страшнымъ; въ дѣйствительности здѣсь никакого противорѣчія физическимъ законамъ не имѣется, такъ какъ наша жидкость состояла изъ глицерина, воды и сѣрной кислоты и не во всякій моментъ кипяченія была однородной. При сильномъ кипѣніи смѣси, воды будетъ больше находится въ парообразномъ состояніи

такъ какъ вода имѣетъ болѣе низкую температуру кипѣнія, а вслѣдствіе этого увеличивается въ смѣси концентрація глицерина; это послѣднее обстоятельство вліяетъ уже на повышеніе точка кипѣнія. При высшей же температурѣ, какъ показываютъ таблицы К ö n i g 'а, целлюлоза болѣе растворяется. И такъ, вслѣдствіе того, что нельзя точно регулировать температуру, полученные результаты всегда будутъ колебаться. Въ виду сказаннаго, можно теоретически ожидать, что опредѣленія клѣтчатки по К ö n i g 'у, сдѣланныя въ автоклавѣ, будутъ давать болѣе постоянныя результаты.

Профессоръ Kellner, Dr. Fr. Hering и Dr. O. Zahn¹⁾ недавно сдѣлали по способу К ö n i g 'а опредѣленія целлюлозы въ кормовыхъ веществахъ и въ калѣ травоядныхъ, и въ полученной клѣтчаткѣ опредѣлили также количественно пентозаны, нуклеины и золу. Хотя они работали и въ автоклавѣ, но все-таки можно отмѣтить такія колебанія, какъ 14,75—15,35% и 30,6—31,3%. По способу К ö n i g 'а мы находили въ продуктахъ помола, (въ особенности за вычетомъ пентозановъ, нуклеиновъ и золы) клѣтчатки больше, чѣмъ по способу Н e n n e b e r g 'а, хотя при послѣднемъ способѣ клѣтчатка разрушается гораздо менѣе.

Тоже самое намель К ö n i g , равно какъ и Б а б а н ч и к о в ѣ , Kellner, Hering и Zahn. Послѣдніе получили разницу до двухъ процентовъ. Изъ всего этого мы можемъ сдѣлать заключеніе, что при способѣ К ö n i g 'а остаются нерастворенными какія-то неизвѣстныя намъ, или неопредѣлимыя пока вещества, которыя при способѣ Н e n n e b e r g 'а удаляются изъ клѣтчатки раствореніемъ въ щелочи.

Присутствіе этихъ неизвѣстныхъ примѣсей еще подтверждается во первыхъ неоднороднымъ видомъ полученной по способу К ö n i g 'а клѣтчатки, во-вторыхъ, микроскопическимъ изслѣдованіемъ при окрашиваніи іодомъ.

1) Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussmitt. 1899. H. 10.

При окраскѣ можно было убѣдиться, что оставшіяся неразрушенными клѣточки исходнаго вещества имѣли содержимое, окрашивающееся іодомъ въ темный цвѣтъ; отъ этого клѣтчатка не была такъ однородна и прозрачна, какъ клѣтчатка, полученная по способу *Henneberg*'а.

Въ клѣтчаткѣ, полученной по способу *König*'а мы нашли слѣдующія количества азотистыхъ веществъ:

Въ 1,2578 гр. клѣтч. изъ	ваты	0,00708 гр. нукл. = 0,56 %
„ 1,0	„ „ „	0,0053 „ „ = 0,53 „
„ 1,4225	„ „ „ бумаги	0,0085 „ „ = 0,6 „
„ 1,561	„ „ „ „	0,00796 „ „ = 0,5 „
„ 0,5	„ „ „ соломы	0,00708 „ „ = 1,41 „
„ 1,0	„ „ „ „	0,0133 „ „ = 1,33 „
„ 0,751	„ „ „ „древ. шерст.	0,00648 „ „ = 0,86 „
„ 0,429	„ „ „ „ „	0,0053 „ „ = 1,23 „
„ 0,16	„ „ „ „шпеч. отруб.	0,0079 „ „ = 4,94 „
„ 0,16	„ „ „ „ „	0,0079 „ „ = 4,94 „

Въ клѣтчаткѣ изъ остальныхъ нашихъ матеріаловъ азотистыхъ веществъ содержалось такъ мало, что ихъ нельзя было опредѣлить количественно.

Приведенныя цифры намъ показываютъ, что въ клѣтчаткѣ *König*'а остается нераствореннымъ большее количество бѣлковыхъ веществъ, чѣмъ въ клѣтчаткѣ *Henneberg*'а, но разница не велика и это не давало бы основанія отвергать этотъ способъ. У *Kellner*'а, *Hering*'а и *Zahn*'а (op. cit.) разница большая и иногда по способу *König*'а было найдено вдвое больше азота, чѣмъ по способу *Henneberg*'а.

Бабаичиковъ нашелъ въ клѣтчаткѣ, полученной по способу *König*'а, изъ отрубей 5,86 % бѣлковъ, между тѣмъ какъ по *Henneberg*'у 3,05 %. У насъ разница много меньше.

Опредѣленіе пентозановъ въ клѣтчаткѣ, полученной по способу *König*'а, дало слѣдующіе результаты:

Въ 2,525 гр. клѣтч. изъ	ваты	— 0,0289 гр. пент. = 1,14 %
„ 0,8050	„ „ „ „	„ только слѣды = —

Въ 2,815	гр. клетч. изъ	бумаги	— 0,025	гр. пент. = 0,88 %
„ 0,9485	„ „ „	„ „	„ 0,0143	„ „ = 1,5 „
„ 1,521	„ „ „	соломы	„ 0,625	„ „ = 4,1 „
„ 0,933	„ „ „	„ „	„ 0,042	„ „ = 4,5 „
„ 1,503	„ „ „	древ. шерст.	„ 0,08948	„ „ = 5,95 „
„ 0,522	„ „ „	„ „	„ 0,0289	„ „ = 5,52 „

Въ клетчаткѣ остальныхъ матеріаловъ даже изъ отрубей, нельзя было доказать присутствія пентозановъ. Это намъ показываетъ, что при способѣ Кѳнигъа въ самомъ дѣлѣ гораздо лучше растворяются пентозаны, но что изъ дерева и соломы глицеринъ и H_2SO_4 все-таки не могутъ удалить ихъ вполне. Въ виду же того, что клетчатка, полученная по способу Нейнебергъа изъ муки и крупы содержитъ пентозановъ только слѣды, которые и не могутъ вліять на результаты опредѣленія клетчатки, то изъ-за этихъ ничтожныхъ количествъ мы не находимъ нужнымъ перемѣнить способъ Нейнебергъа опредѣленія клетчатки въ этихъ матеріалахъ на способъ Кѳнигъа, который гораздо болѣе разрушаетъ клетчатку и даетъ далеко не такія согласныя цифры. Такъ какъ въ соломѣ, въ сѣнѣ и въ клеверѣ при способѣ Нейнебергъа остаются слишкомъ большія количества (до 20%) пентозановъ, и такъ какъ для опредѣленія клетчатки въ кахъ способъ Нейнебергъа, какъ доказалъ К. Мали¹⁾ также непригоденъ, то для изслѣдованія этихъ веществъ можно было бы, пока нѣтъ лучшаго, предпочесть способъ Кѳнигъа, тѣмъ болѣе, что Келлеръ, Негингъ и Запп (l. c.) получили при анализѣ этихъ же матеріаловъ по способу Кѳнигъа хорошіе результаты.

Содержаніе золы въ клетчаткѣ по способу Кѳнигъа.

Въ 0,7615	гр. клетч. изъ	ваты	— 0,0006	гр. золы = 0,076 %
„ 0,5257	„ „ „	„ „	„ 0,00033	„ „ = 0,064 „
„ 0,7929	„ „ „	бумаги	„ 0,0009	„ „ = 0,113 „

1) Archiv f. Hygiene XXXVI, N. 2, S. 158.

