

8210
с

317

~~ДУБЛИКАТ~~

Объ органическихъ основаніяхъ экстракта печени быка.

ДИССЕРТАЦІЯ НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ.

И. А. Смородинцева.



МОСКВА.

Типографія Императорскаго Московскаго Университета.

1911.

63853

ДУБНАТ

Объ органических основаніяхъ экстракта печени быка.

7 - ноя 2012

ДИССЕРТАЦІЯ НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ.

И. А. Смординцева.

144

ВЫСШЕЕ
УЧЕБНОЕ

577.1
C-51

1911 г.

МОСКВА.

Типографія Императорскаго Московскаго Университета.
1911.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
1-го Харьк. Мед. Института

1950

Переучет-80

7 - НОЯ 2012

По постановлению Медицинского факультета Императорского Московского Университета, состоявшемуся 2-го мая 1911 года, печатать разрешается.

Доклад Д. Зернов.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Изложение экспериментальной части моей работы я считал необходимым предпослать две главы, из которых в первой дѣлаю попытку уяснить значеніе изслѣдованія экстрактивныхъ веществъ вообще. Во второй главѣ я попытался собрать, по возможности полно, всѣ имѣющіяся въ литературѣ свѣдѣнія объ экстрактивныхъ веществахъ печени, обращая преимущественное вниманіе на азотсодержащія. Литература о печени колоссальна, систематическихъ же изслѣдованій экстрактивныхъ веществъ печени за послѣднія пятьдесятъ лѣтъ совсѣмъ не было. Встрѣчающіяся въ литературѣ свѣдѣнія по этому вопросу носятъ отрывочный, случайный характеръ. Стоило немалого труда разобраться въ этой огромной массѣ работъ и выбрать то немногое, что имѣетъ отношеніе къ избранному мною предмету, тѣмъ болѣе, что ни въ одномъ изъ извѣстныхъ мнѣ учебниковъ и руководствъ по биологической химіи я не нашелъ болѣе или менѣе полного изложенія этого отдѣла. Въ третьей главѣ я прослѣдилъ количественно распределеніе азота въ разныхъ стадіяхъ обработки печеночнаго экстракта по методу В. С. Гудевича и получилъ данныя составляя съ цифрами, найденными аналогичнымъ путемъ для мясного экстракта. Въ четвертой и пятой главахъ трактуется о выдѣленіи и идентифицированіи органическихъ оснований изъ печеночнаго экстракта. Въ виду того, что изслѣдованіе на карнозинъ по обычному методу дало отрицательные результаты, была предпринята иная обработка печеночнаго экстракта, специально на присутствіе карнозина, по новому методу. Полученные результаты изложены въ шестой главѣ, которая такимъ образомъ является существеннымъ дополненіемъ къ двумъ предшествующимъ.

Настоящая работа была произведена въ медицинской химической лабораторіи Императорскаго Московскаго Университета. Она является однимъ изъ звѣзьевъ въ серіи работъ, предпринятыхъ въ

Харьковъ
НАУКОВИЙ БИОЛІОГІКА

этой лаборатории по вопросу о распространении карнозина, каритина и метилгуанидина в различных органах животного организма (почки, мозг и т. д.).

Считаю своим приятным долгом выразить мою искреннюю благодарность заведующему этой лабораторией, моему глубокоуважаемому учителю профессору *Владимиру Сергеевичу Гулевичу* за внимательное отношение к моей работе и постоянную готовность помочь ценными указаниями и советами.

Считаю также своим долгом выразить благодарность Медицинскому Факультету Императорского Московского Университета за разрешение напечатать мою работу в «Ученых Записках» Университета.

Москва,
апрель 1911 г.

ГЛАВА I.

Взгляд на значение исследования экстрактивных веществ.

Под именем экстрактивных веществ разумеют смесь разнороднейших химических соединений, которые имеют между собою только то общее, что все они находятся в органах и тканях в ничтожных количествах; поэтому для извлечения их, в количестве достаточном для анализа, приходится прибегать к экстракции, приготовлению вытяжек из сравнительно огромной массы той или иной ткани. В состав каждого данного органа нужно отлечь, во-первых, вещества, представляющие собою строительный материал, из которого создана основа органа, его клетки; во-вторых, питательные вещества, доставляющие ему потенциальную энергию и материал для замены и обновления отживших частей, и в-третьих, продукты метаморфоза, подлежащие удалению. Соответственно этому и экстрактивные вещества слагаются из составных частей самих органов, из питательных материалов, введенных извне, и из продуктов регрессивного метаморфоза. Это чрезвычайно сложная смесь самых разнородных и мало изученных продуктов, значительная часть которых, по всей вероятности, состоит из неизследованных еще промежуточных продуктов окисления и гидратации. А между тем, изучение промежуточных продуктов регрессивного метаморфоза и составляет самый прямой путь для выяснения хода живой половины химических процессов, имеющих место в организмах, так как понятно, что раз нам будет известно постепенный переход от сложных составных частей организма через все менее и менее сложные соединения к простейшим продуктам окисления и гидратации, для нас тем самым выяснится и сущность и последовательность химических процессов, ведущих в результате

кь распаденію сложныхъ составныхъ частей организма. Отсюда опредѣляется то высокое значеніе, которое безспорно будетъ имѣть для дальнѣйшаго развитія биологической химіи изученіе экстрактивныхъ веществъ, входящихъ въ составъ клеточкь и тканевыхъ жидкостей организма¹⁾. Такое изученіе экстрактивныхъ веществъ подь руководствомъ проф. Гулевича продолжается уже болѣе 10 лѣтъ. Начало этой серіи работъ положено въ 1900 году, когда изъ сложной смѣси экстрактивныхъ веществъ мышечной ткани (мясной экстрактъ Liebig'a) проф. Гулевичемъ и Амраджаби²⁾ было выдѣлено совершенно новое, до того неизвѣстное соединеніе, названное ими карнозиномъ; карнозинъ является, повидимому, первымъ изъ найденныхъ въ организмѣ пептидовъ (собственно, дипептидъ—гистидилаланинъ или аланилгистидинъ³⁾), притомъ пептидомъ естественнымъ, а не продуктомъ искусственной обработки. Дипептиды же и полипептиды, какъ извѣстно—это и есть промежуточные продукты гидратаци⁴⁾ сложной протеиновой молекулы.

Помимо этого, въ голову приходитъ мысль о другомъ значеніи карнозина. Не есть ли это специфическая составная часть мышечной ткани и даже, быть можетъ, специфическая составная часть не вообще мышечной ткани, а только нѣкоторыхъ животныхъ? (Карнозинъ найденъ не у всѣхъ рыбь, которыхъ изслѣдовали Suzuki, Joshimura, Jமாகawa и Irie⁵⁾). Можетъ быть, и здѣсь это новый шагъ въ направленіи изученія специфическихъ составныхъ частей животныхъ разныхъ порядковъ и классовъ.

Другимъ примѣромъ специфическихъ составныхъ частей можетъ служить карнитинъ (открытый также Гулевичемъ совмѣстно съ Кримбергомъ⁶⁾), по химическому строенію вполнѣ аналогичный ал-

¹⁾ В. С. Гулевичъ. О жизни и нейривъ. Материалы къ химическому изслѣдованію мозга. 1896. Москва, стр. 14—15.

²⁾ Гулевичъ и Амраджаби. Ber. d. d. chem. Gesellsch. 33, 1902 (1900); Zeitsch. f. phys. Ch. 30, 565 (1900).

³⁾ Гулевичъ. Zeitsch. f. phys. Chem. 50, 535 (1907).

⁴⁾ Emil Fischer. Untersuch. über Aminosäuren, Polypeptiden und Proteinen, 1906 Berlin.

⁵⁾ Suzuki, Joshimura, Jமாகawa und Irie. Zeitsch. f. phys. Chem. 62, 1—35 (1909).

⁶⁾ Гулевичъ и Кримбергъ. Zeitsch. f. phys. Ch. 45, 326 (1905).

калонамъ (группы мускарина)⁷⁾. Прекрне изслѣдователи, въ поискахъ общихъ всѣмъ животнымъ продуктовъ, не обращали должнаго вниманія на специфическія составныя части, характеризующія разные виды, какъ алкалоиды у растений. А, можетъ быть, помимо этого, появленію и особенно накопленію продуктовъ специфическихъ для даннаго вида животныхъ, препятствуетъ именно чрезвычайно быстрый и энергичный ходъ обмена веществъ у животныхъ сравнительно съ растениями. Что такія специфическія составныя части въ животныхъ тканяхъ находится, въ этомъ врядь ли теперь можно сомнѣваться послѣ того, что намъ дали новѣйшіе опыты изъ области серодиагностики и серотерапіи (препенитины и т. п.) На существованіи такихъ специфическихъ составныхъ частей разныхъ животныхъ основывается серодиагностика; однако попытку выдѣленія этихъ соединеній въ чистомъ видѣ надо признать преждевременной при современныхъ методахъ изслѣдованія. Одной изъ очередныхъ задачъ биологической химіи является теперь изученіе экстрактивныхъ веществъ органовъ и тканей, среди которыхъ можно встрѣтить также и специфическія составныя части животнаго организма. Окислительные процессы въ организмѣ животныхъ протекають съ большою быстротой и отличаются чрезвычайной энергичностью: только ничтожная часть разрушающихся составныхъ частей тканей и постороннихъ веществъ, введенныхъ въ организмъ, покидаютъ его, избѣгнувъ полнаго окисленія. Вполнѣ понятно поэтому, что продукты неполнаго окисленія оказываются въ ничтожномъ количествѣ въ экстрактахъ изъ органовъ. «Самая ничтожность количества этихъ веществъ не только не можетъ считаться выраженіемъ маловажности ихъ значенія въ отношеніи къ общему ходу совершающихся въ организмѣ химическихъ процессовъ, но напротивъ, особенно и заставляетъ предвидѣть въ изслѣдованіи ихъ ближайшій доступъ къ разьсенію этихъ послѣднихъ⁸⁾. Такимъ образомъ, хотя содержаніе экстрактивныхъ веществъ незначительно,

⁷⁾ Кримбергъ. Zeitsch. f. phys. Ch. 50, 372 (1907); Кримбергъ. Объ азотистыхъ экстрактивныхъ веществахъ мышечной ткани. 1907. Москва, стр. 146; Engeländ. Ber. d. d. ch. Ges. 42, 2457 (1909); Кримбергъ. Ber. d. d. ch. Ges. 42, 3878 (1909); Engeländ, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 2705 (1910).

⁸⁾ А. Д. Булзгиванскій. О летучихъ кислотахъ мочи. 1868. Москва, стр. 10—11.

изучение их имеет большое значение. В сложной смеси экстрактивных веществ находятся три кирпичики, из коих были построены в высшей степени сложная молекула питательных и строительных материалов организма. Изучая их, мы узнаем, какие превращения испытывают в организме эти сложнейшие химические соединения, являющиеся источниками кинетической энергии для него. Далее, только путем тщательного изучения экстрактивных веществ мы можем узнать, встраиваются ли в организм при нормальных условиях, т. е. продукты распада бляковых и иных веществ, какие мы получаем *in vitro*, при искусственном их расщеплении. Число теоретически возможных соединений, получаемых при различного рода комбинировании их друг с другом, неизмеримо велико. Для скорейшего достижения конечной цели мы должны оперировать преимущественно с теми продуктами, какие встраиваются в организм, с теми кирпичиками, которые заведомо идут на построение его тканей. Комбинируя эти именно обломки, мы можем стремиться к созданию цэлага, к синтезу бляковой молекулы, на что теперь направлены соединенные усилия самых выдающихся биохимиков нашего времени (Hofmeister, Kossel, E. Fischer, Abderhalden и др.). Со этой точки зрения особенно важное значение представляет собой изучение азотистых экстрактивных веществ. Весьма интересно было бы проследить количественно содержание азотистых экстрактивных веществ, как продуктов жизнедеятельности организма, показателей степени их энергии, в ряду животных различного порядка и классов. По количественное выделение и индивидуализирование всех азотсодержащих соединений — дело совершенно невыполнимое при современном положении аналитической химии. За то мы имеем возможность, благодаря методу Kjeldahl'a, довольно точно знать общее количество азота в той или иной фракции экстракта и отсюда косвенно можем заключить о содержании вообще азотистых веществ, если и не всегда в состоянии определить, какие именно вещества там находятся. Поняну с этим мы должны стремиться к выделению и точному изучению по возможности всех азотсодержащих продуктов и прилагать усилия к разработке методов для достижения этой цели. Эта сторона дела чрезвычайно мало разработана. Поэтому важно испытать пригодность различных мето-

дов, уже давших более или менее хорошие результаты при изучении аналогичных смесей. Метод проф. В. С. Гузевича⁹⁾ оказался весьма плодотворным при изучении азотистых экстрактивных веществ мышечной ткани. Сама собой является мысль воспользоваться им при изучении экстрактивных веществ других органов и тканей. При подобных изысканиях создается материал для решения интересного вопроса, одинаковы ли продукты жизнедеятельности во всех органах и тканях, или отдельным органам свойственны свои особые экстрактивные вещества. Прежде всего внимание останавливается на печени. Этой самой большой орган в тэла млекопитающих, от 2,5% до 6,4% общего веса тэла¹⁰⁾. Кроме исключительной величины, она привлекает к себе внимание специфичности, ему тельной свойственной системой кровообращения, а также своеобразным распределением сосудов в веществ самой печени, благодаря чему каждая клеточка входит в самое тесное соприкосновение с кровью. Печень имеет еще ту особенность сравнительно со всеми другими органами, что она первая получает из кишечника все поступающее туда материал и потому состав питающих ее жидкостей значительно отличается от такового же всех других органов. Этот орган является настоящей химической лабораторией организма — столь многообразны его функции. Выработка желчи, прежде считавшаяся главной, чть

⁹⁾ Thierfelder. Hoppe-Seyler's Handbuch. d phys. u. pathol. chem. Analyse. 8 Aufl. 1909. Berlin. S. 768. Начало метода в его историческом развитии можно отнести к работам Kossel'a, который впервые применил окисление азотосоединений для определения сербров с баритом для разделения гексохлоридом оснований (Kossel. Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 177 (1898). Дальнейшему развитию и значительному усовершенствованию метод этот подвергся в работах В. С. Гузевича и его сотрудников и в настоящее время носит его имя. Правильно здесь перечислен работ по этому методу: I. Гузевич и Александрова Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1902 (1900); Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 565 (1900); II. Гузевич и Крамберг, Zeitschr. f. ph. Chem. 45, 826 (1905); III. Гузевич, Zeitschr. f. phys. Ch. 47, 475 (1906); IV. Крамберг, Zeitschr. f. phys. Ch. 48, 412 (1906); V. Крамберг, Zeitschr. f. phys. Ch. 49, 89 (1906); VI. Гузевич, Zeitschr. f. phys. Chem. 50, 204 (1906); VII. Крамберг, Zeitschr. f. phys. Chem. 50, 361 (1906); VIII. Гузевич, Zeitschr. f. phys. Ch. 50, 585 (1906); IX. Крамберг, Zeitschr. f. ph. Ch. 53, 514 (1907); X. Крамберг, Zeitschr. f. ph. Ch. 55, 466 (1908); XI. Оксорова, Zeitschr. f. phys. Ch. 68, 26 (1910).

¹⁰⁾ Fricrich. Klinik. d. Leberkrankheiten I, 18 (1856) cit. no Oppenheimer. Handbuch d. Biochemie d. Mensch. u. d. Tiere 1909. Iena. Bd III, 1, 151.

ли не единственной его функцией ¹¹⁾, во всяком случае иметь второстепенное значение. На первом плане должно поставить защитительную функцию и синтетическую деятельность этого органа. По своему топографическому положению, между общим руслом венозной крови и системой воротной вены, собирающей кровь с кишечника, печень является естественным сортировочным пунктом, который задерживает и ассимилирует поступающие из желудочно-кишечного канала продукты переваривания и вообще всё введенные в него вещества ¹²⁾. Часть этих веществ она откладывает в своих клеточках в качестве запасаемого материала в виде гликогена ¹³⁾, жиров ¹⁴⁾ и бляшек ¹⁵⁾, другие же ядовитые продукты, она или превращает в безвредные—образоване парных соединений с сѣрной ¹⁶⁾, гликуровыми кислотами ¹⁷⁾, гликоколомь ¹⁸⁾ и мочевниной ¹⁹⁾, нейтрализациа кислотъ амміакомъ ²⁰⁾,

¹¹⁾ Lehmann въ своемъ обширномъ трехтомномъ трудѣ—Lehrbuch d. phys. Chem. 2 Aufl. 1853. Leipzig—на одной строчкѣ не удѣляетъ ни слова громадиному органу, ни слова не говоритъ о его составѣ и функціяхъ (если не считать упоминанія объ образованіи эритроцитовъ, что однако стоитъ въ тѣснѣйшей связи съ метаболообразованіемъ), а между тѣмъ дважды посвящаетъ плузу главу въ 308 стр. Lehrbuch, Bd II, 60—88 S.
¹²⁾ Впервые это доказано Magendie въ 1816 году. Oppenheimer. Handbuch d. Biochemie. Bd III, 1, 184 стр.

¹³⁾ Литература у Kôlber, Arch. ges. Physiol. 24, 1—114 (1881); Wolfberg, Zeitschr. f. Biologie 12; C. Voit, Zeitschr. f. Biologie 25, 245 Rahmann. Biochemie 1903, Berlin, 224.

¹⁴⁾ Perle. Centrabl. f. d. med. Wissensch. 11, 801 (1873); Leo. Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 469 (1885); Noel Paton, Journ. of Physiol. 19, 167 (1896).

¹⁵⁾ Seitz. Arch. ges. Physiol. 111, 309 (1906). Voit. C. Physiologie des allgemeinen Stoffwechsels und der Ernährung, in Hermann's Handbuch der Physiologie. Bd VI, S. 801 (1881); Pfleger, Arch. ges. Phys. 54, 338 (1893).

¹⁶⁾ Baumann. Arch. ges. Phys. 19, 297 (1876); Christiani u. Baumann. Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 350 (1878); Embden u. Glaesener. Hofmeister. Beiträge 1, 310 (1902).

¹⁷⁾ Embden. Hofm. Beiträge 2, 591 (1902).

¹⁸⁾ Salomon. Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 365 (1879); Stern. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 19, 39 (1885); Minkowski and Naunyn. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 21, 7 (1886); Valentini. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 24, 412 (1888); Hammarsten. Lehrbuch. d. phys. Chem. 1907, 452.

¹⁹⁾ Oppenheimer. Handbuch d. Biochemie. Bd III, 1, 195 (1908) Neumeister. Lehrbuch d. phys. Ch. (1897) S. 840, 844.

²⁰⁾ Abderhalden. Lehrbuch d. phys. Ch. 509 (1909); Oppenheimer. Handbuch Bd III, 1, 183 (1908). Послѣ удаленія печени наблюдается алкалія, вызванная кислотами, а въ мочи появляются много азанистыхъ солей. Oppenheimer, Handbuch Bd III, 1, 195 (1908); Пенсий, Павловъ и Зарѣскій. Arch. exp. Path. u. Pharm. 37, 26 (1895).

превращеніе карбаминиовокислота аммонія въ мочевину ²¹⁾, образованіе мочевой кислоты у птицъ и рептилій ²²⁾—или задерживаетъ въ своихъ клеточкахъ, обезвреживаетъ тамъ, и тѣмъ предохраняетъ остальной организмъ отъ губительнаго дѣйствія этихъ ядовъ (инородныхъ тѣлъ, микроорганизмовъ и ихъ токсины, аммонійныя соли, мыла ²³⁾, соли тяжелыхъ металловъ, алкалоиды). Огромно значеніе печени, какъ органа съ внутренней секреціей, образующей и отдающей въ кровь виноградный сахаръ, который является однимъ изъ главныхъ источниковъ кинетической энергіи клеточекъ организма ²⁴⁾. Кроме перечисленныхъ функций и на ряду съ проявленіями химизма, свойственнаго вообще всемъ клеточкамъ организма, въ печени совершаются еще другіе процессы, нѣкоторые изъ которыхъ имѣютъ важное биологическое значеніе; изъ нихъ можно отмѣтить: расщепленіе и образованіе гемоглобина ²⁵⁾, креатина и креатинина ²⁶⁾, образованіе фибриногена ²⁷⁾, антитромбина ²⁸⁾, ацетона ²⁹⁾, окисленіе β -оксимасляной кислоты въ ацетоуксусную (и обратная реакціа) ³⁰⁾,

¹¹⁾ Пенсий, Павловъ и Зарѣскій изв. п. 20. Савазкая. Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 129 (1893); Schroeder, Arch. exp. Path. 19, 373 (1884); Zeitschr. f. phys. Ch. 14, 576 (1890); Sinsy, Comp. rend. de l'Ac. des sc. 87, 583 (1878); Gaglio, Le Sperim. 1882 cit. Mal'y's Jah. 12, 285 (1882).

¹²⁾ Minkowski. Arch. exp. Path. u. Pharm. 21, 40—81. cit. no Mal'y's Jahresbericht 16, 296 (1886); Noorden, Handbuch d. Pathologie des Stoffwechsels, 1906, Bd 1 127.

¹³⁾ Munk. Arch. Anat. u. Physiol. 1890 suppl. 116 cit. no Oppenheimer. Handbuch Bd III, 1, 195 (1908).

¹⁴⁾ Cl. Bernard. Arch. gén. de médecine. 303 (1849) cit. no Oppenheimer. Handbuch III, 1, 151; Cl. Bernard, Nouvelle fonction du foie. 1853. Paris; Cl. Bernard, Leçons sur le diabète; Seegen, Die Zuckerbildung im Thierkörper. 1890. Berlin; Arch. ges. Physiol. 55, 434.

¹⁵⁾ Kühne. Virchow's Arch. Bd 14, 358 (1859); Stadelmann u. Gorodecki. Arch. exp. Path. u. Pharm. 27, 93 (1890) cit. no Neumeister. Lehrbuch. 216 (1897).

¹⁶⁾ Götthelb u. Stangassinger. Zeitschr. f. phys. Ch. 55, 322 (1908); Lefmann. Zeitschr. f. phys. Ch. 57, 476 (1908); Biochem. Centrbl. 7, 613 (1908); Kekelaring u. Van Hoogenhuze, Zeitschr. f. phys. Ch. 69, 396 (1910).

¹⁷⁾ Doyon, Gautier et Morel Comp. rend. d. l'Acad. d. sc. 142, 854 cit. Chem. Centr. 1896 I, 1559; Biochem. Centr. 5, 325 (1906); Doyon, Morel et Kareff. Soc. biol. 59, 633 (1905). cit. no Bioch. Centr. 4, 736 (1905); Nolf Arch. intern. de Physiol. 1905 Bd IX cit. no Bioch. Centr. 4, 468.

¹⁸⁾ Doyon, Morel et Pollicard, Comp. rend. d. l'Acad. d. sc. 152, 282 (1910).

¹⁹⁾ Magnus Levy. Arch. exp. Path. 42, 149 (1899); Noorden, Handbuch I, 187 (1906).

²⁰⁾ Wakemann u. Dakin. Journ. of Biol. Chem. 6, 373 cit. no Chem. Centr. 1909 II, 173; Dakin, Journ. Amer. Medic. Assoc. 54, 1441 cit. no Chem. Centr. 1910 II, 327.

цистина в таурин³¹⁾, дезамидирование, восстановление и отщепление группы CO_2 ³²⁾, ацетилирование³³⁾, синтез аминокислот³⁴⁾, превращение пуринов в мочевую кислоту³⁵⁾, нитридов в роданаты³⁶⁾, леукасы в декостру³⁷⁾ экскреция попутно с желчью порастворимого в воде, но растворяющегося в растворах желчных солей³⁸⁾ холестерина и т. д. При таком многообразии химической деятельности печени а priori можно было бы ожидать, что количество азота в экстракте печени будет не меньше, чем в экстракте мышечной ткани. Однако, экспериментальное исследование показало, что оно значительно ниже. Мы можем объяснить этот факт только крайней степенью совершенства системы дренажа, при которой несомненно образующиеся продукты обмена веществ с необычайной быстротой удаляются из этого органа.

Принимая во внимание сложность и разнообразие химических процессов, протекающих в печени, ее огромную роль в химизме организма вообще, и с большим интересом принял предложение В. С. Гулевича произвести исследование экстрактивных веществ печени.

Экспериментальная часть моей работы распадается на две неравные части. Прежде всего я взял небольшое количество печеночной ткани (2 кіло) и проследил количественно содержание азота в различных фракциях печеночного экстракта по методу Гулевича³⁹⁾. После этого был гораздо большего количества печеночной ткани и сдѣлал попытку выделить азотистыя вещества

31) Wohlgenuth, Zeitschr. f. phys. Ch. 40, 81 (1905); v. Bergmann, Hofm. Beitr.

32) O. Neubauer u. H. Fischer, Zeitschr. f. phys. Ch. 67, 280 (1910).

33) 192 (1904); Noorden, Handbuch I, 822; Oppenheimer, Handbuch III, 1, 192 (1908).

34) Neubauer und Warburg, Zeitschr. f. phys. Chemie 70, 1—9 (1910). Эта работа являлась экспериментальным подтверждением теоретических представлений выказанных Клоором в Zeitschr. f. phys. Chem. 67, 429 (1910).

35) G. Embden und Schmitz, Biochem. Zeitschr. 29, 423 (1910).

36) Burian, Zeitschr. f. phys. Chem. 48, 497 (1905).

37) Rohmann, Biochemie 360 (1908); Abderhalden, Lehrbuch 343 (1909).