Въ 0,363	гр. клѣтч. изъ соломы	— 0,0063	гр. золы = 1,73	%
„ 0,5	„ „ „ „ „	0,0088	„ „ = 1,76	„
„ 0,3135	„ „ „ древ. шер. „	0,0011	„ „ = 0,35	„
„ 0,3855	„ „ „ „ „ „	0,0018	„ „ = 0,46	„
„ 0,160	„ „ „ ши.отруб. „	0,0025	„ „ = 1,56	„
„ 0,139	„ „ „ „ „ „	0,0024	„ „ = 1,72	„
„ 0,067	„ „ „ ржап. муки „	0,0008	„ „ = 1,19	„
„ 0,098	„ „ „ „ „ „	0,0009	„ „ = 0,91	„
„ 0,0570	„ „ „ гр. ши. мук. „	0,0007	„ „ = 1,23	„
„ 0,0635	„ „ „ „ „ „	0,0011	„ „ = 1,73	„
„ 0,0257	„ „ „ ячм. крупы „	0,0005	„ „ = 1,94	„
„ 0,040	„ „ „ „ „ „	0,0011	„ „ = 2,75	„
„ 0,0291	„ „ „ гречневой „	0,0002	„ „ = 0,68	„
„ 0,028	„ „ „ „ „ „	0	„ „ = 0	„
„ 0,02	„ „ „ ситн. ши. м. „	0,0004	„ „ = 2,0	„
„ 0,18	„ „ „ „ „ „	0,0003	„ „ = 1,66	„

Этими данными доказывается, что по этому способу хорошо растворяются золы—дающія вещества и даже лучше, чѣмъ по способу Неппсберг'a, что зависитъ отъ высшей температуры и болѣе крѣпкой кислоты. Клѣтчатка, полученная изъ соломы для элементарнаго анализа, содержала:

Въ 1,0	гр. клѣтчатки	0,00708	нуклеина	= 0,71	%
„ 0,5	„ „	0,0053	„	= 1,06	„
„ 0,5	„ „	0,0259	пентозановъ	= 5,18	„
„ 0,5	„ „	0,0251	„	= 5,02	„
„ 0,5	„ „	0,0058	золы	= 1,16	„
„ 0,5	„ „	0,0065	„	= 1,13	„

(Смотри таблицу VI).

I.	Для сжиганія взято	0,260	гр. клѣтчатки
	Въ лодочкѣ осталось	0,0049	„ золы
	Сгорѣло	0,2551	гр.

При чемъ получено 0,1332 гр. воды = 0,148 гр. Н = 5,80 % Н
и 0,4306 „ CO₂ = 0,1174 „ С = 46,02 „ С

II. Для сжиганія взято	0,2760	гр. клѣтчатки
Въ лодочкѣ осталось	0,0052	„ золы
Сгорѣло	0,2708	гр.

При чемъ получено 0,1456 гр. воды = 0,0162 гр. Н = 5,98 % Н
и 0,4594 „, CO₂ = 0,1253 „, С = 46,27 „, С.

Хотя клѣтчатка, полученная по способу Копиг'а содержала пентозановъ меньше, тѣмъ не менѣе въ ней процентное содержаніе углерода меньше, чѣмъ въ клѣтчаткѣ, полученной по способу Неннеберг'а; это служитъ вторымъ доказательствомъ, что въ клѣтчаткѣ, полученной по способу Копиг'а, должны быть кромѣ целлюлозы и небольшихъ количествъ другихъ, нами опредѣленныхъ веществъ, еще значительныя количества неопредѣленныхъ соединений, на которыя Копигъ, стараясь устранить пентозаны, не обратилъ вниманіе. Кромѣ этого, нужно еще прибавить, что фильтрація далеко превосходитъ не такъ хорошо, какъ говорятъ авторъ и часто требуетъ 3—4 и болѣе часовъ.

С) **Способъ Dr. Lebbin'a.** 2—3 гр. хорошо размельченнаго матеріала размѣшивались въ объемистомъ стаканѣ съ 100,0 куб. с. воды, такъ чтобы не образовалось комковъ. Смѣсь мы кипятили въ теченіе 1/2 часа для разбуханія крахмала и растворенія растворимыхъ въ водѣ веществъ; затѣмъ мы прибавляли 50 куб. с. 20 % -наго раствора перекиси водорода и кипятили еще 20 минутъ. Во время этого кипяченія мы прибавляли 15 куб. с. 5 % раствора амміака порціями около 1-го куб. с. Послѣ прибавленія всего амміака смѣсь еще кипятилась 20 минутъ и еще горячей фильтровалась черезъ высушенный до постояннаго вѣса фильтръ. Остатокъ промывался горячей водой, высушивался и взвѣшивался. О перекиси водорода Lebbin говоритъ: перекись водорода, служившая для опытовъ, была обыкновенная продажная. Она содержитъ приблизительно 20 % Н₂O₂. Небольшія отклоненія отъ этой крѣпости не имѣютъ вліянія на результаты. Въ присутствіи больше, чѣмъ 0,2 % свободной кислоты нужно ее усреднить амміакомъ.

Намъ не удалось ни въ Россіи, ни за границей достать такого препарата; это же самое обстоятельство заставило д-ра Бабанчикова отказаться отъ провѣрки способа Leebin'a. После полученныхъ отказовъ отъ многихъ большихъ фирмъ, наконецъ намъ прислала фирма Gehe и Co. въ Дрезденъ 10 % растворъ перекиси водорода, которую надо было еще сконцентрировать. Перекись водорода обыкновенно считается соединеніемъ легко разлагающимся¹⁾. Ее концентрировали въ разряженномъ пространствѣ, что сопровождается большой потерей времени, однако въ повѣренной литературѣ имѣются указанія²⁾, что перекись водорода можно концентрировать и выпариваніемъ на водяной банѣ, если температура не превышаетъ 70°; при чемъ почти безъ потери можно получить растворъ въ 40—45 %; извлеченіемъ эфиромъ и выпариваніемъ послѣднее можно получить еще болѣе крутые растворы и даже почти безводную перекись. Весьма чистую H₂O₂ можно получить перегонкою слабого обыкновенно 3 % содержащаго продажнаго раствора подъ давленіемъ 68 мм. При 84 до 85° подъ давленіемъ 68 мм или при 69,2° подъ давленіемъ 26 мм перекись водорода перегоняется почти безводной.

Мы убѣдились, что при извлеченіи H₂O₂ эфиромъ большая часть H₂O₂ оставалась въ водѣ, вслѣдствіе чего такая обработка заняла бы много времени и обоилась бы дорого, такъ какъ намъ было необходимо получить значительныя количества крутого раствора перекиси водорода.

Концентрированіе H₂O₂ выпариваніемъ ея раствора на водяной банѣ въ первый разъ намъ не удалось, навѣрное

1) Это зависитъ, какъ доказываетъ профессоръ Tamman (Zeitschr. f. physik. Chem. 4. IV), отъ присутствія растворенной въ стѣнкахъ посуды окиси желѣза (въ такомъ же смыслѣ дѣйствуютъ: ZnSO₄, HgCl₂, KCl, NaCl, CuSO₄).

2) Wolfenstein. Ber. d. d. Ch. Ges. 1896. Bd. IV. Wolfenstein. Ber. d. d. Ch. Ges. 1894. Bd. II. S. 3307. Spring. Zeitschr. f. angew. Chem. 8 (1895) S. 424. Anorgan. Chemie v. V. v. Richter IX Aufl. 1897 pag. 112. Brühl Berl. Ber. d. d. Ch. Ges. 26, (1893) II. S. 2847.

потому, что взята была глубокая чашка и сливкомъ большое количество жидкости.

Слѣдующимъ же образомъ удалось намъ концентрировать H_2O_2 почти безъ потери: мелкая фарфоровая чашка помещалась на двухъ или болѣе треугольникахъ положенныхъ другъ на друга надъ водяной ванной такъ, чтобы паръ, парящая чашку, могъ свободно выходить изъ бани. Въ каждую чашку вливалось по 100 грам. выпариваемаго раствора. Температура наблюдалась по термометру, опущенному въ растворъ. Такимъ способомъ чашки можно установить такъ, что температура жидкости въ нихъ будетъ постоянно держаться на 65° .