38) Pfleger, Arch. ges. phys. 121, 859; Chem. Centr. 1908 I, 1476; Biochem. Centr. 7, 392 (1908).

39) Neumeister, Lehrbuch d. phys. Ch. 504 (1897).

39) Thierfelder, H. Seyler's Handbuch 758 (1909); Скориков, Zeitschr. phys. Ch. 68, 26 (1910).

(основания), работая по тому же методу. При этом мнѣ удалось впервые доказать во фракции второго серебряно-баритового осадка присутствие в печени метилгандидина, а в йодистомъ осадкѣ и фильтратѣ—присутствие холина. Я подтвердил также, что креатининъ является составной частью печеночного экстракта, каковой фактъ не былъ общеизвестнымъ. Ожидания найти в печени карнозинъ и карнитинъ по обычному методу не оправданы⁴⁰⁾.

Такъ же тщетны были старания отыскать в печени метилпуранины пурины; попутно частью подтверждено; частью вновь доказано присутствие преобразованных нуклеиновых оснований, о чемъ в литературѣ встрѣчаются сведения указали. Цифры нуклеиновых оснований в печени, приведенныя в учебникѣ Hammarsten'a⁴¹⁾, взяты изъ работы Kossel'я⁴²⁾ и относятся къ общему количеству нуклеиновых оснований, какъ свободныхъ, такъ и отщепляемыхъ при гидролизѣ печеночной ткани съ сѣрной кислотой. Лишь по недоразумѣнію эти данныя помѣщены в рубрику экстрактивныхъ веществъ: при гидролизѣ получаются уже продукты расщепления сложныхъ бѣлковыхъ и другихъ соединений. В своей работѣ я старался по возможности ограничить влияние какъ гидролиза, такъ и автолиза, и подѣ экстрактивными веществами разумно только нормально присутствующую в жидкостяхъ и сокахъ организма продукты обмена веществъ. Для рѣшенія вопроса о томъ, какого они, дѣйствительно, происхожденія—прижизненнаго или образуются посмертно и подѣ влияніемъ обработки—требуются спеціальныя исследования съ соответствующими предосторожностями и особой методикой.

40) Есть можетъ, карнозинъ, какъ динетилъ, расщепляется в печени в свои компоненты, подобно тому какъ это доказано для глутаминина и лейцилглицина, подѣ влияніемъ печеночнаго экстракта (Abderhalden u. Terruchi, Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 466 (1906) и соца, выкатого изъ печени подъ давленіемъ в 300 атмоф. (Abderhalden u. Struvinia, Zeitschr. f. phys. Chem. 49, (1906).

41) Lehrbuch d. phys. Ch. 7 Aufl. (1910), 359 стр.

42) Kossel, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 408 (1884).

Во времени сѣдующаго иѣмцаго изданія этого классическаго труда положеніе дѣла оставалось безъ перемѣны ¹⁾.

Дальѣ, Mulder въ своемъ учебникѣ Физиологической химіи ²⁾ въ главѣ о составѣ печени ограничивается приведеніемъ только суммарнаго анализа Brasconot, еще болѣе краткаго, чѣмъ цитированный мною; при этомъ онъ замѣчаетъ, что этотъ анализъ, равно какъ и анализы Froehner'a и Gugert'a ³⁾ не имѣютъ значенія для науки.

Таковы были свѣдѣнія о химическомъ составѣ печени до половини 50-хъ годовъ прошлаго столѣтія. Около этого времени было опубликовано Goupr-Vesane'омъ первое систематическое изслѣдованіе экстрактивныхъ веществъ различныхъ органовъ, въ томъ числѣ и печени. Авторъ подчеркиваетъ, что толчкомъ къ его работѣ послужилъ классическій трудъ Liebig'a «Ueber die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches» ⁴⁾. Методъ обработки экстрактовъ изъ органовъ и печени былъ таковъ: большое количество ткани (10—30 фунт.) тщательно измельчалось и настаивалось съ холодной водой. Колированная всегда кислото реагирующая жидкость повторнымъ кипяченіемъ освобождалась отъ бѣлковъ и кровяныхъ пигментовъ. Свернутой бѣлковъ тщательно выжималась, и полученная при этомъ жидкость присоединялась къ общей вытяжкѣ. Къ экстракту прибавлялась баритовая вода до тѣхъ поръ, пока получался осадокъ фосфорнокислаго и сѣрниокислаго барія и фосфатовъ кальція и магнія. Этотъ осадокъ отфильтровывался, промывался и сохранялся для изслѣдованія на мочеую кислоту и гипоксантинъ. Баритовый фильтратъ стужался до кристаллизаціи, потомъ сиропъ съ выпавшими кристаллами солей вылекался алкоголемъ, въ спиртовой вытяжкѣ содержался лецитинъ, который очищался повторной

ГЛАВА II.

Краткій историческій очеркъ развитія химическихъ свѣдѣній объ экстрактивныхъ веществахъ печени.

Первое химическое изслѣдованіе печеночной ткани было произведено Vanquelin'омъ, который изъ печени ската (Raja batif L.) приготовилъ эмульсію, растиралъ съ водой этотъ органъ. При стояніи на поверхности собирались «сливки», состоявшія изъ жира и прочихъ субстанцій; отъ взбалтыванія они превращались въ точно такое же масло, какъ и сливки молока. При нагреваніи эмульсіи получался ступокъ бѣла, изъ котораго можно было выжать значительное количество жира. Изъ жира состояло около половины печени у этого животнаго ¹⁾.

Болѣе подробное изслѣдованіе было предпринято Brasconot надъ печеню быка, но добытые имъ результаты были едва ли болѣе цѣнны и опредѣленны. Вотъ табличка его анализа ²⁾: на 100 ч. ч. той части печени, которая растворяется или набухаетъ въ водѣ:

| | |
|---|-------|
| Вода..... | 68,64 |
| Альбуминъ, взвѣшенъ сухимъ..... | 20,19 |
| Вещество, содержащее мало азота, очень растворимое въ водѣ и трудно растворимое въ алкогольѣ..... | 6,07 |
| Печеночный жиръ..... | 3,89 |
| Хлористый калий..... | 0,64 |
| Фосфаты земель, содержаще желѣзо..... | 0,47 |
| Соль калия и органической кислоты..... | 0,10 |
| Малое количество крови..... | — |

100,00

¹⁾ Berzelius. Traité de Chimie, t. VII, 1838. Paris p. 178.

²⁾ Berzelius. I. c. p. 176.

³⁾ Berzelius. Lehrbuch der Chemie Bd, 9, III Aufl. 1840. Dresden und Leipzig, стр. 234—41.

⁴⁾ Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie. 1844—51. Braunschweig, стр. 981.

⁵⁾ Jahrb. d. Ch. u. Ph. 20, 66 нт. по Jahresbericht über die Fortsch. d. physich. Wissensch. von J. Berzelius. 8 Jahrg. 1829, стр. 313; Berzelius. Traité de Chimie 175—177; Berzelius. Lehrbuch d. Chemie. S. 238—240.

⁶⁾ Annal. d. Ch. u. Pharm. 62, 257—369 (1847).

перекристаллизацией из горячаго алкоголя, при чемъ обнаружилось, что чѣмъ чище становился лецитинъ, тѣмъ труднѣе онъ растворялся въ алкоголь⁷⁾. Пользуясь этимъ методомъ Gogur-Besanez получилъ ничтожное количество лецитина изъ экстракта 2—4 печеней быка (30—60 фунт.); но несмотря на всѣ старанія, какъ онъ говоритъ, ему не удалось доказать и слѣдовъ тирозина въ этомъ экстрактѣ⁸⁾. Точно также не нашелъ онъ въ печени мочевого кислоты и гипоксантина.

Лецитинъ уже раньше былъ найденъ въ печени теленка⁹⁾. Въ патологической печени лецитинъ находится неоднократно, какъ одинъ (Städeler и Frerichs¹⁰⁾, такъ и вмѣстѣ съ другими аминокислотами (азаниномъ, тирозиномъ¹¹⁾).

Изъ другихъ аминокислотъ въ нормальной печени констатировано присутствие таврина и цистина; въ этой же группѣ удобнѣе всего причислить роданистоводородную кислоту, какъ сѣру-содержащій продуктъ бѣлаго метаморфоза. Содержаніе небольшого количества таврина было обнаружено Städeler'омъ и Frerichs'омъ въ печени ската (Raja batis L.)¹²⁾, въ печени же костистыхъ рыбъ (щука, треска) поиски его не увѣнчались успѣхомъ¹³⁾. Цистинъ первоначально былъ найденъ Scherer'омъ въ печени человѣка, умершаго отъ тифа¹⁴⁾. Позднѣе Drechsel изолировалъ его изъ пе-

7) Gogur-Besanez, *Annal. d. Chem.* 98, 4—9 (1856).

8) Gogur-Besanez, *l. c.* стр. 13.

9) *Leibig. Chem. Briefe* 3 Aufl. (1851) S. 453 cit. по Gogur-Besanez *Ann. d. Chem.* 98, 5 (1856).

10) Städeler u. Frerichs, *Müller's Arch. f. Anat. u. Phys.* 1854, S. 387 cit. по *Chem. Centr.* 1854, 861; Städeler u. Frerichs, *Journ. f. pr. Chem.* 73, 46. Авторъ открылъ, что многократно при изслѣдованіяхъ патологической печени, когда было особенно много лецитина, нельзя было доказать винограднаго сахара; рѣже они открывали лецитинъ и одновременно получали положительную реакцію на сахаръ. При этомъ они обратили вниманіе на ненормальность реакціи на сахаръ, такъ какъ, говорятъ они, замѣчено, что лецитинъ въ щелочномъ растворѣ тоже составляетъ оквасъ мѣди (можетъ быть, но составъ чистый?) *кв.* по *Chem. Centr.* 1858, S. 378.

11) Rohmann, *Verf. klin. Wochenschr.* 1888, № 43—44, *кв.* по *Maly's Jahrb.* 18, 318 (1888).

12) Städeler und Frerichs, *Journ. f. pract. Ch.* 73, 46; *Chem. Centralbl.* 1856, 374.

13) Städeler und Frerichs, *l. c.*, стр. 375.

14) Scherer, *Jahrb.* 1857 *кв.* по Ascher-Spiro, *Ergebnisse der Physiol.* 1, 23 (1902).

чени лошади, быка¹⁵⁾ и дельфина¹⁶⁾. Роданистоводородная кислота является также составной частью печени¹⁷⁾.

Одновременно съ Gogur-Besanez'омъ работалъ Cloëtta, который въ томъ же году¹⁸⁾ опубликовалъ новое систематическое изслѣдованіе экстрактивныхъ веществъ по иному методу. Cloëtta поступалъ такъ: совершенно свѣжые, мелко изрѣзанные органы въ течение 12—18 часовъ настаивались съ дистиллированной водою на холоду, при частомъ помѣшиваніи. Полученная жидкость колеровалась и нагревалась до кипѣнія, съ прибавленіемъ уксусной кислоты, для удаленія бѣлковъ и пигментовъ. Фильтратъ осторожно стущался на водной банѣ до $\frac{1}{10}$ своего объема и осаждался среднимъ уксуснокислымъ свинцомъ. Фильтратъ отъ средняго уксуснокислаго свинца осаждался основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ—въ этомъ осадкѣ содержались инозитъ, мочевая кислота, цистинъ и т. д. Свинцовый осадокъ разлагался сѣроводородомъ; изъ фильтрата отъ сѣрнистаго свинца мочевая кислота выпадала въ течение 24 часовъ. Фильтратъ отъ мочевой кислоты вышаривался до тѣхъ поръ, пока проба жидкости не стала давать остающуюся мути отъ прибавленія равнаго объема спирта. Тогда все количество жидкость смѣшивалось съ равнымъ объемомъ алкоголя и нагревалось до исчезовенія мути. Черезъ одинъ—два дня выпадали кристаллы инозита. Вмѣстѣ съ инозитомъ выдѣлялся иногда (въ почкахъ) бурый порошковатый осадокъ, который трудно растворялся въ водѣ, но легко въ щелочахъ. При пропусканіи тока угельнаго ангидрида въ щелочной растворъ этого порошка выпадали шестистороннія, характерныя табачныя цистина.

Фильтратъ отъ осадка, вызваннаго прибавленіемъ основнаго уксуснокислаго свинца, разлагался сѣроводородомъ и стущался. Сиропъ содержалъ большое количество уксуснокислаго натра. Для удаленія его вещество растворялось въ разбавленномъ спиртѣ, и водно-спиртовой растворъ осаждался сѣрною кислотой; избытокъ послѣдней устранялся осторожнымъ прибавленіемъ баритовой воды. Полученный

15) Drechsel, *Du Bois Reymond's Arch.* 1891, 243 *кв.* по *Maly's Jahresber.* 21, 279 (1891); также Offer въ послѣднее время нашелъ цистинъ въ печени лошади, *Hofm. Beitr.* 8, 400 (1906).

16) Drechsel, *Zetschr. f. Biolog.* 33, 85; *Maly's Jahresber.* 26, 453 (1896).

17) Abderhalden, *Lehrbuch. d. phys. Chem.* 2 Aufl. 1909, S. 845.

18) Cloëtta, *Annal. d. Chem.* 99, 289 (1856).

фильтрат сгущался до тѣхъ поръ, пока ятъ въ пробѣ жидкости отъ прибавленія равнаго объема спирта не появлялась не исчезающая при взбалтываніи муть. Когда это было достигнуто, тогда вся жидкость разбавлялась равнымъ объемомъ алкоголя и выпаривалась до исчезновенія муты. Черезъ нѣсколько дней выкристаллизовывался тавринъ. Фильтратъ отъ таврина нѣсколько выпаривался, кинятился съ гидратомъ окиси свинца, обрабатывался снородородомъ и сгущался до сиропа. Сиропъ извлекался кипящимъ абсолютнымъ алкоголемъ. По испареніи спирта кристаллы отжимались пропусканіемъ бумаги и перекристаллизовывались; кристаллы эти состояли изъ лейцина.

При помощи этого нѣсколько болѣе совершеннаго и сложнаго способа, чѣмъ у Goupr-Besanez'a, автору удалось доказать въ экстрактѣ изъ печени быка присутствіе мочевой кислоты и инозина.

Вскорѣ Städelер и Frerichs нашли мочевую кислоту въ печени акулы¹⁹⁾. А нѣсколько позднѣ Scherer показалъ, что мочевая кислота—нормальная составная часть вѣхъ органовъ человѣка и животныхъ²⁰⁾. Внѣсудьствіи A beles доказалъ присутствіе мочевой кислоты въ печени лошади, собаки и казненнаго молодого человѣка (24 лѣтъ)²¹⁾.

Особенно обильно содержаніе мочевой кислоты въ печени куръ (Meissner²²⁾, въ 6—14% разъ больше, чѣмъ въ крови (Schroöder²³⁾). Въ новѣйшее время L y m a n n нашелъ мочевую кислоту въ печени Python reticularis: 440 г. этого органа заключали 0,092 г. мочевой кислоты²⁴⁾.

Первыя данныя относительно нахождения нуклеиновыхъ

¹⁹⁾ Städelер u. Frerichs. Journ. f. pr. Chem. 73, 46 cit. no Chem. Centr. 1858 374.

²⁰⁾ Scherer, Annal. d. Chem. 107, 314 (1859).

²¹⁾ Abeles, Wien. med. Jahrbuch. 1887, 479 изв. no Mal'y's Jahrbeshr. 17, 148 (1887).

²²⁾ Meissner, Zeitschr. f. rat. Med. 31, 144 и 234 cit. no Goupr-Besanez. Lehrbuch d. phys. Ch. IV Aufl. 1878 S. 715.

²³⁾ Schroöder, Beitr. zur phys. Festschr. f. C. Ludwig, 89 cit. no Mal'y's Jahrbeshr. 17, 148 (1887).

²⁴⁾ L y m a n n, Journ. of. Biolog. Chem. 5, 125 cit. Chem. Centr. 1908 II, 1273; Biochem. Centr. 7, 828 (1908).

основаній въ экстрактѣ печени относятся къ этому же періоду времени (2-я половина 50-хъ годовъ прошлаго стол.).

Такъ, въ примѣчаніи къ цитированной уже работѣ Cloëtta²⁵⁾ Städelер сообщаетъ, что Meyer'омъ найдены въ тифозной печени тѣла, похожія на ксантинъ и гипоксантинъ, наряду съ мочевой кислотой, лейциномъ и тириозомъ. Далѣе, Scherer находилъ гипоксантинъ въ печени быка и у человѣка при желтой атрофіи печени²⁶⁾. Städelер опредѣлялъ въ печени быка содержаніе «ксантиноподобныхъ тѣлъ» въ 0,0113% тѣл. А. A l m é n нашелъ въ печени быка 0,024% ксантина и не могъ доказать присутствіе гуанина и гипоксантина²⁷⁾. Kühne въ своемъ учебникѣ физиологической химіи считаетъ присутствіе гипоксантина въ печени доказаннымъ²⁸⁾, но S a l o m o n, производившій обширныя изслѣванія по вопросу о распространеніи гипоксантина въ организмѣ, говорить, что данныя, на которыхъ основывается Kühne, должны быть тщательно проверены, такъ какъ прежніе авторы (Scherer, Goupr-Besanez и др.) смѣшивали гипоксантинъ и ксантинъ²⁹⁾.

Данныя K o s s e l 'я относительно ксантина, гипоксантина и гуанина относятся къ общему количеству нуклеиновыхъ основаній, какъ преобразованныхъ, такъ и отщепленныхъ при кипяченіи съ разведенной сѣрной кислотой. По мнѣнію K o s s e l 'я, нуклеиновыя основанія столь легко отщепляются, что требуется особый методъ и спеціальныя доказательства, что нуклеиновыя основанія, выдѣляемыя изъ экстрактовъ пегидролизированныхъ органовъ, дѣйствительно, находятся тамъ, какъ таковыя, а не являются продуктами распада болѣе сложныхъ соединеній, разлагающихся уже при простомъ выпариваніи экстрактовъ³⁰⁾.

Позднѣе, D r e c h s e l, при полученіи иекорина, находилъ

²⁵⁾ Annal. d. Chem. 99, 304 (1856).

²⁶⁾ Scherer, Annal. d. Chem. 107, 314 (1859).

²⁷⁾ Städelер считалъ это естественное соединеніе, Annal. d. Chem. 116, 102 (1860).

²⁸⁾ Almén, Journ. f. pr. Ch. 96, 98 cit. no Chem. Centr. 1866, 22.

²⁹⁾ Kühne, Lehrbuch d. phys. Chem. 1868, S. 419.

³⁰⁾ Salomon, Zeitschr. f. phys. Ch. 2, 65 (1878).

³¹⁾ Salomon, Zeitschr. f. phys. Ch. 5, 267 (1881); 6, 422 (1882).

³²⁾ D r e c h s e l, Du Bois Reymond's, Arch. 1891, 243, cit. no Mal'y's Jahrbeshr. 21, 279 (1891).

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
1-го Харьк. Мед. Института

также ксантиновой тела в экстракте печени лошади³²⁾ и дельфина³³⁾.

В недавнее время Luyman нашла в печени Python reticularis гуанин и аденин (по методу Kossel's)³⁴⁾, но не мог доказать присутствие ксантина и гипоксантина³⁴⁾. Помимо этого сообщения Luyman'a других данных о нахождении аденина в печени и не нашел в литературѣ. В учебникѣ Hammarsten'a сказано, что аденин также находится в печени³⁵⁾.

Из оснований, крокъ пурбиновых, в печени находили еще геронтин и креатинин. Геронтин, $C_8H_{14}N_2$, изомеръ надерина, собственно не принадлежит къ числу нормальныхъ составныхъ частей всякой печени, такъ какъ Grandis наблюдал его въ ядрахъ печеночныхъ клетокъ старой собаки; появление его служить признакомъ наступления измѣненій, граничащихъ съ патологическими³⁶⁾.

Относительно же креатина приходится отмѣтить, что хотя онъ и былъ найденъ в печени, но фактъ этотъ ускользнулъ отъ вниманія составителей учебниковъ и указателей химической литературы и потому не сдѣлался общезвѣстнымъ.

Gourp-Besanez не могъ доказать присутствіе креатинина и креатина в печени быка³⁷⁾, а Städele и Frerichs столь же тщательнo пытались открыть эти соединенія в печени акулы и ската³⁸⁾. Р. П. Кримбергъ, собравшій весьма подробно литературу о креатинѣ и креатининѣ, совсѣмъ не упоминаетъ, что то или другое изъ этихъ соединеній когда-либо было найдено в печени³⁹⁾. Ни въ одномъ изъ указателей химической литературы, ни въ известномъ Handbuch'ѣ Бейльштейна, ни въ одномъ изъ просмотрѣнныхъ мною 15 старыхъ и 12 новыхъ учебниковъ и руководствъ по биологической

32) Dreeschel, Zeitschr. f. Biologie 33, 85 cit. по Maly's Jahresh. 26, 453 (1896).

33) Luyman, l. c.

34) Hammarsten, Lehrbuch l. c.

35) Grandis, Acad. dei Lincei Rend. (4) 6 v. 213, 230, № 23 cit. Maly's Jahresber. 20, 276 (1890).

36) Ann. d. Chem. 98, 1—43 (1856).

37) Journ. f. pract. Chem. 73, 46 (1855).

38) Кримбергъ, Р. II. Обь азотистыхъ экстрактивныхъ веществахъ кишечной твари, 1907, Москва, 5—42 особ., стр. 13.

химіи—нигдѣ я не встрѣтилъ указанія, что креатинъ или креатининъ были найдены среди экстрактивныхъ веществъ печени. А между тѣмъ случайно просматривая одну статью, которая не имѣла прямого отношенія къ выбранной мною темѣ, я нашелъ указаніе, что было произведено даже количественное опредѣленіе креатинина в печени съ цѣлю ввести поправку въ найденное количество мочевины (въ лабораторіи Hoppe-Seyler'a⁴⁰⁾). Въ повѣдшее время Gottlieb и Stangassinger, вставивъ вопросъ объ измѣненіяхъ креатина и креатинина въ организмѣ, опредѣлили также по методу Folin'a количество креатинина въ печени собаки—максимумъ 0,01%⁴¹⁾.

Врѣсть съ креатининомъ къ производнымъ гуанидина принадлежитъ мочевина. Колоссальное количество работъ посвящено вопросу о нахожденіи ея в печени. Раньше всего присутствіе мочевины было доказано в печени акулы Städele'ромъ и Frerichs'омъ⁴²⁾; потомъ, Städele⁴³⁾ находилъ мочевины в печени многихъ Plagiostoma, но у костистыхъ рыбъ (щука, треска) по сообщенію этихъ авторовъ мочевины не оказалось⁴⁴⁾. Neukomm выдѣлялъ мочевины изъ печени человѣка, умершаго отъ тифа⁴⁵⁾. Hoppe-Seyler утверждалъ, что в печени только что убитой собаки или совсѣмъ нѣтъ мочевины или только слѣды ея⁴⁶⁾. Повѣдшія количественныя данныя о мочевиинѣ в печени приведены въ таблицѣ I стр. 22.

Изъ аминокислотодовъ в недавнее время в печени лошади найдены Offer'омъ дипептозаминъ $(C_6H_{10}O_2NH_2) \cdot H_2O$ и двадцетидипептозаминъ $C_{12}H_{21}N_2O_7(CH_2CO)_2$ ⁴⁷⁾. Это открытіе еще не подтверждено, а анализъ второго изъ названныхъ соединеній не приведенъ и въ предварительномъ сообщеніи. Перечень азотсодержащихъ экстрактивныхъ веществъ печеночной твари и заключаю указаніемъ на присутствіе въ ней болѣе

40) Munk, Arch. ges. Physiol. 11, 108 (1875).

41) Zeitschr. f. physiol. Chem. 55, 330 (1908).

42) l. c. 43) Journ. f. pract. Chem. 76, 58 (1859).

44) l. c.

45) Neukomm, Über das Vorkommen von Leucin etc. diss. Zürich. 1859. cit. Gourp-Besanez, Lehrbuch d. phys. Ch. 1878 S. 715.

46) Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 848 (1881).

47) Hofm. Beitr. 8, 399 (1906).

сложно построенных соединений, чемъ въ выше упомянутыя—я имѣю въ виду лецитинъ и икоринъ.

Лецитинъ, входящій въ составъ всѣхъ жизнеспособныхъ кѣловокъ, находится также и въ печени въ довольно значительномъ количествѣ ⁴⁸⁾ см. табл. I, стр. 22.

Икоринъ, $C_{108}H_{85}N_3P_2SO_{48}Na_2$, впервые открытъ Drechsel'омъ въ печени лошади ⁴⁹⁾; потомъ его изолировали изъ печени дельфина ⁵⁰⁾, кролика ⁵¹⁾ и собаки ⁵²⁾. Методъ получения икорина описывается такъ: образцы измельченный органъ настаивается сутки на холоду съ 2—3 объемами абсолютнаго алкоголя. Процедура эта повторяется много разъ, пока въ алкоголь что-нибудь не переходитъ. Отъ соединенныхъ вмѣстѣ вытяжекъ алкоголь отгоняютъ въ вакуумѣ при 40—45° до консистенции сиропа. Сиропъ многократно обрабатывается холоднымъ абсолютнымъ алкоголемъ, при этомъ икоринъ въ алкогольный растворъ не переходитъ. Его растворяютъ въ эфирѣ и осаждаютъ алкоголемъ. Для очищенія такое раствореніе и осажденіе повторяютъ два два-три, затѣмъ икоринъ высушивается въ вакуумѣ надъ серной кислотой ⁵³⁾. Въ послѣдніе годы появилось много работъ объ икоринѣ ⁵⁴⁾, но строеніе его и даже индивидуальность до сихъ поръ строго не установлены.

Такимъ образомъ, до сихъ поръ въ экстрактѣ нормальной негидролизованной печени были найдены слѣдующія четырнадцать азотсодержащихъ соединений: лецитинъ, тауринъ, цистинъ, родани-

⁴⁸⁾ Hoffer, Arch. exp. Path. u. Pharm. 28, 97, cit. Maly's Jahresber. 20, 279 (1889); Noel Paton, Journ. of Phys. 19, 167 cit. Maly's Jahresber. 26, 47 (1896); Balthazard, Comp. rend. soc. Biol. 53, 922 (1901); Bernard M. приводитъ данныя Vacheron'a о содержаніи лецитина въ печени, Art. Ztg. 17, 186 cit. Maly's Jahresber. 33, 63 (1903).

⁴⁹⁾ Drechsel, Journ. f. pr. Ch. 33, 425 (1886); Du Bois Reymond's Arch. 1891, 243 cit. Oppenheimer, Handbuch III, 1, 189.

⁵⁰⁾ Drechsel, Zetschr. f. Biol. 33, 85 (1896).

⁵¹⁾ и ⁵²⁾ Baldi, Du Bois Reymond's Arch. phys. Alth. 1887, Suppl. Bd. 100—108 cit. no Maly's Jahresb. 18, 284 (1887).

⁵³⁾ Drechsel, Journ. f. pr. Ch. l. c. стр. 426; Henriques, Zetschr. f. phys. Ch. 23, 244 (1897); Oppenheimer, Handbuch I, 157.

⁵⁴⁾ Manasse, Zetschr. f. phys. Ch. 20, 478 (1895); Meinerts, Zetschr. f. phys. Ch. 44, 371 (1905); Siegfried u. Mark, Zetschr. f. phys. Ch. 46, 492 (1905); Waldfoegel u. Tintemann, Zetschr. f. phys. Ch. 47, 129 (1906); Басковъ, Zetschr. f. phys. Chem. 57, 395 (1908) и 62, 162 (1909).

стородородная кислота, мочеваая кислота, ксантинъ, гипоксантинъ, геронтинъ, креатининъ, мочеина, диентозаминъ, диацетилдиентозаминъ, лецитинъ и икоринъ.

Въ дополненіе къ вышеизложенному приведу также краткій перечень безазотистыхъ экстрактивныхъ веществъ по избраннымъ въ литературѣ даннымъ: гликогенъ ⁵⁵⁾, мальтоза, d-глюкоза ⁵⁶⁾, l-кислота ⁵⁷⁾, i-инозитъ ⁵⁸⁾, сциллитъ ⁵⁹⁾, холестеринъ ⁶⁰⁾, этиловый спиртъ ⁶¹⁾, ацетонъ ⁶²⁾, масляночная кислота ⁶³⁾, щавелевая ⁶⁴⁾ и глюкуроновая кислота ⁶⁵⁾.

Что касается количественнаго содержанія отдѣльныхъ азотсодержащихъ экстрактивныхъ веществъ въ печени, то въ этомъ отношеніи мнѣ удалось собрать въ литературѣ слѣдующія данныя:

⁵⁵⁾ Abderhalden, Lehrbuch. d. phys. Ch. 1909, 53. ⁵⁶⁾ Frankel, Descr. Biochem. 1907, 542.

⁵⁷⁾ Wohlgenuth, Zetschr. f. phys. Ch. 37, 475 (1902); Grund, Zetschr. f. phys. Ch. 35, 111 (1902); Bendix u. Epstein, Z. allg. Phys. II, 1 (1902).

⁵⁸⁾ Cloetta, Ann. der. Chem. 95, 289 (1856); Kule, Sitz. d. Ges. zu Ref. d. Ges. Naturwiss. zu Marburg 1876 № 4 cit. Maly's Jahresber. 6, 46 (1876).

⁵⁹⁾ Städeler u. Fricke, Journ. f. pr. Chem. 73, 46 (1858).

⁶⁰⁾ Noel Paton, Journ. of Phys. 19, 167; Offer, Hofm. Beitr. 8, 400 (1906).

⁶¹⁾ Magnus-Levy, Arch. exp. Path. 42, 149 (1899).

⁶²⁾ Röhmann, Berl. klin. Wochenschr. 1888, № 43, 44, cit. Maly's Jahresb. 18, 518 (1888); Morishima, Arch. exp. Path. 43, 217 (1899); Magnus Levy, Hofm. Beitr. 2, 261 (1902); Araki, Zetschr. f. phys. Ch. 15, 351 (1891).

⁶³⁾ Salkowski, Berlin. klin. Wochenschr. 1900 № 20 стр. Oppenheimer, Handbuch d. Bioch. III, 1, 157 (1906).

⁶⁴⁾ Lepine et Boudal, Comp. rend. soc. biol. 53, 1041 (1901); Oppenheimer, Handbuch III, 1, 155; Abderhalden, Lehrbuch d. phys. Ch. 1909, S. 36.

Литература к таблиць первой:

- 1) Kossel, Zeitsch. f. phys. Ch. 7, 408 (1884) (печень быка).
- 2) Kossel, Zeitsch. f. phys. Ch. 5, 270 (1881) (печень собаки).
- 3) Städler, *Annal. d. Chem.* 116, 106 (1860) и автора обозначено: «каственно-подобная ткань», Kossel считает их за гипоксантин. Zeitsch. f. phys. Ch. 5, 268 (1881) (печень быка).
- 4) Печень собаки, вычислено по Gourg-Besanez, *Lehrbuch* 1878, 714.
- 5) Печень кролика, см. п. 4.
- 6) Munk, печень собаки, по Gourg-Besanez, *Lehrbuch* 1878, 714.
- 7) Meissner, у курь при молочном кормлении по Gourg-Besanez п. 6.
- 8) Meissner, у курь при кормлении зернами по Gourg-Besanez п. 6.
- 9) Almén, *Journ. f. pr. Ch.* 96, 98 cit. *Chem. Centr.* 1866, 22.
- 10) Noel Paton, *Journ. of. Physiol.* 10. cit. по Frankel, *Descript. Biochemie* 1907. Wiesbaden, 542.
- 11) Picard, верхняя часть относится к печени собаки из периода голодания, нижняя — из периода пищеварения. *Comp. rend. de l'Ac. d. sc.* 87, 532 (1878).
- 12) Hefner, среднее из 13 опытов над различными животными. *Arch. f. exp. Path.* 28, 97 cit. *Maly's Jahresh.* 20, 279 (1891).
- 13) Geckelien, maximum и minimum из 8 опытов над собаками „Ueber. d. Utrsp. d. Harnstoffs im Tierkörper“. 1871. Leipzig, cit. *Maly's Jahresh.* I, 213 (1871).
- 14) Schroeder, у курь Beitr. z. phys. Festschr. f. C. Ludwig p. 89. cit. по *Maly's Jahresh.* 17, 146 (1888).
- 15) Kaufmann, у собаки, из среднего, *Comp. rend. soc. biol.* 46, 371; *Arch. de phys.* 26, 531, cit. *Maly's Jahresh.* 25, 173 (1896).
- 16) Gottlieb, у собаки. *Arch. f. exp. Path.* 42, 238 cit. *Maly's Jahresh.* 29, 407 (1900).
- 17) Balzhazard, *Comp. rend. soc. biol.* 52, 922, морская свинка. 18) Ibidem, кролик.
- 19) Ibidem, человек, cit. *Maly's Jahresh.* 31, 545 (1902).
- 20) Yacheron, La Lechtine, nouvelle forme de la medication phosphorée. 1902. cit. *Maly's Jahresh.* 32, 65 (1903).
- 21) Gottlieb u. Stangassinger, печень собаки, Zeitsch. f. phys. Ch. 57, 330 (1908).
- 22) Schöndorf, *Arch. ges. Phys.* 74, 307, cit. *Chem. Centr.* 1899, I, 892.
- 23) Siegfried v. Mark, у лошади, Zeitsch. f. phys. Chem. 46, 492 (1905).
- 24) Munk, *Arch. ges. Phys.* 11, 108 (1875).
- 25) Васьков, Zeitsch. f. phys. Chem. 57, 295 (1908).
- 26) Kinoshita, печень быка, *Arch. ges. Phys.* 132, 607 (1910) cit. *Chem. Centr.* 1910, II, 235.
- 27) Lymann, *Journ. of. Biol. Chem.* 5, 125 cit. *Bioch. Centr.* 7, 828 (1908).
- 28) Nerking, *Biochem. Zeitschr.* 10, 193 (1908).

Т а б л и ц а 1 9).
На 100 гр. сухой печени содержится:

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-------|----------------------|-------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Almen 9)..... | 0,024 | Мочевая кислота..... | 0,024 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Balzhazard 17)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Васьков 25)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Geckelien 13)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Gottlieb 16)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Hefner 12)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Kinoshita 26)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Kossel 1)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lymann 27)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Mark 8)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Meissner 7)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Meissner 8)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Munk 6)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Noel Paton 10)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Paton 11)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Picard 11)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Schöndorf 22)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Siegfried 23)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Städler 3)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Städler 2)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Uchida 19)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Wiesbaden 4)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Wiesbaden 5)..... | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

1) Идентичность состава кристалл. получена при исследовании выделенных из организма «овалов», что автор указывает далее особенно, но пока еще ограниченный результат, + присутствуют, но количество не определено, из кристалл. графа при этом среди данных из опыта автора.

Г Л А В А III

Количественное ¹⁾ распределение азота в экстракт печени.

Печень только что убитого вола, тут же на бойги, была быстро обмита, очищена от сосудов и соединительной ткани, раз-

¹⁾ Строго говоря, распределение это далеко нельзя считать количественным в полном смысле этого слова не только потому, что при столь сложной обработке сложнейшей смеси, каковой является экстрактивная масса, с многократными фильтрованиями и промываниями обменных осадков в сравнительно крупной посуде, неизбежны потери вещества, но главным образом еще потому, что при повторных разложениях и осадках баритов и магнесий, при неоднократных выпариваниях жидкостей образуются каинто-нерастворимы N-содержащие соединения обуславливающие большие потери азота. И правда этому распределению азота лишь ориентировочное значение, позволяющее судить в какой-либо мере близости к содержанию азота в различных фракциях и приблизительно сравнивать с данными, полученными аналогичным путем на других объектах. Так, Kossel и Kutscher, изучая количественное распределение азота в продуктах гидролиза различных белков, получали коэффициент азота в среднем около 15⁰/₁₀₀—гидролизный азот баритового и магнесиального осадков ²⁾. У Скворцова в одном опыте получился приблизительно такая же потеря — 15,6% а в двух других значительно больше — 25,4 и 30,5% ³⁾. Для печеночного экстракта это осложняется, благодаря присутствию огромного количества углеводов, которые легко могут дать нерастворимые соединения аналого характера. Не нужно упускать также из виду, что некоторые гетерогеннейшие соединения не дают аммиака при нагревании с димидией серной кислотой — в них нельзя определить азот по Kjeldahl'ю ⁴⁾. Все эти причины обуславливают еще большую потерю азота при этом методе исследования печеночного экстракта. В настоящей работе азот в среднем распределяется следующим образом, который не образует нерастворимых соединений с баритом и магнесией, поэтому потеря азота не может быть отнесена на их счет. Высота степени точности — почти полное отсутствие потери азота — достигнута Furth'ом и Schwartz'ом ⁵⁾ в распределении азота в кислых экстрактах, на самом деле только кажущаяся и весьма просто объясняется тем, что для определения азота в каждом отдельном основании брались особые порции, что для определения азота в каждом отдельном основании брались особые порции для кислого экстракта; в таком случае, во фракции, напр. I серофранкобаритового осадка на ряду с карбонатной частью азота падает на соотвествующий ему креатинин; дабы, тот же креатинин прибавлял также к фракциям серебряного осадка и остатку оснований⁶⁾, во осадках сереброты с баритом — таким образом, азота креатинина определяется несколько раз: вместе с другими основаниями в различных фракциях и отдельно колориметрическим путем; впоследствии поэтому, что при таком способе сумма азота всех фракций будет равна или прибавится к 100.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 165 (1900).

³⁾ В. И. Скворцов, диссер., стр. 60.

⁴⁾ Zumbusch, Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 446 (1900).

⁵⁾ Biochem. Zeitschr. 30, 413 (1911).

рѣзана на куски, величиной приблизительно во кубической дюйм, взвѣшена и брошена в заранѣе приготовленную кипящую воду минут на 25—30. Жидкость была колерована, а сваренные куски печени были пропущены через котельную машинку и еще два раза извлечены кипящей водой. Подъ конец извлеченная ставшая разсыпчатой мелко измельченная масса была тщательно отжата руками сквозь марлю, сложенную в двѣслойную слоеву. Таким образом было обработано 2 Кг. печеночной ткани и получено около 10 Л. экстракта, светло-желтого цвѣта съ слабо-кислой реакціей на лакмусъ. Собранная вѣсегѣ вытяжка была нагрѣта до кипѣнія съ прибавленіемъ незначительнаго количества разведенной уксусной кислоты.

Свернувшіеся въ хлопья белки были отфильтрованы, осадок промытъ, а прозрачный фильтратъ стущенъ на водной банѣ приблизительно до 1 Л. Экстракт сѣдѣлся мутнымъ, непрозрачнымъ, опалесцировалъ и просѣивалъ только въ тонкихъ слояхъ (въ пробиркѣ); сравнительно густая жидкость съ трудомъ медленно поддавалась фильтрованію, даже при уменьшенномъ давленіи. Въ такомъ видѣ экстрактъ былъ доведенъ до 1 Л. въ яхрильной колѣб. Отсюда были взяты двѣ пробы по 5 см. для опредѣленія азота по способу Kjeldahl'я ¹⁾ въ первоначальномъ экстрактѣ послѣ обработки его одной только уксусной кислотой и кипяченіемъ:

| I | II |
|------------------|----------|
| 0,425% | 0,430% N |

или въ среднемъ 0,428% азота въ видѣ аммиака. Опредѣленіе показываетъ, что въ литрѣ печеночнаго экстракта содержится— 4,28 g. N; если пересчитать на количество взятаго органа (2 Кг), то это составитъ—0,214% N.

Остатками послѣ этого опредѣленія жидкость (1000 см.— 20 см. = 980 см., такъ какъ 10 см. погнби при окисленіи ²⁾

¹⁾ Предложено очень много изоморфнейшихъ въ деталяхъ производствъ опредѣленія азота по способу Kjeldahl'я. Въ настоящей работѣ автора точно придерживаясь описанія этого способа въ руководствѣ Гузавича "Анализъ мочы", т. III, 1910, Москва, 186 стр.

²⁾ Первые 10 см. погнби при окисленіи вследствие связыванія большого содержанія сахара, при обычномъ нагреваніи съ крѣпкой серной кислотой, жидкость сильно свѣтлѣлась, вскипѣла и выгорѣлась. Приходило нагревать очень медленно, долго и часто снимать съ огня.

была осаждена 20% раствором среднего уксуснокислого свинца, (избегая избытка осадителя), профильтрована²⁾, обработана током сероводорода для удаления избытка свинца, вновь профильтрована, стущена на водной бане и в мѣрительной колѣбѣ доведена до объема в 1 л. Взяты были двѣ пробы по 5 см. для опредѣленія азота по Kjeldahl'ю послѣ осажденія свишчовой солью:

| III | IV |
|------------------|-----------|
| 0,318%..... | 0,315% N |
| въ среднемъ..... | 0,317% N; |

ввела поправку при перечисленіи на первоначальный объемъ экстракта ($\frac{100}{98}$), получимъ 0,323% N или 3,23 г. N въ исходномъ экстрактѣ.

Оставшаяся послѣ этого второго опредѣленія азота жидкость была осаждена 30% растворомъ фосфорновольфрамовой кислоты, которая прибавлялась до того момента, когда проба фильтрата перестала давать муть тотчасъ по смѣшеніи съ разведенной (1%) фосфорновольфрамовой кислотой³⁾. Черезъ два дня этотъ первый фосфорновольфрамовый осадокъ былъ отосанъ, промытъ и разложить повторнымъ растираніемъ съ кристаллическимъ йодимъ баритомъ; избытокъ послѣдняго изъ фильтрата отъ фосфорновольфрамового барита⁴⁾ былъ тотчасъ же удаленъ прибавленіемъ избытка количества разведенной сѣрной кислоты (не до полной нейтрализаціи) и токомъ углекислоты⁵⁾. Новый фильтратъ былъ сту-

²⁾ Какъ въ этомъ, такъ и во всѣхъ дальшѣ приводимыхъ случаяхъ осадки, конечно, подвергались тщательному промыванію водой, и промывная вода присоединялась къ главному фильтрату.

³⁾ Слѣдовательно, ф.-в. кислоты было прибавлено даже нѣсколько больше, чѣмъ у Скворцова (Сравнительное исследование азотистыхъ экстрактивныхъ веществъ въ видѣнной ткани теляна и козы, 1900, Москва, стр. 11), такъ какъ онъ прекратилъ добавленіе кончен. кислоты, когда отъ разведеннаго ея раствора перестала получаться осадокъ, (а муть еще оставалась), но азота въ этомъ осадкѣ остается въ 230 разъ меньше, чѣмъ у Скворцова, см. табл. на стр. 34.

⁴⁾ Растираніе съ новыми порціями барита прекращалось тогда, когда отфильтрованная проба жидкости переставала мутнѣть отъ избытка на холоду баритовой воды.

⁵⁾ Сѣрная кислота добавлялась для того, чтобы скорѣе достигнуть нейтрализаціи, пропускаямъ же угольного ангидрида избѣгается опасность прѣлѣть слишкомъ много кислоты, и, кромѣ того, смѣсь сѣрнокислого и углекислого барія хорошо отфильтро-

вѣтъ и доведенъ до 100 см. въ мѣрительной колѣбѣ. Двѣ пробы жидкости въ 5 и 10 см. дали:

| V | VI |
|------------------|----------|
| 0,018%..... | 0,023% N |
| въ среднемъ..... | 0,021%. |

Ввела поправку при перечисленіи на исходный объемъ экстракта ($\frac{100 \cdot 100}{98 \cdot 99} = \frac{10000}{9702}$), получимъ—0,021% N или 0,021 г. азота въ I фосфорновольфрамовомъ осадкѣ.

Къ фильтрату отъ I-го фосфорновольфрамового осадка былъ прилитъ большой избытокъ конц. фосфорновольфрамовой кислоты, пока не началъ образовываться шелковистый кристаллическій осадокъ (моченный?), легко растворявшійся при добавленіи воды (въ пробиркѣ). II-й фосфорновольфрамовый осадокъ былъ отфильтрованъ и обработанъ, какъ I осадокъ. Полученный въ заключеніе растворъ доведенъ до объема въ 500 см. Отсюда были взяты двѣ пробы въ 5 и 10 см. для опредѣленія N:

| VII | VIII |
|------------------|------------|
| 0,0980%..... | 0,1043% N |
| въ среднемъ..... | 0,1012% N; |

ввела поправку при перечисленіи на исходный объемъ экстракта ($\frac{100 \cdot 100}{98 \cdot 99} = \frac{10000}{9702}$), получимъ—0,1043% N или 0,5216 г. N въ II-мъ фосфорновольфрамовомъ осадкѣ.

Въ фильтратѣ отъ II-го фосфорновольфрамового осадка при стоеніи образовалась незначительная муть. Многократнымъ фильтрованіемъ ее не удалось отдѣлить съ цѣлью присоединить къ II-му фосфорновольфрамовому осадку. Поэтому мутная жидкость, вмѣстѣ съ завѣшаннымъ въ ней осадкомъ, была разложена конц. растворомъ барита, освобождена отъ избытка барита токомъ углекислоты, осадокъ отфильтрованъ и полученный фильтратъ стущенъ и доведенъ до 500 см. въ мѣрительной колѣбѣ. Были взяты двѣ пробы

вызается, не проходитъ сквозь фильтръ, оцѣвъ же сѣрнокислый баритъ часто упорно проходитъ даже сквозь двойной и тройной фильтръ.

в 5 и 10 см. для определения N по Kjeldahl'ю. Окисление протекало очень медленно. Жидкость сильно гнилась, так что во избежание потери постоянно приходилось снимать колбу с огня. После 3—4 часового нагревания с конц. сѣрной кислотой в той пробѣ, гдѣ было взято 10 см. жидкости, окисление еще не кончилось. Пришлось добавить еще 7 см. кришной сѣрной кислоты, и только тогда окисление могло быть доведено до конца:

| | |
|----------------------------|----------|
| IX | X |
| 0,280%..... | 0,284% N |
| въ среднемъ..... 0,282% N. | |

Вводя поправку $\left(\frac{100 \cdot 100}{98 \cdot 99} = \frac{10000}{9702}\right)$, получимъ 0,291% N или 1,45 г. N во II-мъ фосфорновольфрамовомъ фильтратѣ.

Послѣ опредѣленія N во второмъ фосфорновольфрамовомъ осадкѣ оставшаяся жидкость была нейтрализована сѣрной кислотой и осаждена горячимъ концентрированнымъ растворомъ сѣрнокислаго серебра. Полученный серебряный осадокъ (пуриновыхъ оснований?) былъ отосанъ, промытъ, растертъ въ ступочкѣ съ водой, слегка подкисленной сѣрной кислотой, и разложенъ токомъ сѣроводорода. Сѣрнистое серебро было отфильтровано, фильтратъ сгущенъ, и объемъ его доведенъ до 100 см. въ мѣрительной колбѣ. Двѣ пробы по 10 см. дали:

| | |
|----------------------------|----------|
| XI | XII |
| 0,128%..... | 0,125% N |
| въ среднемъ..... 0,126% N. | |

съ поправкой $\left(\frac{500 \cdot 100 \cdot 100}{485 \cdot 99 \cdot 98} = \frac{5000000}{4705470}\right)$ — 0,134 % N или 0,134 г. N въ серебряномъ осадкѣ.

Къ фильтрату отъ серебряныхъ соединений пуриновыхъ оснований было добавлено столько концентр. раствора сѣрнокислаго серебра, что капля жидкости съ каплей насыщенной баритовой воды, давала не бѣлый, а бурый, быстро темнѣвшій на свѣту осадокъ.

7) Кризбергъ, хлассер. стр. 117 а 174; Сварновъ, хлассер. стр. 41.

Когда это было достигнуто, жидкость была растерта въ ступкѣ съ кристаллическимъ баритомъ; полученный при этомъ I-й серебрянобаритовый осадокъ былъ тотчасъ же отосанъ, промытъ до исчезновения щелочной реакціи въ каплѣ стекающей промывной жидкости, растертъ съ разведенной сѣрной кислотой и разложенъ токомъ сѣроводорода. Жидкость была нейтрализована жидкимъ баритомъ, выпарена на водной банѣ и, по освобожденіи отъ сѣрнистаго серебра и сѣрнокислаго барита, сгущена и доведена до 100 см. въ мѣрительной колбѣ. Двѣ пробы по 10 см. дали при опредѣленіи азота по способу Kjeldahl'я:

| | |
|--|----------|
| XIII | XIV |
| 0,085%..... | 0,090% N |
| въ среднемъ..... 0,088% N, | |
| съ поправкой $\left(\frac{5000000}{4705470}\right)$ — 0,093% N | |

или 0,093 г. азота въ первомъ серебрянобаритовомъ осадкѣ.

I-й серебрянобаритовый фильтратъ, по мѣрѣ накопленія, нейтрализовывался сѣрной кислотой. Для удаленія амміака жидкость была подвергнута выпариванію съ магнезій на водной банѣ въ течение многихъ часовъ. Фильтратъ былъ сгущенъ и доведенъ до 200 см. въ мѣрительной колбѣ. Двѣ пробы въ 5 и 10 см. дали:

| | |
|--|----------|
| XV | XVI |
| 0,073%..... | 0,075% N |
| въ среднемъ..... 0,074% N, | |
| съ поправкой $\left(\frac{5000000}{4705470}\right)$ — 0,079% N | |

или 0,158 г. азота въ первомъ серебрянобаритовомъ фильтратѣ послѣ удаленія изъ него амміака.

Оставшаяся жидкость была снова насыщена сѣрнокислымъ серебромъ до появленія бурого осадка съ каплей баритовой воды и растерта съ кристаллическимъ баритомъ. Получившійся II-й серебрянобаритовый осадокъ былъ обработанъ такъ же, какъ I-й. Полученная въ заключеніе жидкость была нейтрализована, сгущена и доведена до объема 100 см. въ мѣрительной колбѣ. Двѣ пробы по 10 см. дали:

XVII

XVIII

0,0091% 0,0084% N
 въ среднемъ 0,0088% N, съ поправкой
 $\left(\frac{200.500.100.100}{185.485.99.98} \right)$ 0,0101% N или 0,0101 g. N
 во второмъ серебрянобаритовомъ осадкѣ.

Фильтратъ отъ II-го серебрянобаритоваго осадка былъ нейтрализованъ, и объемъ жидкости доведенъ до 100 ссм. въ мерительной колбѣ. Двѣ порціи по 10 ссм. дали:

XIX

XX

0,1170% 0,1177% N
 въ среднемъ 0,1174% N, съ поправкой
 $\left(\frac{200.500.100.100}{185.485.98.99} \right)$ 0,1348% N или 0,1348 g.
 азота во II-мъ серебрянобаритовомъ фильтратѣ.