Содержаніе H_2O_2 опредѣлялось титрованіемъ марганцовокислымъ калиемъ, который прибавлялся къ извѣстному количеству H_2O_2 , подкисленному сѣрной кислотой, до наступленія яснаго окрашиванія. Реакція идетъ по слѣдующему уравненію:

$$\underbrace{2 \text{KMnO}_4}_{316} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 + \underbrace{5 \text{H}_2\text{O}_2}_{170} = 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2.$$

Титръ хамелеона устанавливался по щавелевой кислотѣ (6,3 гр. щавелевой кисл. въ 1 литрѣ).

100 куб. с. раствора щавелевой кислоты титровалась 16 куб. с. раствора KMnO_4

Въ 100 куб. с. раствора KMnO_4 находится 0,63 гр. щавел. кислоты
0,63 гр. щавелевой кислоты соотв. 0,316 гр. KMnO_4

Поэтому въ 16 куб. с. раствора KMnO_4 находится 0,316 гр. послѣдняго, а въ 1 куб. с. = 0,01974 гр.

Такъ какъ 316 частей KMnO_4 соотв. 170 ч. H_2O_2 , то 1 куб. с. марганцеваго раствора соотв. 0,0106 гр. H_2O_2 . Растворъ H_2O_2 хорошо сохранялся въ темноокраженныхъ стеклянкахъ и 10% растворъ ея черезъ три мѣсяца сдѣлался слабѣе только на 0,2%; двадцати процентный же — на 1,3%.

Исходный растворъ содержалъ около 5% сѣрной кислоты, которую передъ употребленіемъ каждый разъ нейтрализовали амміакомъ.

Послѣ обработки по этому способу

Отъ 2,0 гр.	ваты	осталось 1,868	гр. клѣтч. = 93,4	%
„ 2,0 „	„	„ 1,895	„ „ = 94,75	„
„ 2,0 „	бумаги	„ 1,81	„ „ = 90,05	„
„ 2,0 „	„	„ 1,7545	„ „ = 87,72	„
„ 2,0 „	соломы	„ 1,498	„ „ = 74,9	„
„ 2,0 „	„	„ 1,486	„ „ = 74,3	„
„ 2,0 „	древесн. шерсти	„ 1,711	„ „ = 85,55	„
„ 2,0 „	„	„ 1,6745	„ „ = 83,72	„
„ 3,0 „	пшенич. отруб.	„ 0,3802	„ „ = 12,66	„
„ 3,0 „	„	„ 0,3503	„ „ = 11,9	„
„ 3,0 „	„	„ 0,3960	„ „ = 13,2	„
„ 3,0 „	ржаной муки	„ 0,172	„ „ = 5,73	„
„ 3,0 „	„	„ 0,206	„ „ = 6,86	„
„ 3,0 „	„	„ 0,207	„ „ = 6,9	„
„ 3,0 „	груб. пшен. муки	„ 0,183	„ „ = 6,1	„
„ 3,0 „	„	„ 0,182	„ „ = 6,07	„
„ 3,0 „	„	„ 0,134	„ „ = 4,47	„
„ 3,0 „	ячменной крупы	„ 0,091	„ „ = 3,03	„
„ 3,0 „	„	„ 0,095	„ „ = 3,17	„
„ 3,0 „	„	„ 0,098	„ „ = 3,27	„
„ 3,0 „	гречнев. крупы	„ 0,045	„ „ = 1,5	„
„ 3,0 „	„	„ 0,075	„ „ = 2,5	„
„ 3,0 „	„	„ 0,061	„ „ = 2,3	„
„ 3,0 „	сити. пшен. муки	„ 0,065	„ „ = 2,17	„
„ 3,0 „	„	„ 0,070	„ „ = 2,33	„
„ 3,0 „	„	„ 0,051	„ „ = 1,70	„

Изъ приведенныхъ данныхъ можно заключить, что и при этомъ способѣ целлюлеза не остается совсѣмъ нетронутой. Видно также, что при ватѣ потеря равняется 5,25 до 6,6%, а при фильтровальной бумагѣ 9,95 до 12,28%.

Авторъ способа получилъ результаты большею частью сходные съ нашими. Намъ кажутся нѣсколько неожиданными слѣдующія данныя Lebbin'a.

По опредѣленіямъ Lebbin'a при его собственномъ способѣ одинъ сортъ ваты потерялъ	13,41 %
при сп. Henneberg'a одинъ сортъ ваты потер.	12,47 „
при собственномъ другой „ „ „	2,33 „
при сп. Henneberg'a „ „ „ „	2,22 „
при собственномъ „ древесная шерсть „	16,87 „
при сп. Henneberg'a „ „ „ „	16,64 „

Тогда какъ у насъ, и въ особенности при древесной шерсти, разница между результатами этихъ способовъ гораздо большая. Древесная шерсть, обработанная по Henneberg'у, потеряла въ среднемъ 30% (не считая воды), тогда какъ обработанная по способу Lebbin'a — только 8,04%. (См. таблицы II и IV').

Цифры, выражающія содержаніе клетчатки, въ продуктахъ помола (по Lebbin'у), дѣйствительно много выше, чѣмъ полученія по другимъ способамъ; при этомъ результаты опредѣлений непостоянны, вслѣдствіе чего невозможно замѣтить маленькой разницы въ содержаніи клетчатки въ различныхъ матеріалахъ, а слѣдовательно и въ достоинствахъ послѣднихъ, напр. ситная шпеничная мука по содержанію клетчатки почти не отличается отъ гречневой крупы. Самый важный недостатокъ этого способа, по нашему мнѣнію, состоитъ въ томъ, что невозможно равномерно обработать исходный матеріалъ, и что нельзя въ точности поддержать кипяченіе предписанное время, такъ какъ отъ прибавленія H_2O_2 , независимо отъ того, сразу или постепенно она приливается, жидкость начинаетъ такъ сильно пѣниться, что даже при большихъ стаканахъ приходится на время снимать съ огня, чтобы избѣжать потери вещества, разбивать палочкой пѣну и палочкой же возвращать въ жидкость приставшее къ стѣнкамъ вещество. Какъ скоро жидкость нагрѣвалась до кипѣнія — пѣна вновь подымалась и становилась еще гуще послѣ прибавленія амміака. По сказаннымъ причинамъ кипѣніе при-

ходится прерывать для различныхъ веществъ не одинаково часто и не на одинаково продолжительное время, удлиняя этимъ нагреваніе. Пока дѣйствующее вещество (H_2O_2) оставалось въ жидкости, не всѣ частицы обрабатываемаго вещества подвергались дѣйствию перекиси водорода, такъ какъ нѣкоторая часть ихъ густой пѣной выносилась изъ жидкости вверхъ. Этими неблагоприятными условіями отчасти можно объяснить несогласіе въ полученныхъ результатахъ.

Въ клетчаткѣ, полученной по способу Lobbin'a мы нашли слѣдующія количества азотистыхъ веществъ:

Въ 1,0	гр. клетч. изъ	ваты	= 0,0053	пукл. =	0,53 %
„ 1,0	„ „ „	„	= 0,00619	„ =	0,62 „
„ 1,0	„ „ „	бумаги	= 0,00885	„ =	0,88 „
„ 1,0	„ „ „	„	= 0,0079	„ =	0,79 „
„ 1,0	„ „ „	соломы	= 0,0115	„ =	1,15 „
„ 1,0	„ „ „	„	= 0,01239	„ =	1,24 „
„ 1,0	„ „ „	древ. шерст.	= 0,0053	„ =	0,53 „
„ 1,0	„ „ „	„ „ „	= 0,0044	„ =	0,44 „
„ 0,375	„ „ „	пшен. отруб.	= 0,00796	„ =	2,12 „
„ 0,375	„ „ „	„ „ „	= 0,00885	„ =	2,36 „
„ 0,195	„ „ „	ржаной мук.	= 0,0115	„ =	5,89 „
„ 0,195	„ „ „	„ „ „	= 0,00973	„ =	5,0 „
„ 0,166	„ „ „	„ груб. пш. мук.	= 0,00973	„ =	5,86 „
„ 0,166	„ „ „	„ „ „ „	= 0,0115	„ =	6,92 „
„ 0,094	„ „ „	„ ячмен. круп.	= 0,00973	„ =	10,35 „
„ 0,094	„ „ „	„ „ „ „	= 0,0079	„ =	8,4 „
„ 0,06	„ „ „	„ гречн. мук.	= 0,0044	„ =	7,33 „
„ 0,06	„ „ „	„ „ „ „	= 0,00619	„ =	10,31 „
„ 0,062	„ „ „	„ ситн. пш. мук.	= 0,00973	„ =	15,85 „
„ 0,062	„ „ „	„ „ „ „	= 0,00796	„ =	12,84 „

Въ клетчаткѣ, полученной изъ 3 гр. муки и крупы ни по способу Непнеберг'a, ни по способу Кoenig'a вообще нельзя было доказать азотистыхъ веществъ, между тѣмъ какъ

по способу Lebbin'a остались нерастворенными значительныя количества ихъ.