Послѣ опредѣленія общаго количества азота изъ того же II-го серебрянобаритоваго фильтрата были взяты три пробы по 5 ссм. для опредѣленія азота мочевины по способу Mörner-Sjöquist'a, видоизмѣненному Браунштейномъ *) подъ руководствомъ проф. В. С. Гузенича.

Содержаніе азота оказалось слѣдующее:

XXI

XXII

0,041 % 0,042% N

въ среднемъ 0,042% N, съ поправкой
 $\left(\frac{200.500.100.100}{185.485.98.99} \right)$ 0,047% N, или 0,047 g.
 азота въ видѣ мочевины во второмъ серебрянобаритовомъ фильтратѣ.

Такое же опредѣленіе азота мочевины было сдѣлано въ II-мъ фосфорновольфрамовомъ фильтратѣ (стр. 28), при чемъ взяты 3 пробы по 5 ссм., и найдено (въ 2 изъ нихъ):

*) Браунштейнъ, Объ аномальномъ питаніи животныхъ. Дасс. 1901. Харьковъ, стр. 52.
 Гузеничъ, Анализъ мочи. 1910. Изд. III. Москва, стр. 154.

XXIII

XXIV

0,039% 0,042% N
 въ среднемъ 0,041% N, съ поправкой
 $\left(\frac{100.100}{99.98} = \frac{10000}{9702} \right)$ 0,042% N или
 0,21 g. N

въ видѣ мочевины во второмъ фосфорновольфрамовомъ фильтратѣ.

Общее количество азота мочевины во II-мъ серебрянобаритовомъ фильтратѣ и во II-мъ фосфорновольфрамовомъ фильтратѣ (0,047+0,21=0,257 g.) соответствуетъ 0,55 g. мочевины; перечисляя на навѣску (2 Kg.), получимъ 0,028% мочевины въ печени быка. Цифра эта хорошо совпадаетъ съ данными большинства авторовъ, опредѣлявшихъ количество мочевины въ печени различныхъ животныхъ²⁾: см. табл. I стр. 22.

Послѣ опредѣленія азота мочевины ко II-му фосфорновольфрамовому фильтрату было прибавлено столько крѣпкой фосфорновольфрамовой кислоты, что совершенно перестала образовываться осадокъ: даже отъ концентрированнаго раствора этой кислоты жидкость не мутнѣла. При промываніи значительная часть этого III-го фосфорновольфрамоваго осадка растворилась, и при смѣшеніи промытыхъ водъ съ III-мъ фосфорновольфрамовымъ фильтратомъ выдѣлился желковистый кристаллическій осадокъ. Нерастворившаяся часть III-го фосфорновольфрамоваго осадка была разложена баритомъ, и полученная въ заключеніе жидкость доведена до объема въ 100 ссм. Двѣ пробы по 5 ссм. дали:

XXV

XXVI

0,186% 0,186% N
 въ среднемъ 0,186% N, съ поправкой
 $\left(\frac{500.100.100}{470.99.98} \right)$ 0,204% N или 0,204 g.

азота въ III-мъ фосфорновольфрамовомъ осадкѣ.

²⁾ Цифра эта нѣсколько ниже, чѣмъ у новѣйшихъ исследователей, потому что прежде авторы (какъ я и я) опредѣляли количество мочевины безъ особыхъ предосторожностей (выпариваніе не выше 60°), необходимыхъ въ виду легкой разлагаемости мочевины.

Составляли цифры содержания азота мочевины по II-м фосфорновольфрамовым фильтратам (0,21 g.) и в III-м фосфорновольфрамовом осадке (0,204 g.), нетрудно придти к заключению, что III-й фосфорновольфрамовый осадок, по всей вероятности, состоял из мочевины¹⁰⁾.

Третий фосфорновольфрамовый фильтрат, по освобождении его обычным путем от избытка фосфорновольфрамовой кислоты был стужен до 250 ссм. Две пробы по 5 ссм. дали:

| | |
|--|-----------------------|
| XXVII | XXVIII |
| 0,336% | 0,338% |
| в среднем | 0,337% N, с поправкой |
| кой $\left(\frac{500.100.100}{470.99.98} \right)$ | 0,369% N или |

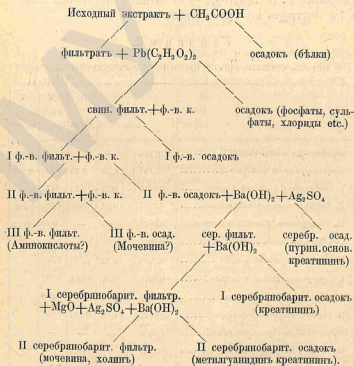
0,923 g. азота в III-м фосфорновольфрамовом фильтрате.

Цифры, показывающие %-ное содержание азота в свежем органе, и %-ное отношение азота отдельных фракций к количеству азота в исходном экстракте и в II-м фосфорновольфрамовом осадке, для наглядности размещены в таблицы и сопоставлены с аналогичными данными других авторов, изложенными в литературе (см. таб. II стр. 34, III, стр. 37 и IV стр. 39).

Для того, чтобы быстро ориентироваться в том, как и откуда получен тот или другой осадок, и в каком отношении он стоит к другим осадкам и фракциям,—я счел полезным схематически изобразить ход исследования печеночного экстракта (см. стр. 33).

¹⁰⁾ Точного доказательства этого предположения я не мог произвести, потому что это совпадение лишь бросилось в глаза лишь при составлении таблицы, когда уже экспериментальная часть работы была закончена.

Схема обработки печеночного экстракта при изучении количественного распределения азота.



Примечание к таблицам II (стр. 34), III (стр. 37) и IV (стр. 39). В упомянутых таблицах цифры первого (вертикального) столбца взяты из этой работы, цифры 2, 3 и 4-го столбцов заимствованы из работы В. И. Скворцова¹¹⁾, в пятом столбце приведены

¹¹⁾ Скворцов, Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 26 (1910).

цифры неопубликованных данных автора, исследовавшего распределение N в экстракте из мяса бѣлуги; въ III-ей таблицѣ цифры VI, VII и VIII столбцовъ—по даннымъ Fürth'a и Schwartz'a¹²⁾, въ IV-ой таблицѣ къ пяти основнымъ столбцамъ добавлены еще 6-й изъ работы Р. П. Крамберга¹³⁾ съ мяснымъ экстрактомъ Liebig'a и 7-й—экстрактъ изъ сушеной рыбы¹⁴⁾.

Т а б л и ц а П.

На 100 чч. свѣжаго органа приходится экстрактивного азота въ

| | I печени быка | II мышцахъ | III и тележа | IV мышца хв | V бѣлуги |
|---|---------------------|---------------|--------------------|-------------------|-------------|
| Экстрактъ до осадк. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ | 0,214 | — | — | — | 0,290 |
| Уксусновинный филтратъ..... | 0,161 | 0,43 | 0,42 | 0,38 | 0,251 |
| I. Фосфорновольфрамовый осадокъ..... | 0,0011 | 0,23 | 0,19 | 0,19 | 0,141 |
| II. Фосфорновольфрамовый осадокъ..... | 0,0261 | 0,029 | — | 0,032 | 0,025 |
| III. Фосфорновольфрамовый филтратъ..... | 0,0737 | 0,062 | — | 0,10 | 0,037 |
| Серебряный осадокъ..... | 0,0067 | — | — | — | — |
| I. Серебрянобаритовый осадокъ..... | 0,0046 | 0,12 | 0,069 | 0,065 | — |
| I. Серебрянобаритовый филтратъ..... | 0,0078 | 0,09 | 0,094 | 0,086 | — |
| II. Серебрянобаритовый осадокъ..... | 0,00050 | 0,05 | 0,062 | 0,044 | — |
| II. Серебрянобаритовый филтратъ..... | 0,00672 | 0,03 | 0,012 | 0,037 | — |
| Мочевина II-го серебрянобаритоваго ф. . . | 0,0024 | — | — | — | — |
| Мочевина II-го фосфорновольфрама. ф. . . | 0,010 | — | — | — | — |
| III. Фосфорновольфрамовый осадокъ..... | 0,0102 | — | — | — | — |
| III. Фосфорновольфрамовый филтратъ... . | 0,0462 | — | — | — | — |

¹²⁾ Biochem. Zeitschr. 30, 413 (1911).

¹³⁾ Изъ работы В. П. Скворцова, который провѣрялъ зачисленнаго на дьявникъ Р. П. Крамберга. Скворцовъ, дисс. привѣд. въ табл. III, стр. 61.

¹⁴⁾ Suzuki, Jōshimaga. Jamakawa und Jrie, Zeitschr. f. phys. Chem. 62, 1—35 (1909).

Изъ таблицы II видно, что даже въ вытяжкѣ изъ мышцъ бѣлуги въ исходномъ экстрактѣ почти въ $1\frac{1}{2}$ -раза больше азота, чѣмъ въ экстрактѣ печени. Въ уксусновинновомъ филтратѣ экстрактовъ изъ мяса быка и теленка въ $2-2\frac{1}{2}$ -раза больше азота, чѣмъ въ экстрактѣ печени.

Количество азота въ I фосфорновольфрамовомъ осадкѣ, который является главнымъ для экстрактовъ изъ мяса быка, теленка и бѣлуги, для вытяжки же печени занимаетъ совершенно второстепенное мѣсто, въ 140 и даже въ 230 разъ, больше чѣмъ въ печеночномъ экстрактѣ. Лишь во II-мъ фосфорновольфрамовомъ осадкѣ (въ сравниваемыхъ экстрактахъ онъ играетъ второстепенную роль, а въ вытяжкѣ печени онъ главный) количество азота приблизительно одинаковое; то же самое мы видимъ и относительно второго фосфорновольфрамоваго филтрата. Въ I фосфорновольфрамовомъ осадкѣ азота оказывается почти въ 100 разъ меньше, чѣмъ его содержится въ суммѣ II фосфорновольфрамоваго осадка и филтрата, тогда какъ въ мясѣ I фосфорновольфрамовый осадокъ содержитъ въ $1\frac{1}{2}-2$ раза больше азота, чѣмъ сумма II фосфорновольфрамоваго осадка и филтрата. Въ печени азота основаній (I-й фосфорновольфрамовый осадокъ) въ 70 разъ меньше, чѣмъ азота соединений, неосаждаемыхъ фосфорновольфрамовой кислотой, если сравнивать I фосфорновольфрамовый осадокъ со II-мъ фосфорновольфрамовымъ филтратомъ, и все же почти въ 3 раза меньше, если брать отношеніе суммъ I и II-го фосфорновольфрамовыхъ осадковъ ко II-му фосфорновольфрамовому филтрату, въ мясѣ же въ томъ и другомъ случаѣ азота основаній оказывается въ $2-4$ раза больше. Во II-мъ фосфорновольфрамовомъ осадкѣ изъ печени въ 26 разъ больше азота, чѣмъ въ I-мъ фосфорновольфрамовомъ осадкѣ, а въ экстрактахъ изъ мяса въ немъ въ $6-7$ разъ меньше азота по сравнению съ первымъ.

Количество азота въ серебряномъ осадкѣ лишь немного больше, чѣмъ въ I серебрянобаритовомъ осадкѣ и въ 13 разъ превосходитъ количество азота II-го серебрянобаритоваго осадка. Въ I серебрянобаритовомъ осадкѣ изъ печени почти въ 10 разъ больше азота, чѣмъ во II-мъ серебрянобаритовомъ осадкѣ, тогда какъ въ случаѣ мяса въ I серебрянобаритовомъ осадкѣ выпадаетъ азота почти столько же какъ въ $1\frac{1}{2}-2$ раза больше, чѣмъ во II-мъ се-

ребринобаритовом осадкѣ. Въ I серебринобаритовом осадкѣ въ 12—25 разъ, а во II-мъ серебринобаритовом осадкѣ даже въ 100 разъ меньше азота въ вытяжкѣ печени сравнительно съ экстрактами изъ мяса. Не столь рѣзка разница для азота, не осаждающагося серебряной солью съ баритомъ, но все же содержание азота въ 4—5 разъ меньше для печеночнаго экстракта. Въ печени почти столько же азота осаждается серебромъ съ баритомъ (сумма I и II серебринобаритовыхъ осадковъ), сколько и не осаждается, а въ мясе осаждается въ 3, 6 и 11 разъ больше, чѣмъ не осаждается.

Сумма азота трехъ фосфорновольфрамовыхъ осадковъ въ печени на $\frac{1}{5}$ меньше количества азота, не осаждаемаго совсѣмъ конц. фосфорновольфрамовой кислотой, а въ мясѣ въ двухъ фосфорновольфрамовыхъ осадкахъ въ 2—4 раза больше азота, чѣмъ въ фосфорновольфрамовомъ фильтратѣ (II-мъ, изъ котораго однако осадить не весь азотъ, могущій обѣсть отъ избытка концентрированной фосфорновольфрамовой кислоты).

Изъ этого сопоставленія ясно видно, что количество азота переходящаго въ I-ый фосфорновольфрамовый осадокъ (азотъ органическихъ оснований) при одинаковыхъ условіяхъ, въ среднемъ въ 200 разъ меньше въ печеночномъ экстрактѣ, чѣмъ въ экстрактахъ мясныхъ; слѣдовательно, составъ экстрактивныхъ веществъ печени рѣзко отличается отъ состава мышечнаго экстракта: оснований сравнительно мало въ печени, преобладаютъ нѣки азотистыя соединения, однако и этихъ соединений въ печени меньше, чѣмъ въ мышцахъ (азотъ II фосфорновольфрамоваго фильтрата столбецъ IV).

Таблица III.

На 100 ч. ч. азота исходной жидкости ¹⁵⁾ приходится азота въ

| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|--|-------------|----------|-------------------|-----------------|---------------------|----------------|---------|-----------------|
| | пече- ни | м- сѣ | ске ми теле | лет и иса | у ни на хъ | хъ на хъ | домашн. | серд. мящикъ |
| I-й Фосфорновольфрамовый осадокъ | 0,65 | 54,0 | 45,8 | 49,2 | 55,77 | 79,06 | 82,95 | 79,07 |
| II-й Фосфорновольфрамовый осадокъ | 16,14 | 6,6 | — | 8,4 | 9,88 | | | |
| III-й Фосфорновольфрамовый фильтратъ | 45,0 | 14,4 | — | 27,1 | 14,77 | | | |
| Серебряный осадокъ | 4,15 | — | — | — | — | 7,01 | 9,18, | 11,81 |
| I-й Серебринобаритовый осадокъ | 2,8 | 27,7 | 16,5 | 16,9 | — | 27,95 | 26,55 | 29,41 |
| I-й Серебринобаритовый фильтратъ | 4,86 | 21,4 | 22,6 | 22,4 | | | | |
| II-й Серебринобаритовый осадокъ | 0,31 | 11,6 | 14,9 | 11,5 | | | | |
| II-Серебринобаритовый фильтратъ | 4,17 | 7,3 | 4,1 | 9,6 | | | | |
| Мочевина II-го серебр-барит. фильтрата | 1,4 | | | | | | 0,98 | |
| Мочевина II-го фосфорновольфр. фильтрата | 6,1 | | | | | | | |
| III-й Фосфорновольфрамовый осадокъ | 6,32 | | | | | | | |
| III-й Фосфорновольфрамовый фильтратъ | 28,5 | | | | | | | |

Первое мѣсто по количеству азота (около $\frac{1}{2}$ всего колич.) въ случаѣ печени принадлежитъ фракціи соединений неосаждающихся фосфорновольфрамовой кислотой, при добавленіи незначительнаго избытка ея. Далѣе, слѣдуетъ азотъ II фосфорновольфрамоваго осад-

¹⁵⁾ За исходную жидкость въ цѣляхъ удобства сравненія принимается въ таблицѣ укусососисинцовый фильтратъ.

ка, его почти втрое меньше, чем азота П ф.-в. фильтрата. Третье место занимает N мочевина (из которой, по всей вероятности, состоит III-й фосфорновольфрамовый осадок см. стр. 32) в количестве 7,6%, несколько меньше половины азота оснований. Поэтому, нужно поставить азот серебряного осадка (пуриновыя тела и креатининъ), такъ какъ изъ азота II-го серебрянобаритового фильтрата придется исключить азот мочевини (которая сосчитана уже вмѣстѣ съ мочевиной II-го фосфорновольфрамового фильтрата). Только 6-е место занимает азот I-го серебрянобаритового осадка, тогда какъ въ мясѣ этому азоту принадлежит второе место, слѣдующее за общимъ количествомъ азота всѣхъ оснований—I фосфорновольфрамовымъ осадкомъ.

На долю I-го фосфорновольфрамового осадка приходится около 0,7% общего количества азота въ экстрактъ печени, въ 70—80 разъ меньше, чѣмъ въ экстрактахъ изъ мяса. Въ суммѣ I и II-го фосфорновольфрамовыхъ осадковъ (16,8%) печени въ 3, почти въ 4 раза меньше азота, чѣмъ въ мышцахъ. Въ печени количество азота, неосаждаемаго фосфорновольфрамовой кислотой (45%) въ 1½—3 раза превосходитъ соответственнымъ количествомъ азота изъ мясныхъ экстрактовъ. Эти данныя, впрочемъ, не вполне аналогичны, потому что въ опытахъ съ телятиной и мясомъ вода концентрированная фосфорновольфрамовая кислота добавлялась до реакціи съ очень разведенной фосфорновольфрамовой кислотой (см. примѣч. 4 на стр. 26), а у меня II фосфорновольфрамовый осадокъ полученъ при такомъ количествѣ фосфорновольфрамовой кислоты, когда даже конц. фосфорновольфрамовая кислота перестала давать хлопчатый осадокъ. Соответственныхъ данныхъ изъ мяса для сравненія не имѣется. III-й фосфорновольфрамовый фильтратъ по относительному количеству азота какъ разъ соответствуетъ II фосфорновольфрамовому фильтрату телятины и почти вдвое превосходитъ II-го фосфорновольфрамовые фильтраты экстрактовъ изъ мяса быка и бѣлухи.

На долю I-го серебрянобаритового осадка приходится около 3% общего количества азота въ экстрактѣ печени, въ 5—9 разъ меньше, чѣмъ въ экстрактахъ изъ мяса, а во II-мъ серебрянобаритовомъ осадкѣ только 0,3% общего количества азота въ 40—50 разъ меньше, чѣмъ въ экстрактахъ изъ мяса. Количество азота, неосаждаемаго серебромъ съ баритомъ— $\frac{1}{25}$ общего количества азота въ печени—

въ одномъ только случаѣ приблизительно равняется количеству азота изъ экстракта телятины, а въ двухъ другихъ случаяхъ вдвое меньше.

Таблица IV.

На 100 частей азота въ главномъ (II) фосфорновольфрамовомъ осадкѣ приходится азота въ

| | I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|--------------|---------------|----------|----------------------|---------|--|----------------------|
| | Пече- ни. | мыш- цахъ. | мышцахъ. | мышцахъ. | бѣлухи. | Мас- ловъ экстр. Ли- цъ а. | Суп- ной рыба. |
| Побочный фосфорновольфрамовый осадокъ ¹⁾ | 4,1 | 12,3 | — | 17,1 | — | — | 10,8 |
| II-й фосфорновольфрамовый фильтратъ..... | 276,0 | 27,0 | — | 56,2 | 26,47 | — | — |
| Серебряный осадокъ..... | 25,7 | — | — | 21,24 ¹⁷⁾ | — | — | 4,27 |
| I-й серебрянобаритовый осадокъ..... | 17,0 | 51,3 | 36,1 | 34,3 | — | 28,6 | 31,71 |
| I-й серебрянобаритовый фильтратъ..... | 30,0 | 39,9 | 49,5 | 45,9 | — | 50,5 | 64,02 |
| II-й серебрянобаритовый осадокъ..... | 1,9 | 21,5 | 32,7 | 23,4 | — | — | — |
| II-й серебрянобаритовый фильтратъ..... | 25,83 | 13,6 | 9,0 | 19,6 | — | — | — |
| Мочевина II-го сер.-барит. филь- трата..... | — | 9,1 | — | — | — | — | — |
| Мочевина II-го фосфор.-вольфр. фильтрата..... | — | 40,0 | — | — | — | — | — |
| III-й фосфорновольфрамовый осадокъ..... | — | 89,1 | — | — | — | — | — |
| III-й фосфорновольфрамов. филь- трата..... | — | 177,0 | — | — | — | — | — |

На четвертой таблицѣ представлено относительное распределение азота оснований по отдѣльнымъ фракціямъ. Четвертая часть фосфорновольфрамового азота приходится на долю пуриновыхъ оснований; цифра эта близка къ вычисленной мною изъ работы Скворцова (эта послѣдняя должна быть несколько увеличена, потому что въ указанномъ количествѣ заключаются не все количество пурино-

¹⁾ Эта фракція въ экстрактахъ изъ печени названа I фосфорновольфрамовымъ осадкомъ, а въ экстрактахъ мышци II-мъ фосфорновольфрамовымъ осадкомъ.

¹⁷⁾ Вычислено по даннымъ Скворцова, дисс., стр. 33.

ных оснований телячьего экстракта см. примѣч. 17 на стр. 39). На долю I-го серебрянобаритового осадка приходится около $\frac{1}{6}$ фосфорновольфрамового азота, въ 2—3 раза меньше, чѣмъ въ экстрактахъ изъ мяса, а на долю II-го серебрянобаритового осадка всего около $\frac{1}{60}$ фосфорновольфрамового азота, въ 10—15 разъ меньше, чѣмъ въ мясе. Также цѣлая $\frac{1}{4}$ фосфорновольфрамового азота не осаждается серебромъ съ баритомъ, но изъ этого количества болѣе 90% падаетъ на азотъ мочевины.

Такимъ образомъ, четвертая таблица наглядно показываетъ, что среди оснований печени первое мѣсто принадлежитъ суммѣ пуриновыхъ тѣлъ; количество ихъ приблизительно такое же, какъ въ телятнѣ, но въ 6 разъ болѣе, чѣмъ въ сухой рыбе. За азотомъ пуриновыхъ оснований въ экстрактѣ печени слѣдуетъ азотъ оснований, неосаждаемыхъ серебромъ съ баритомъ, и только потомъ фракція I-го серебрянобаритового осадка, тогда какъ въ экстрактахъ мясныхъ породокъ почти какъ разъ обратный (только второе мѣсто занимаетъ не II-й серебрянобаритовый фильтратъ, а II-й серебрянобаритовый осадокъ, а третье—серебряный осадокъ).

Въ настоящей работѣ преимущественное вниманіе было обращено на азотистыя основания. Изъ таблицъ мы видимъ, что преобладающее количество азота оснований падаетъ на серебряный осадокъ ($\frac{1}{4}$ фосфорновольфрамового азота) и на азотъ веществъ, не осаждаемыхъ серебромъ съ баритомъ (тоже около $\frac{1}{4}$). При послѣдующей работѣ главныя усилія были направлены на то, чтобы изолировать азотистыя основания изъ этихъ фракцій. Въ слѣдующихъ главахъ будетъ показано, что изъ серебрянаго осадка были изолированы обычныя нуклеиновыя основания, а во II-мъ серебрянобаритовомъ фильтратѣ, въ довольно значительномъ количествѣ, открыты холинъ.

ГЛАВА IV.

Ходъ качественного изслѣдованія органическихъ оснований печеночнаго экстракта.

Обработка второй порціи печени.

Какъ уже было упомянуто въ первой главѣ, изслѣдованіе печеночнаго экстракта я производилъ по методу Гулевича и Кримберга, опубликованному Thierfelder'омъ въ послѣднемъ изданіи Hoppe-Seyler's Handbuch d. phys. u. path.-chem. Analys. 1909. Berlin стр. 758. Только обозначеніе отдѣльныхъ фракцій въ ходѣ изслѣдованія и принялъ такое же, какъ у В. И. Скворцова¹⁾ въ виду большаго практическаго удобства и ясности. Прежде чѣмъ приступить къ систематическому изученію составныхъ частей экстракта, еще до производства опредѣленія количественнаго распределенія азота въ различныхъ фракціяхъ экстракта, мною былъ сдѣланъ предварительный опытъ обработки печени съ цѣлью узнать приблизительно количество оснований, осаждающихся фосфорновольфрамовой кислотой. Обработка вытѣжки изъ 890 г. печеночной ткани до стадіи осажденія фосфорновольфрамовой кислотой (исключительно) показала, что содержаніе оснований въ печени гораздо ниже, чѣмъ въ мышцахъ. Поэтому было взято 5,8 Kg. печени только что убитаго вола (Скворцовъ бралъ 980 г. мяса вола²⁾ и 1,2³⁾ и 2,1⁴⁾ Kg. телятины). Изслѣдованіе этого экстракта было доведено до стадіи II-го серебрянобаритового осадка, причемъ оказалось, что и этого количества печени слишкомъ мало для того, чтобы выдѣлить и индивидуализировать составныя части полученнаго изъ нея эк-

1) В. И. Скворцовъ, Zeitschr. f. phys. Chem. 68, 26 (1910).

2) Скворцовъ, дисс., стр. 36.

3) Ibidem, стр. 9.

4) Ibidem, стр. 12.

стракта. После этого было предпринято изучение количественного распределения азота в различных фракциях печеночного экстракта, описанное в главе третьей. Только по окончании этой части работы было взято в обработку 18 Кг. совершенно свежей печени быка (минуты через 10—15 после смерти животного). Печень была разбита на мелкие куски, быстро взвешана и прокипячена с водой в никелевых котлах (20—25 мм.). Потом, куски эти были пропущены через котлетную машинку, еще дважды извлечены клинчей водой и, наконец, отжаты сквозь марлю, сложенную вчетверо, совершенно так же, как при количественном исследовании (стр. 25). В результате получено около 75 л. экстракта. После обработки средним уксуснокислым свинцом экстракт был стужен до 4—5 л. и осажден концентрированным раствором фосфорновольфрамовой кислоты, которая прибавлялась до исчезновения даже муты от насыщенного раствора этой кислоты (пошла около 3 Кг. кристаллической фосфорновольфрамовой кислоты). Осадок получился тяжелый, но очень мелкий и мажущийся; он медленно фильтровался и частью проходил сквозь фильтр.