Далѣе мы нашли пентозановъ :

Въ 1,0	гр. клѣтч. изъ	ваты	0,0159	цент. =	1,59 %
„ 1,0	„ „ „	„	0,0198	„ =	1,98 „
„ 1,0	„ „ „	бумаги	0,0353	„ =	3,53 „
„ 1,0	„ „ „	„	0,0342	„ =	3,42 „
„ 1,0	„ „ „	соломы	0,379	„ =	37,9 „
„ 1,0	„ „ „	„	0,376	„ =	37,6 „
„ 1,0	„ „ „	древесн. шер.	0,3384	„ =	33,84 „
„ 1,0	„ „ „	„ „ „	0,3346	„ =	33,46 „
„ 0,375	„ „ „	шпеллч. отруб.	0,060	„ =	16,02 „
„ 0,375	„ „ „	„ „ „	0,069	„ =	18,4 „
„ 0,195	„ „ „	ржаной муки	0,0983	„ =	50,41 „
„ 0,195	„ „ „	„ „ „	0,1006	„ =	51,28 „
„ 0,166	„ „ „	груб. шп. муки	0,0376	„ =	22,71 „
„ 0,166	„ „ „	„ „ „	0,0342	„ =	20,6 „
„ 0,094	„ „ „	ячмен. крупы	0,0319	„ =	33,93 „
„ 0,094	„ „ „	„ „ „	0,0297	„ =	31,59 „
„ 0,06	„ „ „	гречн. крупы	0,0024	„ =	4,0 „
„ 0,06	„ „ „	„ „ „	0,0020	„ =	3,33 „
„ 0,062	„ „ „	ситн. шп. муки	0,0127	„ =	20,48 „
„ 0,062	„ „ „	„ „ „	0,0131	„ =	21,13 „

Изъ всего этого мы видимъ, что въ клѣтчаткѣ, полученной изъ всѣхъ нашихъ матеріаловъ по этому способу, оставались тѣла дающія фурфуrolъ. Все ли это были пентозаны или же отчасти продукты окисленія другихъ веществъ, трудно сказать. Во всякомъ случаѣ установленъ тотъ фактъ, что вещество, количественно опредѣленное какъ клѣтчатка, содержитъ иногда до 50 % и болѣе другихъ веществъ. Противъ предположенія, что при дѣйствіи переокси водорода на чистую клѣтчатку образуется оксипеллюлеза, говорить всетаки незначительное содержаніе веществъ, дающихъ фурфуrolъ, въ клѣтчаткѣ изъ ваты, фильтровальной бумаги, обра-

ботанной перекисью водорода. Изъ большого количества ихъ въ клетчаткѣ, полученной изъ муки, можно заключить о присутствіи нерастворимыхъ продуктовъ окисленія другихъ веществъ.

Въ 0,5	гр. клетч изъ	ваты	мы нашли	0,0005	зола =	0,1 %
„ 0,5	„ „ „	„	„ „	0,0004	„ =	0,08 „
„ 0,5	„ „ „	бумаги	„ „	0,0035	„ =	0,7 „
„ 0,5	„ „ „	„	„ „	0,0037	„ =	0,74 „
„ 0,5	„ „ „	соломы	„ „	0,0115	„ =	2,3 „
„ 0,5	„ „ „	„	„ „	0,0119	„ =	2,38 „
„ 0,5	„ „ „	древес. щерсти	„ „	0,0025	„ =	0,5 „
„ 0,5	„ „ „	„	„ „	0,0057	„ =	1,14 „
„ 0,3802	„ „ „	пшеничн. отруб.	„ „	0,0221	„ =	5,83 „
„ 0,3503	„ „ „	„	„ „	0,0192	„ =	5,5 „
„ 0,206	„ „ „	груб. рж муки	„ „	0,0182	„ =	8,83 „
„ 0,207	„ „ „	„	„ „	0,0164	„ =	7,92 „
„ 0,183	„ „ „	груб. пш. муки	„ „	0,0051	„ =	2,78 „
„ 0,182	„ „ „	„	„ „	0,0038	„ =	2,14 „
„ 0,095	„ „ „	ячменной крупы	„ „	0,0067	„ =	7,05 „
„ 0,091	„ „ „	„	„ „	0,0062	„ =	6,81 „
„ 0,061	„ „ „	гречи. крупы	„ „	0,0008	„ =	1,31 „
„ 0,075	„ „ „	„	„ „	0,0015	„ =	2,0 „
„ 0,065	„ „ „	ситн. пш. муки	„ „	0,0027	„ =	4,15 „
„ 0,070	„ „ „	„	„ „	0,0049	„ =	4,12 „

Точно также и золу дающія вещества болѣе всего содержатся въ клетчаткѣ, полученной по способу Lebbin'a, между тѣмъ какъ въ клетчаткѣ, полученной по какому-либо изъ другихъ способовъ, содержится этихъ веществъ несравненно меньше.

Самъ авторъ, положимъ, не считалъ предложенный имъ способъ пригоднымъ для научныхъ изслѣдованій, но уже съ самаго начала согласился, что количественно определенное имъ вещество не представляетъ собой химически однороднаго тѣло; онъ считаетъ его за клетчатку въ смыслѣ изслѣдователя пищевыхъ веществъ, т. е. за составную часть растительной

пищи, которая сильно вліяетъ на качества пищевыхъ продуктовъ.

Онъ полагаетъ, что опредѣленію клѣтчатки часто не придаютъ должнаго значенія, потому что обычные методы, специально Непенберг'овскій, даютъ слишкомъ низкія цифры, потому разница между ними слишкомъ мала, и при незначительныхъ различіяхъ почти незамѣтна. Но какъ мы уже видѣли, какъ разъ при способѣ Lebbin'a влѣдствіе колебанія цифръ различія между продуктами помола было труднѣе опредѣлить, чѣмъ по способу Непенберг'a.

Lebbin къ хорошему способу опредѣленія клѣтчатки предъявляетъ слѣдующія требованія, и находитъ, что они выполнены въ его способѣ: 1) способъ долженъ быть простъ, 2) продолжительность выполненія не должна значительно превышать время необходимое для опредѣленія другихъ составныхъ частей пищевыхъ веществъ, 3) результаты должны хорошо согласоваться между собою, 4) примененный растворитель не долженъ растворять целлюлозу, 5) клѣтчатка, измененная по времени реакціи, не должна удаляться, 6) крахмалъ долженъ быстро и вполне растворяться, по возможности также и растительный бѣлокъ.

Какъ мы уже видѣли, первое изъ этихъ условій не выполнено, такъ какъ постоянное образованіе густой пѣны мѣшаетъ опредѣленію. Третье и четвертое условія не выполнены вовсе, а шестое лишь отчасти, такъ какъ количества бѣлка въ клѣтчаткѣ остаются слишкомъ большія. Къ этому присоединяется еще въ такъ называемой клѣтчаткѣ Lebbin'a большое количество тѣлъ, дающихъ фурфуролъ, такъ что мы можемъ утверждать, что этотъ способъ опредѣленія клѣтчатки не имѣетъ ни научнаго, ни практическаго значенія.

Полученная по способу Lebbin'a для элементарнаго анализа клѣтчатка изъ ржаной соломы содержала

въ 1,0 гр. клѣтчатки	= 0,01415 гр. нуклеина	= 1,41 %
„ 1,0 „ „	= 0,01327 „ „	= 1,33 „
„ 0,5 „ „	= 0,16544 „ пентозановъ	= 33,09 „

въ 0,5 гр. клетчатки	= 0,1842 гр. углеводнъ	= 36,84 %
„ 0,5 „ „	= 0,0118 „	зола = 2,36 „
„ 0,5 „ „	= 0,0108 „	„ = 2,16 „

I. Для сжиганія взято 0,2825 гр. клетчатки
 Въ лодочкѣ осталось 0,0085 „ зола
 Сгорѣло 0,2740 гр.

При этомъ получено 0,1615 гр. H_2O = 0,0179 гр. H = 6,53% H.
 „ 0,3969 гр. CO_2 = 0,1082 гр. C = 39,48% C.

II. Для 2-го сжиганія взято 0,2937 гр. клетчатки
 Въ лодочкѣ осталось 0,0092 „ зола
 Сгорѣло 0,2845 гр.

При этомъ получено 0,1711 гр. H_2O = 0,019 гр. H = 6,67% H.
 „ 0,4088 „ CO_2 = 0,1115 гр. C = 39,19% C.

Интересенъ тотъ фактъ, что въ этой клетчаткѣ найдено меньше углерода, чѣмъ въ клетчаткѣ, полученной по другимъ способамъ, и даже меньше еще, чѣмъ соответствовало бы формулѣ чистой клетчатки, что подтверждаетъ предположеніе образованія продуктовъ окисленія.

Главнѣйшіе источники недостатковъ способа Леббинга, казалось намъ, заключались въ сильномъ испариваніи жидкости и вообще въ слабомъ дѣйствіи растворителей, поэтому мы пытались удалить, по возможности, не растворяя самой клетчатки, крахмалъ и наибольшую часть бѣлковъ, и тогда только примѣнить обработку H_2O_2 и NH_3 .

Имѣется указаніе¹⁾, что при продолжительномъ нагреваніи съ большимъ количествомъ воды при 150° , бѣлковые вещества безъ разложенія переходятъ въ растворимую форму. Чтобы убѣдиться въ вѣрности этого, нами были произведены слѣдующіе два опыта: 20,0 гр. мелко изрубленнаго мяса, т. е. 4,19 гр. бѣлка, варился при 4 атм. давленія въ продолженіе трехъ часовъ съ 300,0 куб. с. H_2O въ автоклавѣ, затѣмъ къ

1) E. Schmidt, Ausf. Lehrb. d. Pharm. Chem. 1896 II. pag. 1626.

профильтрованной жидкости было прибавлено столько же воды, сколько недоставало до 300 куб. с. Въ 5 куб. с. этой жидкости, по способу Stutzer'a и Kjeldal'я, мы нашли 0,0327 растворенныхъ безъ разложенія бѣлковъ; следовательно, въ 300 куб. с. 1,962 гр. бѣлка = 9,8 % взятаго мяса или 44,65 %/о всѣхъ его бѣлковъ.

II 20 гр. того же мяса въ продолженіи 3 часовъ кипятились съ 300 куб. с. H_2O въ стаканѣ при добавленіи водой взамѣнъ испарившейся. Послѣ фильтрованія въ 100 к. с. жидкости было доказано, присутствіе 0,0132 гр. бѣлка, следовательно, въ 300 к. с. 0,0396 = 0,19 % взятаго мяса. Изъ этого видно, что при обоихъ способахъ кипяченія получается большая разница, и что при кипяченіи въ автоклавѣ при 4 атм. давленія растворяется около половины бѣлковыхъ веществъ; такъ какъ крахмалъ, какъ извѣстно, при этихъ условіяхъ вполне растворяется, то мы этимъ способомъ пытались удалить бѣлки и крахмалъ изъ изслѣдуемыхъ матеріаловъ до обработки перекисью водорода. Опыты производились такимъ способомъ: 3 гр. изслѣдуемаго вещества варились съ 250 куб. с. перегнанной воды въ автоклавѣ при 4 атм. давленія въ продолженіе 4 часовъ. По охлажденіи жидкость отсасывалась при способленіемъ, подробно описаннымъ уже при способѣ Hennberg'a, затѣмъ 2 раза по $\frac{1}{2}$ часа кипятилась на открытомъ огнѣ съ 300 к. с. воды и послѣ каждого кипяченія и отстанванія жидкость отсасывалась. Затѣмъ остатокъ обрабатывался по способу Lebbin'a, съ тѣмъ различіемъ, что, во первыхъ, вмѣсто 50 гр. 20 % перекиси водорода было взято столько же 10 % раствора, такъ какъ меньшее количество вещества подвергалось обработкѣ; во вторыхъ, послѣ промыванія остатка на фильтрѣ горячей водой, онъ еще промывался спиртомъ и эфиромъ. Такимъ образомъ мы получили:

Изъ 3,0 гр.	ваты	2,8002 гр.	клетчатки	= 93,34 %
„ 3,0 „	бумаги	2,6036 „	„	= 86,79 „
„ 3,0 „	соломы	1,7131 „	„	= 57,1 „
„ 3,0 „	„	1,6635 „	„	= 55,45 „

Изъ 3,0 гр.	соломы	1,6965	гр. клетчатки	= 56,55 %
„ 3,0 „	пшенич. отруб.	0,2069	„ „	= 6,89 „
„ 3,0 „	„ „	0,2137	„ „	= 7,12 „
„ 3,0 „	„ „	0,208	„ „	= 6,9 „
„ 3,0 „	ржаной муки	0,0604	„ „	= 2,01 „
„ 3,0 „	„ „	0,0513	„ „	= 1,71 „
„ 3,0 „	„ „	0,0524	„ „	= 1,74 „
„ 3,0 „	ячменной крупы.	0,0359	„ „	= 1,19 „
„ 3,0 „	„ „	0,040	„ „	= 1,33 „
„ 3,0 „	„ „	0,0373	„ „	= 1,24 „
„ 3,0 „	ситн. пшен. муки	0,0042	„ „	= 0,14 „
„ 3,0 „	„ „	0,0048	„ „	= 0,16 „
„ 3,0 „	„ „	0,0043	„ „	= 0,14 „

Въ полученной такимъ образомъ клетчаткѣ мы нашли слѣдующія количества азотистыхъ веществъ:

Въ 1,0 клетчатки изъ ваты	= 0,0026	гр. нукл.	= 0,26 %
„ 1,0 „ „ бумаги	= 0,0079	„ „	= 0,79 „
„ 1,0 „ „ соломы	= 0,00708	„ „	= 0,71 „
„ 0,5 „ „ „	= 0,00265	„ „	= 0,53 „
„ 0,2080 „ изъ пшен. отруб.	= 0,0044	„ „	= 2,12 „

Въ клетчаткѣ ржаной муки, ячменной крупы и ситной пшеничной муки азота нельзя было доказать.

Далѣе мы нашли пентозановъ:

Въ 0,5 гр. клетч. изъ ваты	0,0113	пентозан.	= 2,26 %
„ 0,5 „ „ „ бумаги	0,0082	„	= 1,64 „
„ 0,5 „ „ „ соломы	0,1318	„	= 26,36 „
„ 0,5 „ „ „ „	0,1302	„	= 26,04 „
„ 0,2069 гр. „ „ отрубей	0,0257	„	= 12,42 „
„ 0,0604 „ „ „ ржан. муки	0,0064	„	= 10,59 „
„ 0,040 „ „ „ ячмен. крупы	слѣды	„	= слѣды
„ клетч. изъ ситной пшеничной муки	„	„	= 0
„ 0,5 гр. клетч. изъ ваты	= 0,0006	зола	= 0,12 „
„ 0,5 „ „ „ бумаги	= 0,0042	„	= 0,84 „
„ 0,5 „ „ „ соломы	= 0,0047	„	= 0,94 „

„ 0,5	гр. клѣт. изъ соломы	= 0,0042	зола	= 0,84	%
„ 0,2137	„ „ отрубей	= 0,0062	„	= 2,9	„
„ 0,0513	„ „ ржаной муки	= 0,0012	„	= 2,33	„
„ 0,0373	„ „ ячмен. крупы	= 0,0015	„	= 4,2	„
„ 0,0048	„ „ ситн. пшенич.	= 0,0007	„	= 14,6	„

Клѣтчатка, полученная по этому способу изъ соломы, для элементарнаго анализа, въ среднемъ содержала слѣдующія примѣси: 0,62 % нуклеиновъ; 26,2 % пентозановъ и 0,89 % зола.