Так как обычное промывание на фильтр заняло бы очень много времени, да вряд ли бы даже и удалось, я сдѣлал попытку промывать этот осадок декантацией. Это мнѣ удалось во многом. Хотя главная масса тяжелого осадка скоро оседала на дно, в жидкости оставалась взвешанная часть того же осадка и нельзя было добиться ее просвѣтления ни многократным фильтрованием, как простым, так и под уменьшенным давлением, ни отстаиванием в течение 2—3 дней. Я вынужден был при промывании ограничиться трехкратной декантацией и получить около 10 л. мутной промывной жидкости. Эти промывные воды были собраны отдѣльно от фосфорновольфрамowego фильтра и исследованы параллельно под названием растворимого в водѣ или *II-го фосфорновольфрамowego осадка*. I-й фосфорновольфрамовой осадок был разложен растриванием с 1 дм³ баритом и полученный фильтр был нейтрализован, стужен *) и при нейтральной реакции осажден 20% раствором лимса. Исследования пред-

*) При стужении выпали кристаллы сѣрнивокислого кальция количества 48 г., которые были отфильтрованы.

шствующих авторов показали, что в этом осадкѣ содержатся, между прочим, пуриновые основания ⁶⁾. Полученный серебряный осадок плохо отстаивался, оставался взвешанным и очень медленно фильтровался. Онъ был промыт водой и обработан азотной кислотой уд. в. 1,1 (14%) в присутствии небольшого количества мочевины, чтобы предупредить разложение оснований при нагревании с образующей азотистой кислотой ⁷⁾. Извлечение производилось повторно небольшими количествами кислоты, и горячий раствор отфильтровывался через нагревательную воронку. Извлечение было повторено 17 разъ, пока при охлаждении раствора выпадал еще осадок. Всѣ фракции, выдѣлявшіяся по охлаждению осадки, были профильтрованы через один и тот же фильтр, причемъ выхлѣд, очень объемистый осадок сократился въ очень тонкую лешенку; по высушивании оказалось 3 г. При такой обработкѣ серебряныя соединения пуриновъ типа X.Ag₂O переходятъ въ X.AgNO₃, причемъ, въ азотнокисломъ растворѣ остается серебряное соединение трехъ остальныхъ нуклеиновыхъ оснований (гипоксантина, гуанина и аденина).

Къ азотнокислому раствору серебрянаго соединения кантина въ азотной кислотѣ прибавлялся аммиакъ, пока еще получался осадок. По высушивании серебряное соединение кантина вѣсило 3г ⁸⁾.

I-й Серебрянобаритовый осадок.

Тщательно промытый I серебрянобаритовый осадокъ был растертъ съ сильно разведенной сѣрной кислотой, разложенъ сѣрводородомъ и фильтръ отъ сѣрнистаго серебра был обработанъ

⁶⁾ Крисбергъ, дисс., стр. 117 и 174; Саворновъ, дисс., стр. 41.

⁷⁾ Salkowski, Practicum d. phys. u. path. Chem. II Aufl. 1900 г., стр. 196.

⁸⁾ Первоначально я предполагалъ ограничиться выдѣлениемъ изъ серебрянаго осадка четырехъ обычныхъ нуклеиновыхъ оснований (кантина, гипоксантина, аденина и гуанина) по методу Kossel'a ^{*)} и его сотрудниковъ, описанному въ учебникѣ Ham-

^{*)} Kossel, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 267 (1881); 6, 422 (1882); 7, 7 (1883); 8, 404 (1884); Schindler, Zeitschr. f. phys. Chem. 13, 432 (1889).

баритом для удаления сѣрной кислоты и токомъ углекислоты до слабо кислой реакции. При выпаривании реакція жидкости постепенно перешла сначала въ амфотерную, потомъ щелочную и была нейтрализована азотной кислотой. По охлаждении выдѣлились длинные призматические бесцвѣтные кристаллы среди густого темноокрашеннаго сиропа. Сиропъ этотъ вмѣстѣ съ кристаллами многократно былъ извлеченъ кипящимъ спиртомъ. По испарении спиртовой вытяжки остался сиропъ съ небольшою примѣсью кристалловъ. Реакции на мочевищу дали отрицательный результатъ, реакци же на креатининъ (Jaffé, Weyl'a и Salkowski'аго) оказались положительными; кромѣ того, доказано присутствіе солей окиси калия.

Остатокъ сиропа, не растворившійся въ алкогольѣ, былъ разведенъ водой, подкисленъ сѣрной кислотой и осажденъ крѣпкой фосфорновольфрамовой к. Черезъ нѣсколько дней ставшей кристаллическимъ фосфорновольфраматъ былъ промытъ 5% сѣрной кислотой и разложенъ баритомъ; фильтратъ отъ фосфорновольфрамата барита былъ насыщенъ угльнымъ ангидридомъ и сгущенъ. Выдѣлившійся при этомъ углекислый баритъ былъ отфильтрованъ, промытъ водой, и фильтратъ вновь сгущенъ; реакція на лакмусовую бумажку ясно щелочная. Съ жидкостью были продѣланы слѣдующія реакци: капля жидкости на часовомъ стеклѣ давала осадокъ съ 1) воднымъ насыщеннымъ растворомъ сулемы, 2) азотнокислой окисью ртути, 3) насыщеннымъ воднымъ растворомъ сѣрнокислой окиси ртути, 4) реактивомъ Кгауца; не получалось осадка съ 5) воднымъ растворомъ платинохлористоводородной кислоты, за то 6) пикриновой кислотой давала прекрасный кристаллическій осадокъ. Вся жидкость была осаждена насыщеннымъ воднымъ растворомъ пикриновой кислоты. По высушивании оказалось всего лишь 0,075 г. кристаллическаго пикрата. Послѣ перекристаллизаціи изъ малаго количества горячей воды была сдѣлана попытка опредѣлить t° плавленія. Но до 305° пикратъ не плавился и не измѣнялся, а внесенный въ

капилляръ въ пламя горѣлки давалъ оглушительный взрывъ. Такимъ образомъ, въ I-мъ серебрянобаритовомъ осадкѣ можно было констатировать лишь присутствіе креатинина, а другое основаніе выдѣлить не удалось, такъ какъ количество его было крайне незначительно. Вообще нужно подчеркнуть, что обработка и особенно промываніе какъ I-го, такъ и II го серебрянобаритовыхъ осадковъ были затруднительны до чрезвычайности, вследствие большой примѣси какихъ то клейкихъ, мажущихся субстанцій, образовавшихся, по всей вѣроятности, изъ углеводовъ, которыхъ въ печени—большое количество.

II-й Серебрянобаритовый осадокъ.

Полученный обычнымъ способомъ II серебрянобаритовый осадокъ былъ разложенъ сѣрководородомъ и сгущенъ при амфотерной реакци. Густой сиропъ былъ многократно обработанъ кипящимъ спиртомъ. Оставшійся по испарении спирта сиропъ былъ разбавленъ водой и осажденъ сѣрной и фосфорновольфрамовой кислотой. Послѣ обычнаго разложенія фосфорновольфрамата сиропъ далъ положительныя реакци Jaffé, Weyl'a и Salkowski'аго на креатининъ. Къ оставшемуся послѣ производствъ этихъ реакцій количеству жидкости была прибавлена конц. пикриновая кислота до кислой реакци съ цѣлью выдѣлить пикратъ креатинина. Въсь полученнаго пикрата по высушиваніи 0,08 г. Пикратъ не плавился до 260° , нагрѣтый на фарфоровой крышечкѣ сгоралъ со взрывомъ безъ остатка. Послѣ перекристаллизаціи изъ горячей воды онъ вышалъ въ тонкихъ длинныхъ (до 2 см.) иглахъ, которыя не плавилась до 305° и сильно взрывались въ пламени горѣлки (t° плавл. пикрата креатинина $212-213^{\circ}$, Oppenheimer, Handbuch. I, 652 (1908).

Часть сиропа, не растворившаяся въ спиртѣ, давала осадки отъ прибавленія сулемы, азотнокислой окиси ртути и пикриновой к. Ко всему количеству жидкости былъ прибавленъ конц. растворъ пикриновой кислоты до кислой реакци. Полученный пикратъ былъ отфильтрованъ, по его было такъ мало, что едва хватало бы на опредѣленіе температуры плавленія. Пикратъ этотъ былъ многократно обработанъ горячей водой прямо на фильтрѣ. Но ни прямо по охлажденіи, ни при значительномъ сгущеніи осадка кристалловъ не вышло.

маршенъ (п. с.). Потомъ, по предложенію В. С. Гузевича, а предпринявъ исследованіе на метазвариваніе курицы и потому оставая разложеніе по этому методу в курицы II-й порціе печени присоединилъ къ курицамъ изъ III-й порціи, чтобы оперировать, по возможности, съ большимъ количествомъ матеріала, см. стр. 57.

²⁾ Температура плавленія пикрата креатина, Oppenheimer, Handbuch I, 644 (1908).

Из фильтрата от этого шикрата избыток пириновой кислоты был удален бензолом после подкисления серной кислотой; бензол был отогнан на водной бане, и жидкость осаждена фосфорновольфрамовой кислотой. Полученный при этом фосфорновольфрамат был подвергнут обычной обработке и раствор в свободного основания осадил пириновой кислотой. Вись сухого шикрата равнялся 0,15 г., температура плавления 198°. После рекристаллизации из горячей воды вышло 0,1 г. шикрата с температурой плавления—200°. Из соединенных маточных растворов до и после рекристаллизации вышло еще осадок мелких кристаллов и кристаллическая друза оранжевого цвета, весом всего 0,2 г. с температурой плавления 192°. По температурой плавления все эти фракции близки к шикрату метилгуанидина¹⁰⁾. 0,35 г. шикрата соответствуют 0,084 г. свободного основания—0,0005% метилгуанидина на 18 Kg. печени.

В маточном растворе от второй фракции шикрата выдѣлилось еще небольшое количество кристаллов, окруженных маслом, которое не закристаллизовалось при продолжительном стоянии.

Лодисмутный осадок.

II-й серебрянобаритовый фильтрат, по освобождении от серебра был стущен при нейтральной реакции до 80 ссп. и осадил реактивом Крау¹¹⁾. Потребовалось 6—7 объемов реактива, пока перестал образовываться осадок. При стоянии в течение суток осадок слежался в такую плотную лепешку, что совершенно свободно можно было слить с него всю отстоявшуюся

жидкость. Осадок этот был отсосан, промыт и разложен растрепаем с сѣдьюосажденным гидратом окиси свинца, который прибавлялся до тех пор, пока проба отфильтрованной жидкости не перестала давать реакцию на иодисты соли, при этом и окраска осадка из бурокрасной перешла в сѣтложелтую (квареечную). Фильтрат от иодокиси свинца был обработан сероводородом и стущен до начала кристаллизации. Реакция жидкости резко щелочная, был слышен запах триметиламина. По охлаждении сироп закристаллизовался сильно. Вся масса кристаллов была извлечена кипящим алкоголем, в котором растворилось почти все без остатка. Спиртовый раствор был осадлен горячим спиртовым раствором сулема, пока сулема еще давала осадок, но растворявшийся при кипячении. Сначала осадок получался мажущийся, смолистый, почти черного цвета, а при дальнейшем прибавлении реактива он стал бѣлым, рассыпчатым, творожистым. Выдѣлившимся при охлаждении кристаллической сулемовой осадок был отсосан, промыт спиртом, высушен и взвѣшен. Всего оказалось около 105 г.¹²⁾

Къ фильтрату от сулемового соединения (без примынного спирта) был прибавлен спиртовый раствор уксуснокислого натра, но осадка не получилось. Дальнейшей обработкой он не подвергался.

Полученный сулемовый осадок был рекристаллизован из горячей воды. Непосредственно по охлаждении вышла I фракция сулемового соединения, весом 47 г. Стущенный маточный раствор дал II фракцию сулемового соединения в количестве 27 г. При

¹⁰⁾ Гузевич, Zeitschr. f. phys. Ch. 47, 471 (1906).

¹¹⁾ Реактив Крау¹¹⁾ готовится таким образом: раствор 80 г. основной азотионисмутной соли в 200 ссп. чистой азотной кислоты уд. в. 1,18 добавить медленно и при помешивании в раствор 272 г. йодистого калия в небольшом количестве воды, причем выдѣлившаяся в началѣ бурый осадок растворяется, образуя желтоватую жидкость. Чтобы по возможности удалить растворенные, образы желтоватой жидкости. Чтобы по возможности удалить образующиеся в этом осадке, жидкость медленно охлаждать, кристаллы осадка отфильтровывать и высушить, оставшуюся раствора осторожно доводить до 1 л. (вода разлагает реактив Крау¹¹⁾). Приготовленный раствор необходимо оберегать от разлагающего дѣйствия света. В 1 ссп. такого раствора содержится 0,054—0,057 г. висмута Schmidt, Lehrbuch d. pharmaceut. Chemie Bd. II, 1901 г. S. 1368. Ср. также Кримберг. Обь азотистых экстрактивных веществъ мясочной ткани, диссер. 1907, Москва, 121 стр.

¹²⁾ Такъ какъ сулемовое соединение холна считается нерастворимым в спирте, (Гузевич, О холнии и нейтрѣ стр. 206), хотя прямого опредѣленія растворимости этого соединения в спирте, повидному, никто не производил, то и вытаска отнять полученный сулемовый осадок оснований от сулема, пробы сиринисты аммонием. Пробыназачала на фильтре, потом перевел осадок из колбы и сильно изобильнать со спиртом, часто кипя его, но пробы все давали неизменяющийся осадок от сѣристого аммония. Несмотря на аммонирование и продолжительное промывание реакція на ртути не ослабилась. Несмотря на аммонирование и продолжительное промывание реакція на ртути не ослабилась. Ртутью было превращено промывание в 45 г. Известно это было рекристаллизованно из горячей воды а залю IV фракцию сулемового соединения—26 г. (Всего събавляемому, сирого соединения выдѣлено 160 г. (105 г.+45 г.).

дальнейшем очень сильном ступении получена III фракция сулемового соединения, вѣсившая 16 г.

При изслѣдованіи въ поляризационномъ микроскопѣ¹³⁾ всѣ фракціи оказались состоящими изъ однородныхъ кристалловъ.

Температура плавленія всѣхъ этихъ фракцій оказалась 249—250°¹⁴⁾. При 247° замѣчалось лишь слабое восковидное просвѣтлѣніе, а полное плавленіе вещества въ настоящую совершенно прозрачную жидкость темнобурого цвѣта происходило при 249—251° (сулемовое соединеніе холіна).

Часть фракціи I сулемового соединенія была дважды перекристаллизована. Кристаллизационной воды вещество не содержало:

XXX. 6,7368 г. воздушно сухого вещества потеряла въ вакуумэксикаторѣ въ теченіе недѣли 0,0041 г.

XXX. 1,2619 г. вещества, высушеннаго въ вакуумэксикаторѣ надъ серной кислотой, дали 9,5 ссм. азота, измѣренныхъ при 19° и 752,5 мм. давленія.

Найдено:

XXX
N 0,85%

Вычислено для

$C_5H_{11}NOCl + 6HgCl_2$
0,79%

Далѣе, были приготовлены хлороплатинаты этого соединенія. 3 г. сулемового соединенія были растворены въ горячей водѣ и горячей растворъ былъ разложенъ сероводородомъ; по удаленіи сернистой ртути фильтратъ былъ ступенъ и хлоридратъ холіна былъ извлеченъ спиртомъ. Полученный спиртовый растворъ былъ осажденъ спиртовымъ растворомъ хлорной платины. Осадокъ этотъ былъ промытъ алкоголемъ, высушенъ и перекристаллизованъ изъ воды при обыкновенной температурѣ. Черезъ нѣсколько дней при медленномъ, самопроизвольномъ испареніи жидкости выдѣлился ха-

¹³⁾ Всѣ кристаллографическія опредѣленія при помощи поляризационнаго микроскопа, употребляющагося въ настоящей работѣ, любезно исполнены для меня проф. В. С. Гузенъ, за что я и впрямую ему мое глубокое благодарностъ.

¹⁴⁾ При первомъ опредѣленіи температуры плавленія уже при 140° начался возгонъ вещества и верхній край капилляра окрасился въ чернй цвѣтъ мелко раздробленной ртутью. При второмъ опредѣленіи (и слѣдующихъ) аппаратъ былъ нагрѣтъ предельно свыше 200° и когда былъ опущенъ капилляръ съ веществомъ, то возгона не замѣчалось. Передъ плавленіемъ вещество сдѣлалось серымъ и расплавилось въ бурожелтую жидкость при 249—251°. (Гузенъ, О холіинѣ и нейринѣ стр. 58, 1896 г.).

рактерные крупные кристаллы хлороплатината холіна. Кристаллографическое опредѣленіе¹⁵⁾ подтвердило, что, дѣйствительно, полученные кристаллы тождественны по оптическимъ свойствамъ съ кристаллами хлороплатината холіна¹⁶⁾.

Такимъ образомъ, опредѣненіе кристаллизационной воды и азота, а также температуры плавленія сулемового соединенія и кристаллографическія свойства хлороплатината съ достаточной убѣдительною свѣдѣтельностью, что въ сулемовомъ осадкѣ содержится холіна. До сихъ поръ еще никѣмъ не было доказано присутствіе холіна среди экстрактированныхъ веществъ печеночной ткани, хотя впервые холіинъ былъ изолированъ Strecker'омъ изъ желчи¹⁷⁾.

Иодвисмутый фильтратъ.

Фильтратъ отъ іодвисмутаго осадка былъ разложенъ гидратомъ окиси свинца. Полное разложеніе произошло не сразу, а при стоеніи въ теченіе ночи: цвѣтъ осадка изъ темнокраснаго перешелъ въ свѣтложелтый и исчезла реакція на іодистыя соли. По удаленіи свинца фильтратъ былъ ступенъ; выпавшіе при этомъ кристаллы оказались селитрой. При дальнѣйшемъ ступеніи опять выпали кристаллы, заключающіе въ себѣ калий, но сильно обуглившіеся. Послѣ перекристаллизаціи и здѣсь оказалась почти чистая селитра. Фильтратъ отъ второй порціи кристалловъ селитры былъ осажденъ смѣсью 1 ч. эфира съ 4 ч. спирта; въ этомъ осадкѣ также содержался азотнокислый калий. При ступеніи водноэфирно-алкогольного фильтрата кристалловъ больше не выпадало. Реакція жидкости сильно щелочная; на нейтрализацію пошло около 8 ссм. соляной кислоты, уд. в. 1,19. Отъ прибавленія алкоголя къ ступенной жидкости получился осадокъ, быстро принявшій вязкую смолистую консистенцію: алкогольный фильтратъ—А, осадокъ отъ спирта—Б.

Спиртовый фильтратъ (А) былъ осажденъ алкогольнымъ раство-

¹⁵⁾ См. прил. 13 на стр. 48.

¹⁶⁾ Гузенъ, О холіинѣ и нейринѣ 1896 стр. 52.

Отъ же, Кристаллограф. изслѣд. изъгот. соединен. 1899 стр. 2.

¹⁷⁾ Strecker, Annal. d. Chem. 123, 359 (1862).

ромь сулемы¹⁸⁾. Получилась вязкая, густообразная масса, которая при растирании с абсолютным спиртом перешла в порошковатую. Этот осадок был отфильтрован, промыт абсолютным спиртом и эфиром и высушен в вакуумэксикаторе; он весил 17 г. При попытке перекристаллизовать этот осадок из горячей воды, обнаружилось, что он очень трудно растворяется: почти одинаково в холодной и горячей воде, так как по охлаждении горячего раствора выпадал лишь ничтожный осадок. Вещество было извлечено раз 10—12 кипящей водой; значительная часть его не растворилась при этом, а капля вытяжки при выпаривании на часовом стеклышке давала едва заметный остаток. Таким образом, сулемовый осадок разделился на две фракции—растворимую и нерастворимую в воде; обе они по отделимости были разложены сероводородом, нейтрализованы содой и выпарены досуха. Сухой остаток, соответствующий нерастворимому в воде сулемовому соединению, был извлечен спиртом; не растворился хлористый натр, а алкогольная вытяжка по испарении спирта дала столь ничтожный остаток, что дальнейшая обработка его была оставлена.

Спиртовый раствор фракции, соответствующей растворимому в воде сулемовому соединению, был осажден абсолютным раствором хлорной платины; полученный осадок после перекристаллизации из воды¹⁹⁾, при медленном испарении раствора, дал характерные кристаллы хлороплатината холлина²⁰⁾, что было проконтролировано поляризационным микроскопом²¹⁾. В вес полученного хлороплатината—0,38 г.

Осадок, выдвигавшийся от спирта (Б), был растворен в воде. Капля жидкости не давала осадка с хлорным золотом, а

¹⁸⁾ Фильтрат от сулемового осадка не осаждался спирт. раст. уксусновязлого натра и галло пектином в воде.

¹⁹⁾ Значительная часть хлороплатината не растворилась в холодной воде; этот остаток был обработан горячей водой. Но по испарении жидкости никаких кристаллов не выдвигалось—была лишь аморфная масса.

²⁰⁾ Гусевич, О холлии и нейрини стр. 52; см. же, кристаллография, визит. доклад. соед. 1899 стр. 2.

²¹⁾ См. прим. на стр. 48 и 13.

лишь восстанавливал его. Жидкость эта была осаждена попеременно прибавлением раствора азотнокислой ртути и соды (до исчезновения реакции на конго), пока пробная капля с содовой кашицей на часовом стеклышке стала давать не белый, а слегка желтый осадок. Реакция при этом была чуть кислая на лакмус. Осадки были отфильтрованы, но вполне отмыть его от хлоридов не удалось: раз тридцать промытый осадок все еще давал реакцию на хлориды в капле стекающей жидкости. Соединение это было разложено сероводородом; сбрастала ртуть отфильтрована, фильтрат нагреть до исчезновения запаха сероводородом, нейтрализовать содой и выпарить досуха. Сухой остаток был извлечен спиртом. Остаток по испарении спирта трудно растворился в спирте, слегка обугливался на фарфоровой крышечке, вспучивался и сгорал с вспышкой, окрасившая пламя в желтый цвет; таким образом, эта часть состояла главным образом из азотнокислого натра. Часть, нерастворившаяся в спирте, не давала осадков ни с пикриновой кислотой, ни с хлорным золотом, ни с хлорной платиной. В виду ничтожного количества вещества дальнейшая обработка его не производилась.

II-й фосфорновольфрамный осадок (стр. 42)²²⁾.

Серебряный осадок был обработан аммиачным раствором лимсы, чтобы отделить пурпурные основания от хлоридов и перевести их в соединения типа $X.Ag.O$. Через 24 часа осадок был отфильтрован, промыт и высушен; вес 0,73 г. По удалении серебра свободными основаниями дали положительные квантиновые и Weidel'евскую реакции. В виду незначительного количества вещества разделение оснований не производилось.

I-й серебрянобаритовый осадок был подвергнут обычной обработке; реакции на креатинин и на (Jaffé, Weyl'a и Salkowski'а) оказались положительными.

Во II-м серебрянобаритовом осадке, после обычной обработки, кристаллов азотнокислого и пириновокислого метилгуани-

²²⁾ II ф.-пр. ос. был подвергнут параллельно точно такой же обработке, как и I ф.-пр. ос.; количество каждой фр. было во II-м осадке значительно меньше.

дина не получилось, а реакции на креатинин дали отрицательный результат.

Из йодисмутового осадка было добыто 22,5 г. неочищенного сулемового соединения холина. При перекристаллизации выпала сначала фракция а. 13 г. сь темпер. плавл. 249—251°, потом, фр. б. 2 г. > > > 247—249°. наконец, фракция с. 5 г. > > > 247—249°.

Общее количество неочищенного холина из второй порции печени (150 г. + 17 г. + 22,5 г.) достигает 189,5 г. Молекулярный вѣсъ $C_9H_{15}NOCl + 6HgCl_2$ равняется 1765, молекулярный вѣсъ холина $C_9H_{15}NO_2 = 121,1$, отсюда процентное содержание свободного холина в сулемовом осадкѣ = 6,86%, и 189,5 г. сулемового соединения соответствуют 13,15 г. свободного холина. Вѣсъ печени этой порции равен 18 Kg.; по отношению къ этому количеству 13,15 г. составляют 0,072 %.

При изолировании холина оказалось, что при осаждении нечистого холна растворимыхъ соединений его значительно больше, чѣмъ это найдено было для чистого холна: 1) фосфоровольфраматъ холна растворимъ (въ присутствіи уксуснокислыхъ солей) въ водѣ (до 12%)²³⁾; 2) не все количество холна осаждается реактивомъ Kraut'a (до 10% не осаждается²⁴⁾); 3) сулемовое соединение холна растворимо въ спиртѣ (при продолжительномъ промываніи растворилось до 30%)²⁵⁾.

Такимъ образомъ, мнѣ удалось выдѣлить изъ печени холинъ и притомъ сравнительно въ большомъ количествѣ. Холинъ долженъ находиться во всѣхъ органахъ и тканяхъ организма, такъ какъ входитъ въ составъ лецитина, но особенно много его должно быть въ мозгу (лецитинъ, сагдинъ²⁶⁾), іекоринѣ²⁷⁾ и въ печени (іекоринъ, лецитинъ стр. 22). Gautrelot²⁸⁾ напелъ холинъ во многихъ органахъ и тканяхъ (поджелудочная железа, селезенка, цитовидная железа, почки, яички, гипофизисъ, слюнная железа, костный мозгъ,

²³⁾ 189,5—22,5 г. стр. 52.

²⁴⁾ 167—17 г. стр. 50.

²⁵⁾ 150—45 г. стр. 47 вряк. 12.

²⁶⁾ Fränkel, Biochem. Zeitschr. 24, 268 (1910).

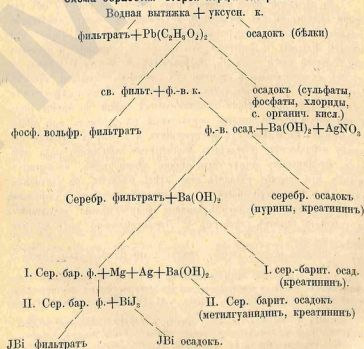
²⁷⁾ Oppenheimer, Handbuch I, 157.

²⁸⁾ Gautrelot, Soc. biol. 65, 448. cit. no Biochem. Centr. 8, 193, 840 (1909).

желудочная и кишечная стѣнка), но онъ не упоминаетъ о присутствіи его въ печени. Изъ вещества самой печени холинъ былъ полученъ Brieger'омъ²⁹⁾, но онъ не указываетъ, была ли то свѣжая печень или гнилая, авторъ же болѣею частью оперировалъ съ гнилыми органами.

Когда работа моя была уже закончена, появилось сообщеніе Kinoshita³⁰⁾ о сдѣланномъ имъ количественномъ опредѣленіи содержанія холина въ различныхъ органахъ, гидролизированныхъ кипяченіемъ съ кислотами; въ печени Kinoshita напелъ 0,010—0,019% холина.

Схема обработки второй порціи экстракта.



²⁹⁾ Brieger, Unters. über Ptomaine, III, 79. Berlin. (1886).

³⁰⁾ Kinoshita, Arch. gesam. Phys. 132, 607; Chem. Centr. 1910 II, 255.

Г Л А В А V.

Исследование третьей порции печеночного экстракта при помощи каолина.

За последние годы появился ряд работ по вопросу об удалении коллоидов из жидкостей, подлежащих биологическому анализу, водным раствором мастики ¹⁾, каолином ²⁾, *liquore ferri oxydati dialysati* ³⁾. Допуская, что трудность очищения и промывания большей части осадков, получаемых по методу Гулевича, зависит в значительной степени от слишком большой примеси разного рода коллоидов (гликоген, глутин, во всей вероятности, образующийся при варении соединительной ткани во время обработки массы печени, сахар, переходящий в карамель при многочисленных выпариваниях и ступеняхх и т. п.), я сдѣлал попытку использовать результаты, достигнутые при этого рода опытах. Каолиновому методу было отдано предпочтение, во-первых, потому, что каолин удалит даже слѣды бѣлков, не удаляемые, напр., *liqu. ferri oxyd. dialys.* ⁴⁾, а во-вторых, потому, что применимы опытами доказана способность каолина количественно захватывать съ собой въ осадок гликоген ⁵⁾. Предварительно надъ экстрак-

¹⁾ Michaelis u. Rona, *Biochem. Zeitschr.* 2, 219 (1907); *Biochem. Zeitschr.* 3, 109 (1907).

²⁾ Rona u. Michaelis, *Bioch. Zeitschr.* 5, 866 (1907). Удаление бѣлков съ помощью каолина является по преимуществу, что при этомъ не является редуцирующаго вещества, какъ при мастиках; *Biochem. Zeitschr.* 4, 11 (1907); *Biochem. Zeitschr.* 6, 1—16 (1907).

³⁾ Rona u. Michaelis, *Biochem. Zeitschr.* 7, 329 (1908); *Biochem. Zeitschr.* 7, 488 (1908); *Biochem. Zeitschr.* 8, 356 (1908); Oppler u. Rona, *Biochem. Zeitschr.* 13, 130 (1908); *Biochem. Zeitschr.* 14, 476 (1908); *Biochem. Zeitschr.* 15, 196 (1908); *Biochem. Zeitschr.* 16, 60 (1909).

⁴⁾ Oppler u. Rona, *Biochem. Zeitschr.* 13, 130 (1908).

⁵⁾ Rona u. Michaelis, *Biochem. Zeitschr.* 7, 329 (1908).

томъ изъ печени собаки я попробовалъ, при какомъ соотношеніи каолина и уксусной кислоты лучше всего достигается удаление коллоидовъ. Эти опыты показали мнѣ, что безъ подкисленія уксусной кислотой, ни при какомъ количествѣ каолина, полного осажденія бѣлковъ каолиномъ не происходитъ. Полное освобожденіе жидкости отъ коллоидовъ (бѣлковъ и гликогена) достигается при добавленіи одной трети каолина по объему жидкости и при содержаніи, по крайней мѣрѣ, 0,3% уксусной кислоты.

Послѣ этихъ предварительныхъ опытовъ я по обычному способу (стр. 25) приготовилъ экстрактъ изъ двухъ печеней и обработалъ эти экстракты отдѣльно и нѣсколько отличнo другъ отъ друга. Экстракты одной печени, въсомъ (по удаленіи сосудовъ и соединительной ткани, какъ всегда) въ 6 Кг., въ количествѣ около 25 L., непосредственно по полученіи, еще теплый, былъ смѣшанъ съ $\frac{1}{2}$ по объему каолина (каолинъ не содержалъ никакихъ растворимыхъ въ водѣ примѣсей, кромѣ незначительнаго количества магнія и то не во всякой пробѣ ⁶⁾) и по добавленіи уксусной кислоты съ расчетомъ до 0,3% былъ подвергнутъ взбалтыванію при помощи машины.

Взбалтываніе продолжалось $1\frac{1}{2}$ часа. Въ пробѣ отстоявшейся жидкости доказано полное отсутствіе бѣлковъ, альбумозъ и гликогена. Осадокъ бѣлковъ съ каолиномъ промывался до тѣхъ поръ, пока капли промывной жидкости не перестала давать кислую реакцію на лакмусъ. Въ результатѣ экстрактъ раздѣлился на три фракціи: I—первая вытяжка печени (изрѣзанной только, но еще не измельченной въ котлетной машинкѣ), послѣ каолина давшая не опалесцирующій фильтратъ, II—послѣдующій вытягики, изъ которыхъ каолинъ не удалитъ опалесценціи, и III—фильтратъ, составившійся изъ промывныхъ водъ каолиновой массы. Эти три фракціи по отдѣльности были осаждены 20% растворомъ средняго уксуснокислаго свинца. Въ I фракціи густо окрашенная жидкость значительно обезцвѣтилась—свинцовый осадокъ увлекъ большую часть пигментовъ. Сѣрнистый свинецъ въ этой фракціи проходилъ сквозь фильтръ и фильтратъ опалесцировалъ. Тогда вся жидкость вмѣстѣ съ осадкомъ сѣрнистаго свинца была нагрѣта до кипѣнія (при нейтраль-

⁶⁾ Michaelis, *Biochem. Zeitschr.* 8.

ной реакции); послѣ этого получался прозрачный фильтрат. II фракція при осажденіи среднимъ уксусно-кислымъ свинцомъ замѣтно не обезцвѣтилась, была густо окрашена, но въ тонкихъ слояхъ прозрачна. Надъ свинцовымъ осадкомъ III фракціи жидкость была совсемъ мутная. Во II и III фракціяхъ сѣрнистый свинецъ проходилъ сквозь фильтръ и даже отъ кипяченія не свертывался. Несмотря на многократныя фильтровки въ течение многихъ дней фильтратъ отъ сѣрнистаго свинца во II и III фракціяхъ получался съ опализацией.

Экстрактъ другой печени, вѣсомъ въ 4,93 Kg, съ объема въ 26 L. былъ предварительно сгущенъ до 5—6 L. и только тогда обработанъ възбавляемѣемъ съ каолиномъ и уксусной кислотой. Существенной разницы между этими двумя способами не обнаружено, развѣ только каолину пришлось добавить относительно больше (абсолютно, конечно, каолину пошло меньше, чѣмъ въ первомъ случаѣ), и промывался каолиновый осадокъ значительно медленнѣе; фильтратъ, послѣ осажденія среднимъ уксуснокислымъ свинцомъ и удаленія сѣрнистаго свинца, не такъ сильно опалесцировалъ, какъ въ первомъ случаѣ.

Далѣе, изслѣдованіе производилось обычнымъ способомъ. Обѣ порціи послѣ обработки уксуснокислымъ свинцомъ были соединены вмѣстѣ и осаждены фосфорновольфрамовой кислотой (40%). Кислота прибавлялась до тѣхъ поръ, пока отстоявшаяся за сутки жидкость не перестала мутиться отъ 1% фосфорновольфрамовой кислоты. Въ первые дни каляя 1% фосфорновольфрамовой кислоты давала муть, потомъ эта муть стала растворяться при възбавляваніи, наконецъ, она совсемъ перестала образовываться. Добавленіе сѣрной кислоты осадка также не вызвало. Фосфорновольфрамовый осадокъ былъ промытъ 5% сѣрной кислотой до исчезновенія реакціи на хлориды. Подъ конецъ промыванія фильтратъ сдѣлался мутнымъ. Муть усиливалась при добавленіи сѣрной кислоты и вполнѣ растворялась въ азотной; этотъ растворъ не мутился отъ добавленія азотнокислаго серебра. Промытый такимъ образомъ фосфорновольфрамовый осадокъ былъ разложенъ обычнымъ путемъ. При сгущеніи полученнаго раствора поддерживалась нейтральная (собственно амфотерная) реакція. Изъ концентрированной жидкости выпали кристаллы, оказавшіеся сѣрниокислымъ каліемъ. Изъ фильтрата отъ

сѣрниокислаго кали добавленіемъ 20% раствора лѣписа при нейтральной реакціи былъ полученъ осадокъ серебряныхъ соединеній пуриновыхъ тѣлъ. Черезъ сутки осадокъ этотъ былъ отфильтрованъ и промытъ до исчезновенія реакціи на сѣрную кислоту, разложенъ сѣроводородомъ и осажденъ амміачнымъ растворомъ лѣписа—осадокъ серебряныхъ пуриновыхъ основаній и фильтратъ отъ амміачно-серебрянаго осадка.

Раздѣленіе пуриновыхъ основаній.

Такъ какъ въ организмѣ животныхъ ¹⁾ уже находили метилированные пурины, а изученіе количественнаго распредѣленія азота показало, что большая часть азота фосфорновольфрамоваго осадка (стр. 40) приходится на долю пуриновыхъ основаній, то это и дало мнѣ поводъ поискать метилированные пурины въ экстрактѣ печени по методу Krüger и Salomon's, выработанному ими для опредѣленія пуриновъ въ мочѣ ²⁾, видоизмѣнивъ его лишь немного, чтобы не просмотрѣть гуанина, если таковой въ экстрактѣ печени имѣется. Такъ какъ количество серебряныхъ соединеній пуриновъ изъ этой порціи было слишкомъ ничтожно (около 4 г.) для такой сложной обработки, то я и рѣшилъ присоединить сюда же пурины изъ второй порціи, оставивъ первоначальное намѣреніе выдѣлать гипоксантинъ, аденинъ и гуанинъ по прежнему методу Kossel's (стр. 43). Взвѣшивание показало, что количества серебрянаго производнаго ксантина и нераздѣленныхъ трехъ другихъ серебряныхъ соединеній пуриновыхъ основаній приблизительно одинаковы, но 3 г., всего съ новой порціей около 10 г. Ту и другую фракціи серебряныхъ соединеній пуриновъ второй порціи печени и соединилъ вмѣстѣ, размѣшалъ въ слабомъ растворѣ амміака ³⁾ и осадилъ амміачнымъ растворомъ лѣписа—осадилъ серебряныхъ

¹⁾ Okerblom изъ выщелоченнаго была изолировать 1—метилксантинъ $C_4H_5N_3O_2$ и изгуанинъ, (7—метилгуанинъ) $C_5H_7N_3O_2$, Zeitschr. f. phys. Ch. 25, 60 (1899).

²⁾ Krüger u. Salomon, Zeitschrift. f. phys. Chem. 26, 373 (1898) и 24, 364 (1897).

³⁾ Избытокъ амміака при отсутствіи большого избытка азотнокислаго серебра разлагаетъ серебряное соединеніе гуанина—на гуанинъ и окись серебра, но не измѣняетъ серебряное соединеніе гипоксантина (Barlan u. Hall. Zeitschr. f. phys. Chem. 28, 888 (1903).

производных пуриновъ и фильтратъ отъ аммиачно-серебрянаго осадка. Осадокъ полученныхъ теперь серебряныхъ соединеній пуриновъ отфильтровывалъ черезъ сукки и многократно (болѣе 10 разъ) промывалъ водою: щелочная реакція исчезла, а реакція на серебро (и правда, весьма слабая) упорно держалась, между тѣмъ какъ новую фракцію серебряныхъ пуриновъ (изъ 3-й порціи печени) удалось отмыть такъ, что перестала получаться муть съ каплей соляной кислоты, и еще раньше исчезла щелочная реакція. Обѣ фракціи серебряныхъ соединеній пуриновъ (изъ 2 и изъ 3-й порціи печени), поставленная такимъ образомъ въ одинаковыя условія, я соединилъ вмѣстѣ. Эту смѣсь серебряныхъ соединеній пуриновъ я разболталъ въ водѣ и при нагреваніи на водяной банѣ разложилъ соляной кислотой ¹⁰⁾ (1, 12 уд. в.), подъ контролемъ бумажки конго. Когда изъ бюретки было прилито 12 см. этой кислоты, то появилась слабая реакція на конго. Кромѣ того, мислеть полного разложения нетрудно догадываться по измѣненію цвѣта осадка изъ красно-важно-желтаго въ бѣлый (легко осѣдающее на дно творожистое хлопчатое серебро ¹¹⁾). Послѣ этого постепенно при помѣшываніи было влито еще 14 см. соляной кислоты. Осадокъ хлористаго серебра былъ отфильтрованъ горячимъ и нѣсколько разъ промывалъ сильно разведенной соляной кислотой; потомъ, онъ вмѣстѣ съ фильтромъ былъ растертъ въ ступочкѣ съ разведенной соляной кислотой, профильтрованъ и еще промывалъ горячей соляной кислотой.

Солянокислый растворъ пуриновыхъ оснований былъ выпаренъ досуха и растворенный въ водѣ остатокъ вновь подвергнутъ выпариванію досуха; операція эта была повторена шесть разъ, пока не исчезъ запахъ соляной кислоты. Сухой остатокъ былъ обработанъ небольшимъ количествомъ разведеннаго раствора амміака. Нерастворившійся черезъ сутки остатокъ былъ отфильтрованъ, промытъ слабымъ растворомъ амміака и вновь подвергнутъ настаиванію съ 2% теплымъ растворомъ амміака. При такой обработкѣ пуриновыхъ оснований нерастворившимся остается гуанинъ $C_4H_5N_5O$ (2-амино-6-оксипуриинъ). То, что не растворилось и на этотъ разъ,

¹⁰⁾ Во время исполненія этой части работы не было еще опубликовано сообщеніе Е. Fischer'a о вліянніи нагреванія съ соляной кислотой на гуанинъ, который при этомъ переходитъ въ скатининъ. Ber. d. d. chem. Ges. 43, 805 (1910).

¹¹⁾ Krüger u. Salomon, Zeitschr. f. physiol. Chemie, 26, 354 (1896).

было отфильтровано, промыто, высушено, для очищенія растворено въ небольшомъ количествѣ ѣдкаго натра (3,3%) и осаждено незначительнымъ избыткомъ уксусной кислоты; чтобы не увеличивать объема жидкости, прибавлялась по каплямъ ледяная уксусная кислота до слабо кислой реакціи. Этотъ осадокъ, промытый водою, на фильтрѣ же нѣсколько разъ былъ извлеченъ малыми количествами соляной кислоты (0,2%). Полученный растворъ выпаренъ досуха. Количество остатка было такъ ничтожно, что нельзя было и думать объ анализѣ. Пришлося ограничиться нѣкоторыми реакціями, характерными для гуанина. Для этой цѣли нужно было перевести въ растворъ. Въ чистой водѣ онъ трудно растворялся, но капли соляной кислоты сдѣлали его легко растворимымъ (соли гуанина съ м. кислотами легко разлагаются при тахиваніи ¹²⁾). Растворъ предполагаемаго солянокислаго гуанина былъ раздѣленъ на 4 порціи: въ первой порціи отъ прибавленія свѣжеприготовленнаго насыщеннаго раствора желѣзосинеродистаго калия получились осадокъ желѣзосинеродистаго гуанина $(C_4H_5N_5O)_2Fe(CN)_6 + 8H_2O$ ¹³⁾; во второй порціи прибавленіе насыщеннаго воднаго раствора пириновой кислоты ¹⁴⁾ вызвало осадокъ пикрата гуанина $C_4H_5N_5O.C_6H_5(NO_2)_3.OH + H_2O$ ¹⁵⁾; въ третьей — отъ прибавленія воднаго раствора метафосфорной кислоты образовался осадокъ метафосфата гуанина $C_4H_5N_5O.HPO_3 + xH_2O$ ¹⁶⁾, а четвертая была выпарена досуха для производства каншиновой пробы: при выпариваніи съ каплей азотной кислоты сухого остатка получилась краснобурая пятно, отъ нагреванія съ напей ѣдкаго натра принявшее нѣсколько фиолетовый оттѣнокъ ¹⁷⁾. Итакъ, способъ выдѣленія, нерастворимости въ амміакѣ, разлагаемость хлоргидрата водою и эти четыре реакціи съ достаточной убѣдительною доказываютъ присутствіе предобразованнаго (полученнаго изъ органа безъ приженія гидролиза) г у а н и н а среди экстрактивныхъ веществъ печени. Ранѣе, нѣсколько мѣтъ извѣстно изъ литературы,

¹²⁾ Thierfelder, H. Seyler's Handbuch, 144. (1909).

¹³⁾ Wulf, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 481 (1893).

¹⁴⁾ Capranica, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 293 (1880).

¹⁵⁾ Wulf, l. c., стр. 480.

¹⁶⁾ Wulf, l. c., стр. 483.

¹⁷⁾ Thierfelder, H.-Seyler's Handbuch, S. 145.

этот факт не был никак отмечен. Almén¹⁹⁾, пытавшийся доказать присутствие гуанина в экстракте печени быка, получил отрицательные результаты.

Ксантиновая фракция.

Разделение остальных пуринов основывается на их растворимости в воде. В ксантиновую фракцию входят те соединения, соли которых с минеральными кислотами легко разлагаются водой, а сами свободные основания сравнительно трудно растворимы в воде; сюда относятся по Krüger'у и Salomon'у²⁰⁾: ксантин $C_8H_4N_4O_2$ (2—6—диоксиуринил), гетероксантин $C_8H_4N_4O_2$ (7—метилксантин) и 1—метилксантин $C_8H_5N_4O_2$. В гипоксантиновую группу отнесены те пурины, соли которых легче растворимы в воде, так как они не разлагаются водой: гипоксантин $C_8H_5N_4O$ (6—оксиуринил), аденин $C_8H_7N_5$ (6—аминоуринил), эпигуанин $C_8H_7N_5O$ (7—метилгуанин) и параксантин $C_8H_7N_5O_2$ (1—7—диметилксантин). На основании этого принципа разделения дальнейшая обработка протекла следующим образом. Фильтрат от гуанина был выпарен досуха для удаления аммиака. Сухой остаток (всего около 4 г) много часов настаивался на водяной бане при 40° с небольшим количеством воды (30—40 см). По охлаждении нерастворившаяся часть — ксантиновая фракция — была отфильтрована, промыта водой до исчезновения реакции на хлориды (промывать пришлось раз 20, и всё-таки от прибавления лангса и азотной кислоты получалась едва заметная опалесценция), потом спиртом и эфиром. — 1-я ксантиновая фракция. Соединенные фильтраты и промытая жидкость были выпарены досуха, и сухой остаток вновь настаивался с небольшим количеством воды при 40°; потом осадок был отфильтрован, отмыт водой от хлоридов, в заключение спиртом и эфиром. — 2-я ксантиновая фракция.

1-я ксантиновая фракция, весомая 1,95 г., была обработана при нагревании 29,25 см. 3,3%—раствора йодка натра, свободного от соляной кислоты, (15-кратное количество). Горячий раствор

был профильтрован через нагретую вороночку. По истечении суток выпал осадок, по виду кристаллический, натровой соли гетероксантина по Krüger'у и Salomon'у. Кристаллы были отфильтрованы и слегка промыты водой. 1-я ксантиновая фракция, весом 0,17 г., была растворена в 2,5 см. 3,3%—йодка натра на водяной бане. По охлаждении выпал ничтожный осадок; он был промыт разведенным йодиком натром, спиртом и эфиром и присоединен к соответствующему осадку из 1-й ксантиновой фракции. Соединенный весь общий фракций по высушиванию — 0,19 г. В горячий раствор этой натровой соли пропускался ток углекислого ангидрида, при чем выпало свободное основание. Из фильтра при осторожном добавлении уксусной кислоты выделялся еще осадок. Оба осадка были соединены вместе; по высушиванию весь их равнялся 0,10 г. Weidel'евская и ксантиновая пробы положительны²⁰⁾.

XXXI. 0,0420 г. вещества, высушенного при 130°, дали 14 см. азота, измеренных при 22° и 749,5 мм. барометр. давления.

| | | |
|---|----------|-------------------------------|
| | Найдено: | Вычислено для |
| | XXXI | $C_8H_4N_4O_2$ $C_8H_5N_4O_2$ |
| N | 36,89% | 36,85% 33,74% |

Определение азота показало таким образом, что там, где по Krüger'у и Salomon'у должен был быть гетероксантин, оказался просто к с а н т и н, хотя я во всем в точности следовал указаниям названных авторов; полученные 0,19 г. натрового соединения ксантина соответствует 0,17 г. свободного основания. По отношению ко всему количеству печеночной ткани (29 Кг) это составляет 0,0006% ксантина²¹⁾.

Фильтрат от натрового соединения ксантина (30 см.) был нагрет до 60° и постепенно при помешивании влит в 20 см. азотной кислоты (10 см. крист. азотной кислоты + 10 см. воды; эта смесь была предварительно прокипчена и охлаждена). Через сутки выделялся кристаллический осадок, который по Krüger'у и Salomon'у должен состоять из азотнокислой соли ксантина. Весь осадок по высушиванию — 2,02 г. Для того, чтобы получить свобод-

¹⁹⁾ Almén, Journ. l. pract. Chem. 96, 98 (1866).

²⁰⁾ Krüger u. Salomon, Zeitschr. f. phys. Ch. 26, 373 (1898).

²⁰⁾ См. стр. 60.

²¹⁾ Значение этих цифр весьма относительное, стр. 67.

ное основание, предполагаемый ксантинитратъ былъ обработанъ аммиакомъ. По исчезновеніи запаха аммиака изъ раствора вышло свободное основание въ количествѣ 0,980 г., а изъ фильтрата по ступеніи его выдѣлилось еще 0,02 г. вещества. Для очищенія свободное основание было вновь растворено въ аммиакъ и дважды обработано животнымъ углемъ при нагреваніи. По испареніи аммиака выпала осадокъ основанія, по виду значительно болѣе чистый. Вѣсъ его—0,590 г. Ксантиновая и Weidel'евская пробы положительны.

XXXII 0,0761 г. вещества, высушеннаго при 130°, дали 26,7 сст. азота, измѣренныхъ при 17° и 746 мм. баром. давленія.

XXXIII 0,0589 г. того же вещества дали 21,65 сст. азота, измѣренныхъ при 19° и 744 мм. барометр. давленія.

| | Найдено: | Вычислено для |
|---|---------------|-------------------------------|
| | XXXII XXXIII | $C_8H_8N_4O$ $C_8H_8N_4O_2$: |
| N | 40,95% 40,99% | 41,18% 36,85% |

Такимъ образомъ, на мѣстѣ ксантина оказывается гипоксантинъ, хотя и съ извѣстной примѣсью ксантина (ксантиновая и Weidel'евская пробы); однако примѣсь эта была настолько незначительна, что не отразилась замѣтнымъ образомъ на результатахъ анализа.

Къ фильтрату отъ ксантинитрата былъ прилитъ аммиакъ до щелочной реакціи. По исчезновеніи запаха аммиака выпала осадокъ, вѣсомъ 0,280 г. Фильтратъ отъ этого осадка былъ осажденъ аммиачнымъ растворомъ лантана, полученный осадокъ разложенъ сероводородомъ и выпаренъ досуха; остатокъ вѣсомъ 0,240 г., а всего, слѣдовательно, получилось 0,520 г.

XXXIV 0,0820 г. вещества, высушеннаго при 130° дали 30,6 сст. азота, измѣренныхъ при 20° и 744 мм. барометр. давленія.

| | Найдено: | Вычислено для |
|---|----------|-------------------------------|
| | XXXIV | $C_8H_8N_4O$ $C_8H_8N_4O_2$: |
| N | 41,42% | 41,18% 33,74% |

И здѣсь тоже вмѣсто 1-метилксантина получился гипоксантинъ съ небольшою примѣсью ксантина, такъ какъ вещество это давало положительныя ксантиновую и Weidel'евскую пробы.

Гипоксантинная фракція.