Для сжиганія взято	0,2638	гр. клѣтчатки
Въ лодочкѣ осталось	0,0035	„ зола
Сгорѣло	0,2603	

При этомъ получено $0,1417$ гр. $H_2O = 0,01574$ гр. $H = 6,04$ % H .
и $0,4478$ „ $CO_2 = 0,1221$ „ $C = 46,88$ % C .

Для 2-го сжиганія взято	0,2365	гр. клѣтчатки
Въ лодочкѣ осталось	0,0033	„ зола
Сгорѣло	0,2332	„

При этомъ получено $0,1275$ гр. $H_2O = 0,0141$ гр. $H = 6,04$ % H .
и $0,4020$ „ $CO_2 = 0,1096$ „ $C = 46,99$ % C .

Изъ предыдущаго видно, что хотя и по этому способу можно было бы дѣлать сравнительныя опредѣленія клѣтчатки въ пищевыхъ матеріалахъ, но нельзя не признать, что при помощи перекиси водорода нѣтъ возможности получить результаты, которыя соответствовали бы современнымъ требованіямъ науки.

Бѣлковыя вещества хорошо растворяются даже лучше, чѣмъ по другимъ провереннымъ нами способамъ, при чемъ целлюлеза меньше разрушается, чѣмъ по способу Неппелбергъ'a и Копигъ'a. Зола же и пентозаны остаются нерастворенными въ большихъ количествахъ, чѣмъ по обоимъ только что названнымъ способамъ, но они гораздо лучше растворяются, чѣмъ по способу Либбинъ'a. При элементарномъ

анализъ получило много больше углерода, чѣмъ при сжиганіи клетчатки, полученной по способу Lebbin'a.

Изъ этого можно заключить, что при обработкѣ въ автоклавѣ удаляется уже большая часть тѣхъ веществъ, которыя отъ дѣйствія перекиси водорода не удалялись при способѣ Lebbin'a, что и подтверждается меньшимъ содержаніемъ фурфуроль дающихъ веществъ.

Описанное видоизмѣненіе способа Lebbin'a дастъ результаты не лучше способа Неппеберг'а и въ то же время имѣеть два неудобства, а именно требуетъ примѣненія автоклава и крѣпкаго раствора H_2O_2 , который трудно достать. По этимъ причинамъ мы воздерживаемся отъ рекомендаціи этого способа и приводимъ его только, какъ еще одно доказательство, что съ помощью перекиси водорода нельзя получить результатовъ, соответствующихъ научнымъ требованіямъ отъ опредѣленія клетчатки въ пищевыхъ средствахъ.

Выводы.

1. При обработкѣ матеріаловъ по способу Коениг'а въ колбахъ съ обратнымъ холодильникомъ разрушается больше целлюлозы, чѣмъ въ другихъ способахъ; результаты недостаточно согласуются между собою вслѣдствіе колебаній температуры во время опредѣленія; бѣлковыя и инкрустирующія вещества менѣе хорошо растворяются, чѣмъ по способу Неппеберг'а. Такъ какъ въ клетчаткѣ, полученной по способу Неппеберг'а изъ продуктовъ помола содержаніе пентозановъ незначительно, то способъ Коениг'а не можетъ вытѣснить первый при опредѣленіи клетчатки въ этихъ продуктахъ.

2) Способъ Коениг'а можно было бы примѣнить при анализѣ кормовыхъ средствъ: сѣна, клевера и т. д., при которыхъ, по способу Неппеберг'а остаются слишкомъ большія количества пентозановъ.

3) Время, нужное для определения клетчатки по способу Неллбергга, может быть сокращено без влияния на точность результатов втрое, если применить указанный нами прибор для отсасывания жидкости.

4) Способ Левина вследствие сильного вспенивания трудно выполнить равномерно; он не дает согласующихся между собою результатов, не хорошо растворяет белковые вещества; клетчатка, полученная по этому способу, содержит до 50% фурфуроль дающих веществ. Вследствие этого он не имеет ни научного, ни практического значения.

5) Перекись водорода мало пригодна для определения клетчатки и при самых благоприятных условиях, напр. когда предварительно удалены значительная часть белков и крахмалъ.

6) Ни один из проверенных нами способов не дает цифръ, показывающих истинное содержание целлюлозы въ растительныхъ веществахъ. Поэтому способ Неллбергга слѣдуетъ считать только относительно лучшимъ, но никакъ не абсолютно лучшимъ, между тѣмъ какъ при санитарныхъ изслѣдованіяхъ важно обладать простымъ и скорымъ методомъ: при которомъ получалась бы вся клетчатка въ видѣ совершенно однороднаго, пригоднаго для сравненія вещества, близкаго по составу къ чистой целлюлезѣ.

Таблица I.

Вата, служившая для опытов, содержащая в %:

Опыт.	Нуклеины.	Пентозаны.	Зола.	Целлюлоза.
I	0,97	1,57	0,08	97,38
II	0,71	1,24	0,10	97,95
III	0,83	1,42	0,08	97,67
Средн.	0,84	1,41	0,09	97,66

Фильтровальная бумага, служившая для опытов, содержащая в %:

Опыт.	Нуклеины.	Пентозаны.	Зола.	Целлюлоза.
I	0,62	4,25	1,40	93,73
II	0,78	3,92	1,16	94,06
Средн.	0,70	4,08	1,27	93,95

Таблица II.

Способ Непперберга и Стодманна.