Фильтратъ отъ ксантиновой фракціи былъ освобожденъ отъ спирта и эфира выпариваніемъ досуха на водной банѣ, и остатокъ вновь растворенъ въ небольшомъ количествѣ воды, при чемъ часть не перешла въ растворъ. Чтобы сильно не разводить водой, было прибавлено 5 капель крѣпкого аммиака. Тогда все растворилось сначала, но минутъ черезъ пять появилась осадокъ долженствующаго выпасть здѣсь энигуанина $C_8H_8N_4O$ (7-метилгуанинъ). Черезъ сутки осадокъ этотъ былъ отфильтрованъ, промытъ разведеннымъ аммиакомъ и по высушиваніи многократнаго извлечь маленькими порціями соляной кислоты (0,2%)—такъ, что одна и та же порція ея по нѣскольку разъ выливалась на фильтръ, содержавшій осадокъ. Нерастворивагося вещества было слишкомъ мало для анализа. Съ полученнымъ растворомъ были проведены реакціи на энигуанинъ. 1) Если къ раствору солянокислаго энигуанина прибавить конц. раствора двухромовислаго кали, то уже черезъ короткое время выпадаютъ тонкія блестящія призмы желата хромата. 2) Отъ прибавленія насыщ. воднаго раствора пикриновой кислоты къ сильно разбавленному раствору энигуанина (1:1000) не сразу, но вскорѣ выпадаетъ блестящій осадокъ, состоящій изъ ромбическихкихъ и шестистороннихъ листочковъ. Изъ крѣпкихъ растворовъ энигуанина точнѣе же выпадаютъ тонкія изогнутыя иголки нитрата энигуанина, собранныя пучками или вѣеромъ²⁵⁾. Осадки съ двухромовислымъ калиемъ и пикриновой кислотой не дали характерной картинки; ксантиновая проба слабо положительна, а Weidel'евская—отрицательна (для энигуанина она положительна). Такимъ образомъ, присутствіе энигуанина въ этомъ осадкѣ доказать не удалось. Возможно, что это былъ гуанинъ, который также не растворяется въ аммиакѣ и не даетъ пробы Weidel'я.

Изъ фильтрата отъ осадка, гдѣ могъ бы находиться энигуанинъ, выпариваніемъ удаленъ аммиакъ, и оставшаяся мутноватая жидкость была осаждена насыщеннымъ воднымъ растворомъ пикриновой кислоты. Потребовался равный объемъ этого раствора, пока перестали

²⁵⁾ Krüger u. Salomon, Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 388 (1898).

получаться осадок. Объемный осадок был тот же отосан, при чем он сильно сократился. Полученный пикрат был перекристаллизован из горячей воды. То, что выхлывлось непосредственно по охлаждению без сгущения, составило первую фракцию пикрата аденина $a=0,220$ г; при сгущении маточного раствора от a последовательно выхлывались фракция $b=0,080$ г и фракция $c=0,010$ г. При перекристаллизации пикрат аденина теряет 1 часть кристаллизационной воды, с которой он выпадает непосредственно от добавления пикриновой кислоты ²³⁾.

XXXV. 0,2059 г. перекристаллизованного пикрата при высушивании до 105° потерял в весе 0,0005 г.

XXXVI 0,0629 г. вещества, высушенного при 105°, дали 17,1 ссм. азота, измеренных при 21° и 754 мм. барометр. давления.

| | |
|----------|---------------------------|
| Найдено: | Вычислено для |
| XXXVI | $C_5H_5N_3C_6H_5N_3O_7$: |
| N 30,44% | 30,77% ²⁴⁾ |

Анализ содержания азота в пикрате аденина показывает, что препарат не вполне чист, не исключена некоторая примесь пикратов гуанина и гипоксантина, которая и могла повлиять % содержание N в анализированном пикрате. Определение температуры разложения: 272° (согг.) ²⁵⁾ подтвердило данные анализа. Поэтому остаток фракции a , которая послужила для определения азота, был перекристаллизован из горячей воды с добавлением животного угля. Но и после перекристаллизации температура разложения не повысилась. Однако препарат этот и по температуре разложения, не говоря уже о содержании азота, не может быть ни пикратом гипоксантина, который плавится при 200° ²⁶⁾, ни пикратом гуанина, плавящийся еще ниже—190° ²⁷⁾.

²³⁾ Krüger u. Salomon I. c.

²⁴⁾ Для пикрата гипоксантина $C_5H_5N_3O_7$ $C_6H_5N_3O_7$ вычислено 26,85% N, для пикрата ксантина $C_5H_4N_2O_6$ $C_6H_5N_3O_7$ —25,73% N, для пикрата гуанина $C_5H_5N_3O_7$ $C_6H_5N_3O_7$ —29,48% N.

²⁵⁾ Температура разложения чистого пикрата аденина 279—281°, а выделенного же мочи 276°. Krüger u. Salomon, Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 392 (1897).

²⁶⁾ Oppenheimer, Handbuch I, 633.

²⁷⁾ Ibidem, стр. 627.

Разница в содержании азота в 0,3%, а в температуре плавления в 3° (при 276°) не так уже значительна, чтобы ее нельзя было объяснить малой примесью продукта с меньшим содержанием азота, неизбежно возникающей как содержание азота в веществе, так и температуру его разложения. Оперирова же с такими малыми количествами вещества, не так легко, чтобы не сказать невозможно, получить их в совершенно чистом виде, в особенности когда дело касается таких соединений, как аденин, гуанин и гипоксантин, почти одинаково относящихся к осаждению пикриновой кислотой. Следовательно, присутствие преформированного аденина в печени также нужно считать доказанным. Данных о образовании преобразованного аденина в печени до моих исследований не имелось. Общее количество пикрата аденина $0,22+0,08+0,01=0,31$ г, что соответствует 0,12 г. свободного основания. По отношению к весу взятая органа 29 Кг. это составит 0,0004%,

фильтрат от пикрата аденина для удаления пикриновой кислоты был подкислен серной кислотой до реакции на конго и многократно изобатывался с бензолом в дробительной воронке, пока капли бензольной вытяжки по испарении на часовом стеклышке давала заметный остаток. Из водной жидкости выпариванием был отогнан оставшийся бензол, и она была осаждена аммиачным раствором липаса. Полученный осадок был отмыт от хлоридов, разложен сероводородом и высушен; оказалось 0,225 г. Все это количество было растворено в 7,5 ссм. HNO_3 (1:10) нагрето с животным углем и профильтровано. На следующий день выпал кристаллический осадок, слегка желтоватого цвета, весом 0,17 г.

XXXVII 0,0879 г. воздушно сухого вещества потеряли при высушивании до 105° 0,0074 г.

| | |
|------------------------|--|
| Найдено: | Вычислено для |
| XXXVII | $C_5H_5N_3O_7 \cdot HNO_3 + H_2O$ ²⁸⁾ : |
| H ₂ O 8,42% | 8,30% |

XXXVIII 0,0724 г. вещества, высушенного при 105°, дали 23,3 ссм. азота, измеренных при 21° и 757 мм. баром. давления.

²⁸⁾ Krüger u. Salomon, Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 362 (1898).

Найдено:
XXXVIII
N 34,63%

Вычислено для
 $C_3H_7N_3O_4HNO_2$:
35,18%²⁹⁾

Столь значительная разница против теории в содержании азота объясняется тем, что при высушивании несколько выше 105° частица азотной кислоты легко улетучивается из этого соединения²⁸⁾.

Общее количество азотнокислого гипоксантина (2,02 г.— + 0,17 г.— = 2,19 г.) соответствует 1,50 г. свободного основания; сюда нужно присоединить еще 0,52 г. свободного гипоксантина из фракции, где должен быть находиться 1—метилксантин; всего составится 2,02 г. свободного гипоксантина; по отношению к 29 Kг. печени это составляет 0,007% преформированного гипоксантина.

Если принять среднее содержание азота в нуклеиновых основаниях равным 44,13%—среднее же % содержания азота в 4 пуриновых основаниях, то 0,0067 г. N (см. табл. II стр. 34) соответствуют 0,015 г. нуклеиновых оснований. Сумма в действительности выделенных нуклеиновых оснований: 0,007 + 0,0006 + 0,0004 = 0,008 г. на 100 г. органа. Если допустить, что серебряный осадок состоял исключительно из пуриновых оснований³⁰⁾, то потеря при обработке составит 47%. Увеличив найденные цифры в отношении $\frac{0,015}{0,008} = 1,9$, получили максимальную возможную величину для преобразованных нуклеиновых оснований в печени, а именно: 1) для гипоксантина $0,007 \times 1,9 = 0,013\%$, что вполне совпадает с цифрой Städeler'a для гипоксантина в печени быка (см. табл. I стр. 22); 2) для ксантина $0,0006 \times 1,9 = 0,0011\%$; 3) для аденина $0,0004 \times 1,9 = 0,0008\%$.

При сравнении этих цифр с данными Kossel'a (табл. I стр. 22) оказывается, что количество преформированного гипоксантина в 3—6 раз меньше, а ксантина в 35 раз меньше общего количества этих оснований, которое может отличаться

при нагревания с серной кислотой. Столь большую разницу для ксантина приходится объяснить тем, что значительная часть ксантина изменилась при очень сложной процедуре обработки. Действительно, если взять данные для второй порции печени (стр. 43), то это предположение до известной степени оправдывается: полученные там 3,0 г. серебряного соединения ксантина соответствуют 1,4 г. свободного основания. По отношению к 18 Kг. печени это составит 0,008% ксантина. Эта цифра также в 4 раза меньше Kossel'енской и потому должна считаться более близкой к истинной, тем более, что от обработки в той стадии ксантин еще не успев так сильно измениться³¹⁾.

Фильтрат от азотнокислого гипоксантина был нейтрализован аммиаком и осаждал аммиачным раствором азотнокислого серебра. Осадок этот был промыт до исчезновения щелочной реакции на лакмус и разложен серводородом. Так как определения содержания азота показали, что метилпуринных пуринов в печени быка не содержится, то попытка изолировать параксантин была оставлена, тем более, что вещества было слишком мало.

Таким образом, много доказано присутствие нуклеиновых оснований в экстракте печени быка. До сих пор в литературе имелись указания о содержании пуриновых оснований в печени подвергнутой гидролизу,—по крайней мере, относительно гуанина и аденина; (о ксантин³²⁾ и гипоксантин³³⁾ были даны Almén'a и Städeler'a (см. табл. I, стр. 22), подлежащими проверке по мнению Salomon'a²⁵⁾. Способ выделения и обработки очень затрудняют количественное выделение пуриновых оснований³⁴⁾. Цифры мои имеют поэтому только весьма относительное значение; я совсем не задавался целью определить количественное содержание нуклеиновых оснований в печени. Тем не менее я мог убедиться, что оксипурины преобладают над амнопуринами. Некоторые авторы полагают, что нуклеино-

²⁸⁾ Krüger и Salomon, Zeitschr. f. phys. Chem. 26, 326 (1898).

²⁹⁾ Для азотнокислого ксантина вычислено 32,66% N.

³⁰⁾ В этом осадке можно также присутствие креатина, на который также падает часть азота (стр. 70), но зато весьма возможно, что азотнокислый серебро осаждался не все пурины, и кроме того, часть азота должна теряться при обработке баритом (Oppenheimer, Handb. I, 626). Таким образом, неизбежна и потеря в азоте взаимно уравновешивалась до некоторой степени.

³¹⁾ Гипоксантин не успев так же измениться, потому известно, что его превращение идет через стадию ксантина, который, по всей вероятности, частью окисляется в мочевую кислоту, частью же происходит полное разрушение пуринового кольца. Превращение гуанина в ксантин идет быстрее, чем переход аденина в гипоксантин (Schittenhelm). См. стр. 68 и. 40.

³²⁾ Salomon, Zeitschr. f. Chem. 2, 65 (1878).

³³⁾ Прежде всего фосфорновольфрамовой и серной кислотой не вполне осаждался пуриновое основание. Burian u. Hall. Zeitschr. f. phys. Ch. 38, 374 (1903).

вые кислоты заключают в своей молекуле только остатки аминокислот; оксипурины, по их мнѣнию, образуются вторично, напр., при обработкѣ азотной кислотой²⁴). Barian доказал, что въ печени быка находится оксидазы, которыя въ присутствіи кислорода быстро переводят ксантинъ и гипоксантинъ въ мочевую кислоту²⁵). По Schittenhelm'у²⁶) процессъ распада нуклеиновъ въ печени протекаетъ, вѣроятно, въ четыре фазы: гидролитическіе ферменты отщепляютъ свободныя нуклеиновые основанія отъ нуклеиновыхъ кислотъ (нуклеазы); во второй стадіи аденинъ превращается въ гипоксантинъ, а гуанинъ — въ ксантинъ (амидазы—аденаза и гуаназа)²⁷), дальне окисляющіе ферменты (оксидазы) переводятъ гипоксантинъ и ксантинъ въ мочевую кислоту²⁸), наконецъ, уриколитическій ферментъ производитъ дальнѣйшее измѣненіе и вызываетъ распадъ молекулы мочевой кислоты, а слѣдовательно, и пуринового кольца²⁸). Эти же самыя процессы окисленія и гидратации, вызываемыя въ организмѣ ферментами, внѣ его протекаютъ подъ вліяніемъ кислотъ и другихъ реагентовъ. E. Fischer доказалъ превращеніе гуанина въ ксантинъ при кипяченіи съ соляной кислотой²⁹), а Schittenhelm показалъ, что ферментативное превращеніе гуанина въ ксантинъ протекаетъ быстрѣе, чѣмъ превращеніе аденина въ гипоксантинъ⁴⁰) — вотъ еще двѣ причины, почему выходъ гуанина оказался такимъ ничтожнымъ.

Ксантина въ печени оказалось меньше сравнительно съ гипоксантиномъ, соответственно этому и содержаніе гуанина относительно ниже, чѣмъ аденина; у Luyman'a тоже гуанина получилось меньше, чѣмъ аденина (ср. табл. I стр. 22), хотя его данныя не вполнѣ аналогичны, такъ какъ получены на гидролизированномъ органѣ. Количество ксантина въ 1 1/2 раза больше количества аденина, а количество гипоксантина въ 7 разъ превосходить сумму аденина

²⁴) Oppenheimer, Handbuch I, 610.

²⁵) Barian, Zeitschr. f. phys. Chem. 43, 592 (1905).

²⁶) Schittenhelm, Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 251 (1904).

²⁷) Jones u. Partridge, Zeitschr. f. phys. Chem. 42, 343 (1904).

²⁸) Oppenheimer, Handbuch I, 564; III, 1, стр. 190.

²⁹) E. Fischer, Ber. d. A. Chem. Ges. 43, 805 (1910); итѣ ниже неферментнаго въ допущеніи, что нагрѣніе съ азотной кислотой столь продолжительное, какое я прилагаю, дѣйствуетъ аналогично на аминокислоты.

⁴⁰) Schittenhelm, Zeitschr. f. phys. Chem. 63, 248 (1910).

и ксантина. Въ виду такого подавляющаго количества гипоксантина безъ большой натяжки можно допустить, что труднорастворимыя въ HNO₃ серебряныя соединенія пуриновъ 2-й порціи печени (стр. 43) состояли изъ серебрянаго соединенія гипоксантина; въ такомъ случаѣ 3,0 г. серебрянаго соединенія будутъ соответствовать 1,3 г. свободного основанія; по отношенію къ количеству взятаго органа это составитъ 0,007%. Приведу таблицку % содержанія пуриновъ въ 2-й и 3-й порціи печени:

| | II п. | III п. |
|------------------------|-------|------------|
| ксантинъ | 0,008 | 0,006 |
| гипоксантинъ | 0,007 | 0,007 |
| гуанинъ | } | присутств. |
| аденинъ | | |
| | | 0,0004. |

Поиски метилированныхъ пуриновъ въ экстрактѣ печени быка оказались безрезультатными. Это стало ясно только послѣ того, какъ были сдѣланы анализы содержанія азота соединеній, выпавшихъ во всѣхъ фракціяхъ по методу Krüger'a и Salomon'a. При самомъ точномъ слѣдованіи указанія авторовъ въ полученныхъ фракціяхъ оказались не тѣ соединенія, какія должны были быть по описаніямъ авторовъ. Такимъ образомъ, обнаружилось, что методъ, предложенный названными авторами для раздѣленія пуриновыхъ тѣлъ, пригоденъ не для всякой смѣси ихъ. Впрочемъ, уже сами авторы признали, что этотъ методъ непримѣнимъ въ нѣкоторыхъ случаяхъ, а именно, тамъ, гдѣ ксантина, напр., мало сравнительно съ другими пуринами⁴¹). Кроме того, нужно отмѣнить, что для точной качественной характеристики того или иного изъ пуриновыхъ тѣлъ нельзя вполнѣ полагаться на результаты ксантиновой и Weidel'еской пробы, такъ какъ уже ничтожное загрязненіе одного пурина другимъ, не отражающееся даже замѣтнымъ образомъ на результатахъ элементарнаго анализа, можетъ все же дать поводъ къ смѣшеніямъ.

Амиачно-серебряный филтратъ отъ серебряныхъ пуриновъ (стр. 57) какъ изъ 2-й, такъ и изъ 3-й порціи печени, по освобожденіи отъ серебра, продолжительное время выпаривался съ окисью магнія на водной банѣ для удаленія амміака. Сухой остатокъ, не заключающій уже аммонійныхъ солей, былъ извлеченъ во-

⁴¹) Krüger u. Salomon, Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 169 (1902).

дой. Проба этого раствора давала осадок, как с крѣшкой, так и с 1% фосфорновольфрамовой кислотой. Поэтому все количество жидкости было осаждено крѣшкой фосфорновольфрамовой кислотой, пока она еще давала осадок. Полученный осадок был промыт и разложен обычным путем. Полученный в заключении раствор показывал слабо щелочную реакцию и по выпаривании досуха дал ничтожный остаток, который вновь был растворен в малом количестве воды и с этим раствором продолжены реакции на креатинин ⁴³⁾. 1) К небольшому количеству раствора было прибавлено несколько капель насыщенного водного раствора никриновой кислоты и йодаго натра—жидкость окрасилась в красный цветъ (реакция Jaffe); через несколько часов выпал кристаллический осадок, состоявший из длинных, очень тонких, светложелтых иглочек, с шелковистым блеском — пикрат креатинина $C_4H_7N_3O_2 \cdot C_6H_5O(NO_2)_2$ ⁴⁴⁾. 2) К другой порции раствора, смешанного с несколькими каплями свежеприготовленного, сильно разведенного раствора нитропрussaда натрия, было прибавлено несколько капель йодаго натра—жидкость приняла рубиновокрасную окраску (реакция Weyl'a ⁴⁵⁾). 3) Быстро пожелтевшая жидкость в реакции Weyl'a была подкислена уксусной кислотой и нагрѣта—раствор принял сначала зеленую, потом синюю окраску, а через некоторое время выпал осадок берлинской лазури (реакция Salkowski'го ⁴⁶⁾). Все три реакции на креатинин дали положительные результаты.

В учебниках и руководствах по Биологической химии нигдѣ не упоминается, что креатинин принадлежит к числу экстрактивных веществ печени (см. стр. 18); в литературе есть два указания ⁴⁷⁾ (одно совсем забытое, другое совершенно новое, недавнее), что креатинин находил в печени, но это не было подчеркнута с достаточной ясностью. Работы Кримберга ⁴⁷⁾ и Сквор-

⁴³⁾ Здесь я подробно описываю реакцию на креатинин, потому что именно этой фракции вновь впервые доказано присутствие креатинина в печеночном экстракте.

⁴⁴⁾ Jaffe, *Zetschr. f. physiol. Chem.* 10, 391 (1886).

⁴⁵⁾ Weyl, *Ber. d. d. chem. Ges.* 11, 2175 (1878).

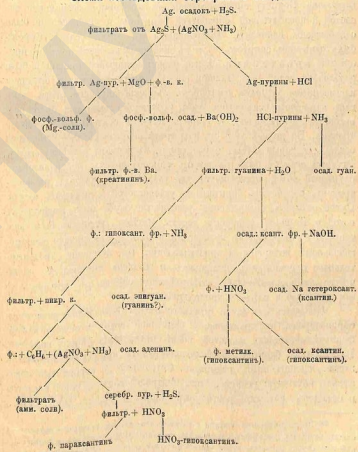
⁴⁶⁾ Salkowski, *Zetschr. f. phys. Chem.* 4, 133 (1879); 9, 137 (1884).

⁴⁷⁾ *Munk. Arch. ges. Phys.* 11, 108 (1876); Gottlieb u. Staengasinger, *Z. f. ph. Ch.* 57, 330 (1908).

⁴⁸⁾ Кримберга, *жес.*, стр. 126, 127.

дова ⁴⁸⁾ показали, что в экстрактах изъ мяса вола и телятины, изслѣдованных по методу Гулевича, креатинин оказался примѣшанным в разных стадиях обработки. Также самое можно считать относительно печеночного экстракта (см. стр. 94).

Схема изслѣдования серебряного осадка.



⁴⁹⁾ Скворцов, *жес.*, стр. 31, 32, 54.

I-й серебринобаритовый осадок.

Полученный по обычному способу и обработанный соответствующим образом, I-й серебринобаритовый осадок не дал при продолжительном стоянии кристаллического осадка азотнокислого карбоната. Поэтому вновь осаждением фосфорновольфрамовой кислотой и последующей обработкой баритом и углекислотой были освобождены основания, заключавшиеся в этом осадке. Сироп был извлечен спиртом⁴⁹⁾, и в сироповой выжатке доказано присутствие креатина. Часть, не растворившаяся в спирт, была разбавлена водой, по удалении спирта выпариванием, и осаждена насыщенным водным раствором сирокислой окиси ртути, так как карбонаты осаждаются этим реактивом даже из очень разведенных растворов⁵⁰⁾. Через полчаса осадок был отфильтрован. На другой день в фильтрат вновь выдвинулся небольшой осадок, который и был присоединен к первому ртутному осадку. Ртутный осадок был разложен сирокислотой, нейтрализован баритовой водой, прокипячен для удаления сирокислорода, профильтрован, обработан баритом и углекислотой и выпарен досуха. Сухой остаток, содержащий углекислый барий был выщелочен водой и вторично выпарен досуха. Затем, вещество было растворено в небольшом количестве воды и предоставлено самопроизвольному испарению и кристаллизации. По истечении продолжительного времени, вода испарилась, и осталось минимальное количество темноокрашенного затвердевшего сиропа, в котором не заметно было и следов кристаллизации.

Фильтрат от этого ртутного осадка был также разложен сирокислотой, нейтрализован баритовой водой и осажден фосфорновольфрамовой кислотой после подкисления сирной кислотой. Разложенный баритом фосфорвольфрамом, при ступении издавал запах, свойственный диминам. Ступенный до сиропа опы показывал щелочную реакцию, была нейтрализован соляной кислотой и осажден водным раствором хлорного золота. Внес сухого

⁴⁹⁾ Предварительными опытами я убедился, что мочевины осаждаются сирокислой окисью ртути из растворов, содержащих не менее 0,25% мочевины, и потому обработал сироп спиртом, чтобы удалить мочевины, если она там находится. Карбонаты не растворялись в спирте. ⁵⁰⁾ По усмотрению проф. В. С. Гусевича.

хлороаурата составлял всего лишь 0,15 г. При попытке перекристаллизации из горячей воды большая часть хлороаурата не растворилась, а разложилась.

II-й серебринобаритовый осадок.

Выпариванием с магнезией I-й серебринобаритовый фильтрат был освобожден от аммиачных солей; сухой остаток был извлечен водой, нейтрализован азотной кислотой и обычным путем осажден азотнокислой окисью серебра с баритом. Полученный при этом II-й серебринобаритовый осадок, был промывать до исчезновения щелочной реакции в промывной жидкости и разложен обычным путем. К фильтрату, ступенному до объема 2—3 см., был прибавлен концентр. раствор шкряновой кислоты до кислой реакции. Полученный шкрята, ввешенный 0,10 г., плавился при 173—175°. Опы были перекристаллизованы из горячей воды. Без ступения выдвинулась фракция а шкрята, кристаллики лимонножелтого цвета, с температурой плавления 201,5°⁵¹⁾; после ступения получена еще фракция б кристаллов оранжевого цвета с температурой плавления 200°. Фракция а шкрята была взята для анализа.

XXXIX 0,0437 г. вещества, высушенного при 105° давл 11,0 см. азота, измеренных при 23° и 755 мм. барометрического давления.

| | |
|----------|-----------------------------|
| Найдено: | Вычислено для |
| XXXIX | $C_2N_4H_4C_6H_2(NO_2)_3ON$ |
| N 27,92% | 27,82% |

Исследование кристаллов при помощи поляризационного микроскопа⁵²⁾ также подтвердило, что найденное соединение есть шкрята метилгуанидина⁵³⁾.

⁵¹⁾ По Гусевичу шкрята метилгуанидина плавится при 201,5°. Zeitschr. f. phys. Chem. 47, 471 (1906).

К. Fischer приводит 200°, как температуру плавления, полученного им шкрята метилгуанидина Ber. d. d. Chem. Ges. 30, 2414 (1898), а Brieger здесь даже 192° (его шкрята перекристаллизована из алкоголя). Untersuchungen über Ptomaine III Th. 1886. Berlin. S. 33.

⁵²⁾ См. прим. 13 стр. 48.

⁵³⁾ Я подробнее останавливаюсь на метилгуанидине именно в этом месте, потому, что первоначально мне удалось выделить это соединение в чистом виде из 3-й порции мочевины и потом только из второй (стр. 46).