Материалы.	Опыты.	В % клетчатки содержаться в пропорциях:			В % ста часть исходного материала находится:			В % часть, обработанная водством.						
		Нуклеинов.	Пентозанов.	Зола.	Целлюлозы.	Воды.	Раствор. вещ.		Нерастворимых.					
Вата	I	92,62	0,53	1,13	0,075	98,265	0	7,38	0,49	1,05	0,07	91,01	в % часть в % ста часть	
		88,94	0,44	1,48	0,06	98,02	0	11,06	0,39	1,32	0,05	87,18		в % ста часть
		88,67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Средняя	90,78	0,48	1,30	0,067	98,14	0	9,22	0,43	1,23	0,06	89,09		
	II	93,41	0,71	2,04	0,32	96,93	0	6,59	0,66	1,90	0,29	90,53	в % часть в % ста часть	
		90,67	0,44	2,15	0,46	96,95	0	9,35	0,30	1,94	0,41	87,40		в % ста часть
		91,04	—	—	—	—	—	8,36	—	—	—	—		
	Средняя	91,71	0,57	2,09	0,39	96,94	0	8,29	0,52	1,92	0,35	89,21		
	III	45,51	0,27	20,20	0,27	79,26	8,20	46,29	0,12	9,19	0,12	36,07	в % часть в % ста часть	
		45,45	0,35	18,00	0,40	81,25	8,20	46,35	0,15	8,18	0,17	36,92		в % ста часть
		45,48	0,31	19,10	0,33	80,25	8,20	46,32	0,13	8,88	0,14	36,49		
	Средняя	45,48	0,31	19,10	0,33	80,25	8,20	46,32	0,13	8,88	0,14	36,49		
Бумага	I	61,56	0,78	16,78	0,64	81,80	7,32	31,12	0,48	10,33	0,39	50,35	в % часть в % ста часть	
	II	63,77	0,62	17,66	0,56	81,16	7,32	28,91	0,30	11,26	0,36	51,76		в % ста часть
	Средняя	62,66	0,70	17,22	0,60	81,48	7,32	30,01	0,43	10,79	0,37	51,06		
Пшеница	I	4,93	3,47	12,11	2,1	82,32	13,15	81,92	0,17	0,60	0,1	4,06	в % часть в % ста часть	
	II	4,88	2,96	12,11	2,12	82,81	13,15	81,97	0,14	0,50	0,1	4,04		в % ста часть
	Средняя	4,90	3,21	12,11	2,11	82,51	13,15	81,94	0,16	0,50	0,1	4,05		
Крупная ржаная мука	I	1,86	0	2,14	0	97,86	11,61	86,53	0	0,04	1,82	в % часть в % ста часть		
	II	1,35	0	2,39	0	97,61	11,61	86,44	0	0,05	1,90		в % ста часть	
	Средняя	1,90	0	2,26	0	97,74	11,61	86,48	0	0,045	1,86			в % ста часть
Крупная пшеничная мука	I	2,07	0	1,30	0	98,70	9,90	88,03	0	0,03	2,04	в % часть в % ста часть		
	II	2,05	0	0,65	0	99,35	9,90	88,05	0	0,01	2,04		в % ста часть	
	Средняя	2,06	0	0,97	0	99,02	9,90	88,04	0	0,02	2,04			в % ста часть
Злачные	I	0,85	0	1,17	0	98,83	15,62	83,53	0	0,01	0,84	в % часть в % ста часть		
	II	1,15	0	2,32	0	97,68	15,62	83,23	0	0,03	1,12		в % ста часть	
	Средняя	1,0	0	1,74	0	98,26	15,62	83,38	0	0,02	0,98			в % ста часть
Грубая вата	I	0,65	0	4,50	0	95,50	10,04	89,31	0	0,03	0,62	в % часть в % ста часть		
	II	0,67	0	3,06	0	96,94	10,04	89,29	0	0,05	0,65		в % ста часть	
	Средняя	0,66	0	3,78	0	96,22	10,04	89,30	0	0,025	0,63			в % ста часть
Ситная шпеничная мука	I	0,33	0	6,00	0	94,00	14,56	85,11	0	0,02	0,31	в % часть в % ста часть		
	II	0,47	0	9,40	0	90,60	14,56	84,97	0	0,04	0,43		в % ста часть	
	Средняя	0,40	0	7,7	0	92,30	14,56	85,04	0	0,03	0,37			в % ста часть

Таблица III.
Способъ Коопиг'а.

Материалы	Опыты	Въ клетчаткѣ содержалось въ процентахъ :			Въ ста частяхъ, входящихъ материала находится :							
		Нуклеиновъ.	Пентозановъ.	Зола.	Целлюлозы.	Растворимыхъ веществъ.	Нуклеиновъ.	Пентозановъ.	Зола.	Целлюлозы.		
Вата	I	83,63	0,56	1,14	0,076	98,22	0	16,37	0,47	0,95	0,06	82,14
	II	86,95	0,53	1,14	0,064	99,40	0	13,05	0,46	0,06	0,06	86,42
Средняя		85,29	0,54	1,14	0,07	98,81	0	14,71	0,465	0,17	0,06	84,28
Бумага	I	73,84	0,60	0,88	0,11	98,41	0	26,16	0,44	0,65	0,08	72,66
	II	73,58	0,50	1,50	0,20	97,89	0	26,42	0,36	1,1	0,14	71,96
Средняя		73,71	0,55	1,19	0,15	98,10	0	26,29	0,40	0,87	0,11	72,31
Солома	I	42,92	1,41	4,10	1,73	92,76	8,2	49,58	0,60	1,73	0,73	39,16
	II	42,38	1,33	4,50	1,76	92,41	8,2	49,42	0,56	1,91	0,74	39,17
Средняя		42,65	1,37	4,30	1,75	92,58	8,2	49,50	0,58	1,82	0,73	39,165
Древесный листъ	I	47,98	0,86	5,95	0,35	92,84	7,32	44,70	0,42	2,85	0,17	44,51
	II	44,55	1,23	5,52	0,46	92,79	7,32	48,13	0,54	2,46	0,21	41,34
Средняя		46,26	1,04	5,73	0,40	92,81	7,32	46,41	0,48	2,65	0,19	42,94
Пшеничное нѣе отрубн	I	5,33	4,94	0	1,72	93,34	13,15	81,52	0,26	0	0,09	4,98
	II	4,63	4,94	0	1,56	93,50	13,15	82,22	0,23	0	0,07	4,33
Средняя		4,98	4,94	0	1,64	93,42	13,15	81,87	0,25	0	0,08	4,65
Крупная ржаная мука	I	2,23	0	0	1,19	98,81	11,61	86,16	0	0	0,03	2,2
	II	3,26	0	0	0,91	99,09	11,61	85,13	0	0	0,03	3,23
Средняя		2,74	0	0	1,05	98,95	11,61	85,64	0	0	0,03	2,71
Крупная пшеничная мука	I	1,90	0	0	1,23	98,77	9,9	88,20	0	0	0,023	1,876
	II	2,12	0	0	1,73	98,27	9,9	87,98	0	0	0,04	2,08
Средняя		2,01	0	0	1,48	98,52	9,9	88,09	0	0	0,03	1,98
Ячменная крупа	I	0,85	0	0	1,94	98,06	15,62	83,53	0	0	0,02	0,83
	II	1,33	0	0	2,75	97,25	15,62	83,05	0	0	0,04	1,29
Средняя		1,06	0	0	2,34	97,65	15,62	83,29	0	0	0,03	1,06
Трещинная крупа	I	0,97	0	0	0,68	99,32	10,04	88,99	0	0	0,007	0,963
	II	0,93	0	0	1,00	100,0	10,04	89,03	0	0	0	0,93
Средняя		0,95	0	0	0,34	99,66	10,04	89,01	0	0	0,004	0,946
Ситная пшеничная мука	I	0,66	0	0	2,0	98,0	14,56	84,78	0	0	0,01	0,65
	II	0,60	0	0	1,66	98,34	14,56	84,81	0	0	0,01	0,59
Средняя		0,63	0	0	1,83	98,17	14,56	84,82	0	0	0,01	0,62

Таблица IV.
Способъ Либриг'а.

Материалы	Опыты	Въ клетчаткѣ содержалось въ процентахъ :			Въ ста частяхъ, входящихъ материала находится :							
		Нуклеиновъ.	Пентозановъ.	Зола.	Целлюлозы.	Растворимыхъ веществъ.	Нуклеиновъ.	Пентозановъ.	Зола.	Целлюлозы.		
Вата	I	93,4	0,62	1,59	0,1	97,69	0	6,60	0,58	1,48	0,09	91,24
	II	94,75	0,53	1,08	0,08	97,41	0	5,25	0,50	1,87	0,07	92,29
Средняя		94,07	0,57	1,28	0,09	97,55	0	5,93	0,54	1,68	0,08	91,76
Бумага	I	90,05	0,88	3,53	0,7	94,89	0	9,95	0,79	3,18	0,63	85,44
	II	87,72	0,79	3,42	0,74	95,05	0	12,28	0,69	3,00	0,65	83,38
Средняя		88,88	0,83	3,47	0,72	94,97	0	11,12	0,74	3,09	0,64	84,41
Солома	I	74,90	1,15	37,9	2,30	58,65	8,2	16,9	0,86	28,39	1,72	43,92
	II	74,30	1,24	37,6	2,38	58,78	8,2	17,5	0,92	27,33	1,77	43,67
Средняя		74,60	1,19	37,7	2,34	58,71	8,2	17,2	0,89	28,16	1,74	43,79
Древесный листъ	I	85,55	0,53	33,84	0,50	65,13	7,32	7,13	0,45	28,95	0,43	55,72
	II	83,72	0,44	33,46	1,14	64,96	7,32	8,56	0,37	28,02	0,35	54,38
Средняя		84,63	0,48	33,65	0,82	65,04	7,32	8,04	0,41	28,48	0,39	55,05
Пшеничное нѣе отрубн	I	12,66	2,12	16,02	5,83	76,03	13,15	74,19	0,27	2,63	0,74	9,62
	II	11,90	2,36	18,40	5,50	73,74	13,15	74,95	0,28	2,2	0,65	8,77
Средняя		12,59	2,24	17,21	5,66	74,88	13,15	74,57	0,27	2,11	0,69	9,19
Крупная ржаная мука	I	5,73	5,81	50,41	8,83	34,87	11,61	82,66	0,34	2,89	0,50	1,99
	II	6,86	5,0	51,26	7,92	35,80	11,61	81,53	0,31	3,52	0,54	2,45
Средняя		6,49	5,44	50,84	8,37	35,33	11,61	82,09	0,34	3,20	0,52	2,22
Крупная пшеничная мука	I	6,1	5,85	22,71	2,78	58,65	9,9	84,0	0,36	1,39	0,17	4,19
	II	4,07	6,92	20,60	2,14	70,34	9,9	84,03	0,42	1,25	0,13	4,27
Средняя		5,05	6,39	21,65	2,46	69,49	9,9	84,015	0,39	1,31	0,15	4,23
Ячменная крупа	I	3,03	10,35	33,93	7,05	48,67	15,62	81,35	0,31	1,03	0,21	1,47
	II	3,17	8,40	31,59	6,81	53,20	15,62	81,21	0,27	1,0	0,22	1,68
Средняя		3,10	9,37	32,76	6,93	51,44	15,62	81,28	0,29	1,01	0,21	1,57
Трещинная крупа	I	1,5	7,33	3,33	1,31	88,03	10,04	88,46	0,11	0,05	0,02	1,32
	II	2,5	10,31	4,0	2,0	83,69	10,04	87,46	0,26	0,10	0,05	2,09
Средняя		2,01	8,82	3,66	1,65	85,86	10,04	87,96	0,18	0,07	0,035	1,70
Ситная пшеничная мука	I	2,17	15,55	20,48	4,15	59,53	14,56	83,27	0,34	0,44	0,09	1,29
	II	2,33	12,84	21,13	4,14	61,89	14,56	83,11	0,3	0,49	0,1	1,44
Средняя		2,06	14,34	20,8	4,14	60,71	14,56	83,19	0,32	0,46	0,1	1,34

Таблица V.

Видоизмѣненный способъ Lebbin'a

Материалы.	О п ы т ы.	Въ клѣтчаткѣ содержалось въ процентахъ :					Въ ста частяхъ исходнаго материала находилось :							
		Клѣтчатки (Kohfaser) въ процентахъ.					Воды.	Растворимыхъ веществъ.					Нерастворимыхъ	
		Нуклей- новъ.	Пентоза- новъ.	Зола.	Целлю- лезы.	Нуклей- новъ.		Пентоза- новъ.	Зола.	Целлю- лезы.				
Вата	I	93,34	0,26	2,26	0,12	97,36	0	6,66	0,24	2,11	0,11	90,88		
Бумага	I	86,79	0,79	1,64	0,84	96,73	0	13,21	0,68	1,43	0,73	83,94		
Солома	I	57,10	0,71	26,36	0,84	72,09	11,5	31,40	0,41	14,05	0,48	41,16		
	II	55,45	0,53	26,04	0,94	72,49	11,5	33,05	0,29	14,44	0,52	40,20		
	III	56,55	—	—	—	—	—	31,13	—	—	—	—		
	Средняя	56,37	0,62	26,20	0,89	72,29	11,5	32,13	0,35	14,24	0,5	40,68		
Пшенич- ные отруби	I	6,89	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	II	6,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	III	7,12	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Средняя	6,97	2,12	12,42	2,90	82,56	13,15	79,88	0,15	0,85	0,20	5,77		
Ржаная мука	I	2,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	II	1,71	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	III	1,74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Средняя	1,82	0	10,59	2,33	87,08	11,61	86,57	0	0,19	0,04	1,58		
Ячмен- ная крупа	I	1,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	II	1,19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	III	1,33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Средняя	1,25	0	слѣ- ды	4,20	95,80	15,62	83,14	0	слѣ- ды	0,05	1,19		
Ситная шпелит- ная мука	I	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	II	0,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	III	0,14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Средняя	0,15	0	0	14,60	85,40	14,56	85,30	0	0	0,02	0,13		

Таблица VI.

Солома, обработанная по разнымъ способамъ для элементарнаго анализа.

Способы.	О п к т ы.	Клѣтчатки (Rohfaser) въ процентахъ.	Въ клѣтчаткѣ содержалось въ процентахъ:				Въ ста частяхъ исходнаго матеріала находилось					
			Нуклейновъ.	Пентозовъ.	Золы.	Целлюлозы.	Воды.	Растворимыхъ веществъ.	Нерастворимыхъ			
									Нуклейновъ.	Пентозовъ.	Золы.	Целлюлозы.
Henneberg'a	I	46,60	0,88	19,88	0,38	78,86	11,5	41,9	0,41	9,26	0,18	36,75
	II	(46,60)	0,71	20,04	0,32	78,93	11,5	(41,9)	0,33	9,34	0,15	36,78
	Средняя	(46,60)	0,79	19,96	0,35	78,89	11,5	(41,9)	0,37	9,3	0,16	36,76
König'a	I	42,49	0,71	5,18	1,16	92,95	11,5	46,01	0,30	2,2	0,49	39,49
	II	(42,49)	1,06	5,02	1,30	92,62	11,5	(46,01)	0,45	2,13	0,55	39,35
	Средняя	(42,49)	0,88	5,10	1,23	92,78	11,5	(46,01)	0,37	2,17	0,52	39,42
Lebbin'a	I	80,98	1,41	33,09	2,36	63,14	11,5	7,52	1,14	26,79	1,91	51,13
	II	(80,98)	1,33	36,84	2,16	59,67	11,5	(7,52)	1,08	29,83	1,75	48,32
	Средняя	(80,98)	1,37	34,96	2,26	61,40	11,5	(7,52)	1,11	28,31	1,83	49,71
Lebbin'a видоизмѣненный	I	57,10	0,71	26,36	0,84	72,09	11,5	31,40	0,41	14,05	0,48	41,16
	II	55,45	0,53	26,04	0,94	72,49	11,5	33,05	0,29	14,44	0,52	40,20
	III	56,55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Средняя	56,37	0,62	26,20	0,89	72,29	11,5	32,13	0,35	14,24	0,50	40,68	

Оглавление.

Введение	5
I. Валентиния химическія свойства клетчатки, ея ближайшихъ производныхъ и нуклеиновъ	11
II. Способы опредѣленія клетчатки	37
III. Результаты собственныхъ исследованийъ и ихъ оцѣнка	61
Выводы	98

Положенія.

1. Опредѣленіе крахмала гидролитическими способами даетъ слишкомъ высокія цифры, такъ какъ при этомъ частью растворяются и пентозаны, которые также возстановляютъ растворъ Fehling'a.
 2. Судя по работамъ Weiske и др., пентозаны имѣютъ другое питательное значеніе, чѣмъ целлюлоза; поэтому слѣдовало бы опредѣлять ихъ отдѣльно при анализѣ пищевыхъ веществъ.
 3. Для количественнаго опредѣленія клетчатки въ почвѣ можно примѣнить хлороформъ, въ которомъ всплываютъ древесина и др. легкія и богатая клетчаткой вещества и потомъ обработать ихъ по одному изъ описанныхъ способовъ опредѣленія клетчатки.
 4. 6,25 слишкомъ большой факторъ для пересчета азота на растительныя бѣлковыя вещества.
 5. Перекись водорода въ кислотномъ растворѣ вовсе не такъ легко разлагается, какъ обыкновенно предполагаютъ и при 65°—70° почти безъ потери можетъ сгущаться (по крайней мѣрѣ до 30%).
 6. Солянокислый кокаинъ съ растворомъ буры даетъ бѣлый осадокъ, который растворяется при кипяченіи отъ прибавленія глицерина; можетъ быть, этимъ свойствомъ осадка можно было бы воспользоваться для количественнаго опредѣленія глицерина.
 7. Можно получить супъ съ значительнымъ содержаніемъ растворенныхъ бѣлковъ, если варить его въ наипномомъ котлѣ при давленіи 4-хъ атмосферъ.
-