Таким образом, мы впервые удалось доказать присутствие метилгуанидина в экстракте печени быка.

Содержание метилгуанидина в печени очень невелико: 0,1 г. пикрата метилгуанидина соответствует 0,024 г. свободного основания; по отношению к вѣсу печени (3 порция 11 Kg) это составляет 0,0002% метилгуанидина. Во 2-й порции печени (стр. 46) содержание метилгуанидина оказалось равным 0,0005%.

Иодисмутовый осадок.

По обычному способу был получен и обработан иодисмутовый осадок, только при приготовлении реактива Краут'a был взят иодистый натрий вмѣсто иодистого калия, чтобы не вводить солей калия, дающих осадок съ пикриновой и фосфорновольфрамовой кислотами ³⁴⁾.

Спиртовая вытяжка из сухого остатка иодисмутового осадка (въ спиртъ растворилась вся без остатка) была осаждена спиртовым раствором сулемы—I сулемовый осадок, вѣсомъ 20,0 г., и фильтратъ отъ I-го сулемового осадка.

I сулемовый осадокъ былъ перекристаллизованъ изъ горячей воды. При нагреваніи белый осадокъ принялъ красноватую окраску (примѣсь основной соли? HgO?) Изъ раствора по охлажденіи выпали блѣлые цвѣта кристаллы, но на другой день и они окрасились въ красноватый цвѣтъ, хотя и были защищены отъ свѣта—фракція а сулемового соединенія. При сгущеніи маточного раствора отъ а последовательно вынали фракціи б, с и д:

| | | | | |
|---------------------------------|--------|----------|--------|----------|
| Фракція а сулемового соединенія | вѣсомъ | 5,820 г. | Т. пл. | 249—251° |
| » б » | » | » | » | » |
| » с » | » | » | » | » |
| » d » | » | » | » | » |

Всего.... 16,415 г. сулемового соединенія (перекристаллизованнаго).

³⁴⁾ Составъ реактива Краут'a съ иодистымъ натріемъ вмѣсто иодистого калия (стр. 46): 100 г. иодистого натрія, 26,5 г. осн. азоти. окиси азота, 66,2 осн. азотной кислоты (ул. н. 1,18) + вода до 1 л.

Прибавленіе къ фильтрату отъ I сулемового соединенія соляной кислоты вызвало выпаденіе кристаллическаго осадка—II сулемовый осадокъ, вѣсомъ 1,250 г. ³⁵⁾.

Фильтратъ отъ II-го сулемового осадка былъ разложенъ сероводородомъ, нейтрализованъ содой и сгущенъ. При выпариваніи реакція перешла въ щелочную, устраненную прибавленіемъ соляной кислоты до слабоблиской реакціи на лакмусъ. Сухой остатокъ былъ извлеченъ горячимъ спиртомъ (не растворился минеральными соли), и полученная вытяжка осаждена спиртовымъ растворомъ сулемы—III сулемовый осадокъ, вѣсомъ 2,50 г. Изъ иодисмутового осадка получено всего 23,75 г. сулемового соединенія.

Иодисмутовый фильтратъ.

Онъ былъ разложенъ обычнымъ путемъ, жидкость выпарена досуха, и остатокъ извлеченъ горячимъ спиртомъ. Не растворились минеральныя соли. Спиртовая вытяжка была осаждена спиртовымъ растворомъ сулемы—IV сулемовый осадокъ, вѣсомъ 1,51 г.

Фильтратъ отъ IV сулемового осадка не осаждался соляной кислотой; онъ былъ разложенъ сероводородомъ, нейтрализованъ содой, выпаренъ досуха, извлеченъ спиртомъ и вновь осажденъ спиртовымъ растворомъ сулемы—V сулемовый осадокъ, вѣсившій 0,66 г. Всего, следовательно, изъ иодисмутового фильтрата изолпровано 2,17 г. сулемового соединенія.

Изъ общаго количества (2,17+23,75) 25,92 г. сулемового соединенія отъ реактива Краут'a не осыло 2,17 г., т. е. 8,4%. Однако и сулема не осадилъ всего количества холна за разъ: въ иодисмутовомъ осадкѣ сразу осыло 20 г. изъ 23,75 г., т. е. 15,79% не осыло; а въ иодисмутовомъ фильтратѣ изъ 2,17 г. не осыло въ первый разъ 0,66 г., т. е. 30%. Это вполнѣ согласуется съ указаніемъ В. С. Гудевича, который говоритъ, что для полнаго осажденія холна сулемой требуется значительный избытокъ этого реактива ³⁶⁾.

³⁵⁾ Спиртовый растворъ сулемы не даетъ осадка ни отъ прибавленія одной соляной кислоты, ни отъ соляной кислоты + эфиръ: I сулемовый осадокъ промывался спиртомъ и эфиромъ.

³⁶⁾ Гудевичъ, О холмихъ и нейрритѣ, стр. 50.

Всего из третьей порции печени изолировано 25,92 г. сулемового соединения холлина; это количество соответствует 1,779 г. свободного основания, а по отношению к навеске печени (11 Kg.)—0,016%; во второй порции печени было 0,072% холлина. Если допустить, что весь азот фосфорновольфрамового осадка, не осаждающийся сфреноксильми серебром с баритом в первой порции, приходится на холинг, то содержание холлина в печени оказалось бы равным 0,072%. Принимая однако во внимание, что из 0,0067 г. азота 0,0024 г. азота падает на мочевины (см. стр. 34), получим для холлина 0,0043 г. азота, что соответствует 0,037% холлина. Полученные три величины % содержания холлина в 3 порциях печени относятся между собою приблизительно как 4,5 : 2 : 1. В объяснение такой значительной разницы можно привести следующие соображения: прежде всего нужно сослаться на различие в методах обработки — 1) при удлении колоновок каolinoм из 3-й порции печени, могь удалиться также и лецитинг, 2) на осаждение 3-й порции печени потрачено значительно меньше фосфорновольфрамовой кислоты, 3) состав реактива Kraut'a был иной (с йодистым натромь), 4) без сомнiя, играет роль и продолжительность извлечения, так как условия были не вполне одинаковы, хотя бы в томъ отношенiи, что экстракт изъ 2-й порции былъ полученъ въ одинъ разъ, а изъ 3-й—въ два приема (не говоря уже о продолжительности нагревания съ водою); 5) неодинаковое содержание желчи въ веществъ печени (въ желчи также содержится холинг); 6) въ работъ Скворцова²⁷⁾ изъ жидкости съ однимъ и тѣмъ же содержаниемъ азота одинъ разъ оказалось вдвое болѣе азота въ сулемовомъ осадкѣ, чѣмъ въ другой (при чемъ въ этомъ второмъ случаѣ сфреноксильми серебромъ съ баритомъ не осажилось даже въ два раза болѣе азота, чѣмъ въ первомъ).

Исследование сулемовых осадков.

Всѣ пять сулемовых осадковъ, полученныхъ изъ фракцiй подвисмутаго осадка и фильтрата, были соединены вмѣстѣ и перекристаллизованы изъ горячей воды. Безъ сгущенiя выпало сулемо-

²⁷⁾ Скворцовъ, дисс., стр. 82.

вое соединенiе А, вѣсомъ 12,9 г. съ температурой плавленiя 247—249°. При сгущенiи маточнаго раствора выдѣлилось еще сулемовое соединенiе В, вѣсомъ 4,9 г., которое плавилось при 249—251°.

Фильтратъ отъ сулемоваго соединенiя В былъ разложенъ сфриводородомъ, нейтрализованъ содою и сгущенъ. При выпариванii появилась щелочная реакцiя; нѣсколько капель соляной кислоты перевели ее въ слабосирую реакцiю на лакмусъ. Растворъ можно было выпарить только до сиропа, который далѣе не высыхалъ. Сиропъ многократно и повторно напускался горячимъ спиртомъ, и спиртовые вытяжки сгущались; сначала въ спиртъ переходили минеральныя соли, не растворившияся по испаренiю спирта въ новой порцiи крѣпшаго алкоголя, а поь концѣ сиропъ нацѣпо сталъ растворяться въ спиртѣ. Когда это было достигнуто, сиропъ былъ разбавленъ нѣсколькими каплями воды и подвергнутъ дробному осажденiю воднымъ растворомъ (1:4) хлорнаго золота—I золотой осадокъ и фильтратъ. I золотой осадокъ, вѣсншiй 0,71 г., послѣ перекристаллизацiи изъ горячей воды далъ только 0,12 г., въ водѣ онъ трудно растворился (большая часть соеьсмъ не растворилась), и то, что растворилось, при микроскопическомъ изслѣдованii оказалось совершенно аморфнымъ.

Къ фильтрату отъ I золотого осадка было добавлено нѣкоторое количество хлорнаго золота; получился II золотой осадокъ, вѣсомъ 0,64 г. Послѣ перекристаллизацiи изъ горячей воды (растворилось все безъ остатка) получился II золотой осадокъ а, вѣсомъ 0,35 г., а изъ маточнаго раствора отъ а—II золотой осадокъ б, вѣсншiй 0,22 г.

Въ фильтратѣ отъ второго золотого осадка прибавленiемъ новаго количества хлорнаго золота вызванъ III золотой осадокъ, въ количествѣ 1,42 г. При перекристаллизацiи его получили III золотой осадокъ а—0,95 г. и III золотой осадокъ б—0,32 г.

Такимъ же путемъ изъ фильтрата отъ третьяго золотого осадка полученъ IV золотой осадокъ—1,06 г., давший при перекристаллизацiи IV золотой осадокъ а вѣсомъ 0,62 г. и IV золотой осадокъ б—0,32 г.

Дальнѣйшее добавленiе хлорнаго золота къ фильтрату отъ четвертаго золотого осадка новаго осадка не вызвало. При сгущенiи этого фильтрата выпалъ кристаллическiй V золотой осадокъ.

а—вѣсомъ 0,38 г., потомъ, V золотой осадокъ б—0,17 г., маточный растворъ отъ этого послѣдняго выдѣляя V золотой осадокъ с—вѣсившій 0,51 г.

Всѣ эти фракціи золотыхъ соединений при изслѣдованіи въ поляризаціонномъ микроскопѣ³⁹⁾ оказались состоящими изъ совершенно однородныхъ кристалловъ, не содержащими никакихъ постороннихъ примѣсей, по свойствамъ своимъ вполнѣ совпадающими съ кристаллографическими свойствами хлороаурата холіна $C_6H_{11}NOCl_4 \cdot AuCl_3$ ³⁹⁾. Наблюдалось весьма характерное для хлороаурата холіна явленіе: вѣдливосте того, что оптическая ось въ извѣстномъ положеніи образуетъ лишь весьма небольшой уголъ съ нормалію, при перекрещенныхъ николевыхъ призмахъ не получается полного затемненія ни для какаго положенія кристалла⁴⁰⁾. Фракція I золотого осадка оказалась аморфной, что нерѣдко наблюдается при осажденіи хлорнымъ золотомъ по добавленіи первой порціи этого осадителя. Такимъ образомъ, дробное осажденіе хлорнымъ золотомъ показало, что въ сулемовыхъ осадкахъ изъ фракціи фосфорновольфрамата, неосаждающейся азотнокислымъ серебромъ съ баритомъ, не содержится другихъ основаній, кромѣ холіна. Опрежденіе температуры плавленія, хотя она и не отличается постоянствомъ для хлороаурата холіна⁴¹⁾, все-таки до извѣстной степени суживаетъ подтвержденіемъ того, что данная золотыя соединенія являются хлороауратами холіна: фракціи II а, II б и III а плавятся при 250°, III б—252°, IV а, б, V а при 251°, V б—242°. Общій вѣсъ золотыхъ осадковъ до перекристаллизаціи—4,885 г., послѣ перекристаллизаціи 3,960 г.

³⁹⁾ См. прим. в. 13 на стр. 48.

³⁹⁾ Гулевичъ, Кристаллограф. исслѣд., стр. 7.

⁴⁰⁾ Гулевичъ, *ibidem*, стр. 8.

⁴¹⁾ Гулевичъ, *ibidem*, стр. 13. ⁴²⁾ изъ хлороаурата 244—264°.

ГЛАВА VI.

Изслѣдованіе четвертой порціи печеночнаго экстракта при помочи осажденія сѣрникой омысю ртути.

Въ предыдущихъ главахъ было показано, что по общему методу карнозина въ печени доказать не удалось. Чтобы окончательно рѣшить вопросъ о присутствіи или отсутствіи этого соединенія въ печени, методъ изоприванія его былъ нѣсколько видоизмѣненъ, соответственно новѣйшимъ еще неопубликованнымъ наблюденіямъ проф. Гулевича. Согласно любезному устному сообщенію В. С. Гулевича, его опыты съ чистымъ карнозиномъ показали, что свободное основаніе даже при минимальномъ содержаніи приблизительно 1 ч. карнозина на 15½ тысячъ частей воды—осаждается изъ своихъ растворовъ лучше всего сѣрникой омысю ртути, азотнокислой омысю ртути и фосфорновольфрамовой кислотой. Однако полнотѣ осажденія карнозина этимъ послѣднимъ реактивомъ вредитъ присутствіе уксуснокислыхъ солей. Растворы солей средняго и основнаго уксуснокислаго свинца не осаждаютъ карнозина вовсе. Таниномъ омы отчасти осаждаются: отсюда становится понятной рѣзкая разница въ количествѣ карнозина, выдѣляемаго по способу Kutscher'a—3 г. изъ 450 г. экстракта (съ примѣненіемъ осажденія экстракта таниномъ для удаленія разныхъ примѣсей), и по способу Гулевича (17 г. изъ 500 г. экстракта)¹⁾. Такимъ образомъ, по методу Гулевича изопривано карнозина значительно больше, чѣмъ это удалось Kutscher'у; значитъ, для избѣжанія потерь карнозина не слѣдуетъ пользоваться методомъ, гдѣ примѣняется предварительное осажденіе таниномъ.

¹⁾ Крайбергъ *ibidem*, стр. 114 стр.

Сообразно с этими данными о свойствах карнозина был испробован следующая метод для отсасывания его из экстракта печени. По обычному способу, уже неоднократно описанному, был приготовлен водный экстракт из 21,46 Кг. печеночной ткани быка в количестве около 80 л. Экстракт этот был сгущен до $\frac{1}{20}$ своего объема без добавления уксусной кислоты, профильтрован и осажден 20% раствором среднего уксуснокислого свинца ³⁾.

Предшествующие опыты показали, что одним из существенных препятствий к выделению чистых продуктов из печеночного экстракта является значительная примесь углеводов во всех стадиях обработки. Известно, что углеводы (виноградный сахар в частности) вполне осаждаются из своих растворов основным уксуснокислым свинцом с аммиаком ⁴⁾. Мне не выгодно было вводить аммиачные соли (они осаждаются фосфорновольфрамовой кислотой и ртутными реактивами). Предварительными опытами над растворами чистого виноградного сахара я убедился, что соединение это осаждается также основным уксуснокислым свинцом с баритом ⁵⁾; один основной уксуснокислый свинец без добавления барита не вполне осаждаёт виноградный сахар. С другой стороны, как уже упомянуто, опыты проф. Гудевича показали, что карнозин не осаждается основным уксуснокислым свинцом. На этом основании фильтрат от осадка, выдвигавшегося по добавлению среднего уксуснокислого свинца, для удаления главным образом большей части углеводов и других примесей был осажден смесью основного уксуснокислого свинца с едким баритом. Реактив этот был приготовлен следующим образом: к теплomu 20% раствору среднего уксуснокислого свинца прибавлялся концентрированный горячий раствор едкого барита до тех пор, пока в пробѣ смѣси, насыщенная на холоду, баритовая вода не начала вызывать осадок, не растворявшийся при взбалтывании.

³⁾ В одной из проб осадок очень медленно отсасывался; послѣ добавления кислоты и послѣ сильного взбалтывания фильтрование пошло гораздо быстрее, и фильтрат получился чисте.

⁴⁾ Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden II Bd. S. 56 1910.

⁵⁾ В литературе я не встрѣтил указаний, что кто-либо пробовал осаждаъ виноградный сахар основным уксуснокислым свинцом с баритом.

ваній ⁶⁾. Реактив получается мутноватый, — безъ сомнѣнія отъ примѣси углекислыхъ солей бария и свинца. Любопытно отмѣтить, что отфильтрованная проба осаждаемаго свинцоваго фильтрата перестала мутиться при добавленіи этого реактива какъ разъ въ тотъ моментъ, когда жидкость надъ образовавшимся уже осадкомъ стала быстро отставаться. Следовательно, быстрое осѣданіе осадка и отставаніе прозрачной жидкости надъ нимъ можетъ служить столь же вѣрнымъ признакомъ полноты осажденія, какъ и непосредственная проба осажденія части отфильтрованной жидкости добавленіемъ новаго количества реактива. Такимъ образомъ, былъ полученъ свинцовобаритовый осадокъ и свинцовобаритовый фильтратъ. Осадокъ этотъ былъ многократно промытъ; когда промышленная вода стала проходить мутными, то промываніе было прекращено ⁷⁾.

Свинцовобаритовый фильтратъ.

Фильтратъ отъ свинцовобаритоваго осадка вмѣстѣ съ промывными водами для освобожденія отъ избытка свинца и барита обрабатывался едрой кислотой, пока она избытка муть. Въ этомъ случаѣ точно также быстрое отставаніе жидкости надъ осадкомъ служить указаніемъ полноты осажденія. Фильтрованіемъ, даже многократнымъ, не удалось получить прозрачной жидкости; полезнымъ оказалось взбалтываніе съ казлинномъ, который обладаетъ способностью механически увлечь также мелкіе осадки едрнокислыхъ солей свинца и барита. Когда пересталъ получаться осадокъ отъ едрной кислоты, реакція жидкости на лакмусъ была сильно кислая, но бумажка конго не синѣла. Одну порцію свинцовобаритоваго фильтрата удалось отфильтровать ничто отъ едрнокислыхъ солей бария и свинца. Другая же порція оказалась мутной, несмотря на многократное фильтрованіе; за ночь въ ней отстоялся небольшой осадокъ, съ котораго прозрачная жидкость была осторожно слита. Обѣ порціи былъ насыщены едрводородомъ. На слѣдующій день

⁶⁾ Вѣ этотъ моментъ были съдѣланы приблизительно равные объемы растворовъ едр. уксуснокислаго свинца и барита.

⁷⁾ Подъ конецъ промыванія свинцовыхъ осадковъ часто прозрачный дотолѣ фильтратъ становится мутнымъ. Это можетъ служить указаніемъ, что осадокъ уже достаточно промытъ.

сфродородь был удален кипячением, потом, при ступении был слышен сильный запах уксусной кислоты. Когда выпариваемая жидкость приняла консистенцию не очень жидкого сиропа, объем ее равнялся приблизительно 1 л. Она была разделена на две равные части; кь одной прибавлялась сѣрная кислота до слабо замѣтной реакціи на конго. Затѣмъ, обѣ половины были тщательно смѣшаны и вновь раздѣлены пополамъ. Опять кь одной половинѣ добавлялась сѣрная кислота подь контролемъ бумажки конго. Когда вновь были смѣшаны обѣ половины, то реакція на конго исчезла; значитъ, теперь болѣе $\frac{3}{4}$ уксуснокислыхъ солей было разложено, и въ жидкости еще не было свободной сѣрной кислоты. Для удаленія освобожденной такимъ образомъ значительной части уксусной кислоты, экстрактъ малыми порціями выпаривался подь уменьшеннымъ давлениемъ, пока что нибудь еще отгонялось. Сначала жидкость сильно пѣшилась, такъ что казалось невозможнымъ отгонять ее въ вакуумъ, но потомъ при слабомъ подогреваніи, попеременною и частомъ открываніи и закрываніи крана насоса, удалось удалить эту пѣну, и тогда выпариваніе пошло ровно, спокойно и быстро. Подь конецъ выпариванія баня нагревалась почти до кипѣнія. Когда и при этомъ условіи ничего не отгонялось, то выпариваніе прекращалось, а эта порція смѣшалась новой.

Первый ртутный осадокъ.

Свинцовобаритовый фильтратъ, по освобожденіи оть избытка уксусной кислоты, вмѣсто осажденія фосфорновольфрамовой кислотой былъ осажденъ воднымъ растворомъ сѣрникоислой окиси ртути. Малыми порціями соль эта растиралась въ ступкѣ съ небольшимъ количествомъ воды, полученная жидкость отфильтровывалась и принималась, какъ реактивъ, а нерастворившійся остатокъ вновь такимъ же образомъ обрабатывался водой. Воду можно было мѣнять десять разъ надь одной и той же порціей соли (фильтратъ продолжать давать реакцію на ртуть), но уже послѣ пятого растиранія съ водой въ растворъ переходил почти слѣды ртути. Для полного осажденія потребовалось $\frac{3}{4}$ объема такого раствора сѣрникоислой окиси ртути по отношенію кь объему осаждаемой жидкости. Полученный описаннымъ путемъ небольшой сравнительно 1-й ртутный осадокъ былъ отосанъ промыть водой, растереть въ ступкѣ и раз-

ложить сфродородомъ. Сѣрная ртуть не отстаивалась и не отфильтровывалась. Поэтому кь темноокрашенной, совершенно непрозрачной жидкости съ взвѣшеннымъ въ ней осадкомъ сѣрнистой ртути былъ прилитъ горячій насыщенный растворъ баритовой воды до нейтральной реакціи. Послѣ этого жидкость была прокипячена, профильтрована, ступчена, вновь профильтрована, и осаждена 20% растворомъ янтриса—осадокъ получился объемистый. Начиная съ этого момента, продукты 1 ртутного осадка были подвергнуты точно такой же обработкѣ, какъа прихжбится для раздѣленія оснований фосфорновольфрамата по методу Гудевича.

Серебряный осадокъ.

Послѣ разложенія сфродородомъ фильтратъ оть сѣрнистаго серебра былъ выпаренъ досуха. При извлеченіи водой сухого остатка оказалась кислая реакція (не на конго)—указаніе на присутствіе какой-то летучей органической кислоты, осаждаемой азотнокислымъ серебромъ. Жидкость была подкислена сѣрной кислотой для полного извлеченія пуриновъ, отфильтрована оть остатковъ сѣрнистаго серебра и осаждена амміачнымъ растворомъ янтриса—амміачносеребряный осадокъ и фильтратъ.

Амміачносеребряный осадокъ былъ разложенъ соляной кислотой, которая прибавлялась до появленія реакціи на конго при умеренномъ нагреваніи на водяной банѣ; затѣмъ, было добавлено еще столько же соляной кислоты, сколько ее потребовалось для разложенія (всего 50—60 капель HCl уд. в. 1,19). При наступленіи полного разложенія осадокъ хлористаго серебра сталъ быстро осѣдать на дно. Фильтратъ оть хлористаго серебра былъ прокипяченъ съ животнымъ углемъ, причемъ реакція на конго исчезла, жидкость значительно обезцвѣтилась и была выпарена до суха. Сухой остатокъ былъ извлеченъ малымъ количествомъ воды; эта выжатка давала осадокъ оть амміачнаго раствора азотнокислаго серебра, значитъ, заключала еще нѣкоторую примѣсь пуриновыхъ оснований, а нерастворившася въ этомъ маломъ количествѣ воды часть остатка, освобожденнаго, такимъ образомъ, оть примѣси амміачныхъ солей, была отфильтрована, промыта, высушена и взвѣшена—1,075 г. По отношенію кь вѣсу взятой печеночной ткани это составляетъ 0,005%. Ксантинная и Weidel

евская проба положительны. В этой фракции, следовательно, содержится пуриновые основания; значит, они осаждаются сѣрникой окисью ртути при кислой реакции среды.

Аммиачносеребряный фильтрат выпаривался до удаления избытка свободного аммиака; затѣм, для разложения аммиачныхъ солей выпаривание было продолжено съ добавлением окиси магнія. Къ сухому остатку нѣсколько разъ добавлялась вода, пока влажная лакмусовая бумажка не перестала сибѣть въ жидкости. Къ жидкости была прибавлена баритовая вода, гидратъ окиси магнія отфильтрованъ, жидкость была освобождена отъ избытка свободного барита углекислотой, профильтрована и стужена, подкислена сѣрной кислотой, отфильтрована отъ осадка сѣрникокслага барита и осаждена концентрированнымъ растворомъ фосфорновольфрамовой кислоты. Фосфорновольфраматъ былъ разложенъ обычнымъ способомъ и полученная жидкость, слабо щелочной реакціи, дала ясно положительную реакцію на креатининъ (Jaffé, Weyl'a и Salkowski'aro).

Такимъ образомъ, во фракции серебраго осадка изъ I ртутнаго осадка оказались пуриновые основания и креатининъ, которые удалось раздѣлить при помощи осажденія аммиачнымъ растворомъ липсиа; при этомъ первый переходитъ въ осадокъ, а креатининъ остается въ растврѣ. Раздѣленіе пуриновыхъ оснований одно отъ другого не предпринималось, во-первыхъ, потому, что общее количество ихъ было весьма незначительно, во-вторыхъ, потому, что не было никакой гарантіи, что здѣсь находилось всё количество пуриновъ, бывшее въ экстрактѣ⁷⁾, во-третьихъ, потому, что такое раздѣленіе было уже произведено раньше (глава V, стр. 57 и слѣд.).

Первый серебрянобаритовый осадокъ.

По общему способу былъ полученъ I серебрянобаритовый осадокъ, весьма незначительный по объему. По разложеніи сѣрководородомъ фильтратъ отъ сѣрнистаго серебра былъ настолько густо окрашенъ, что пришлось отказаться отъ попытки опредѣлить способность вращать плоскость поляризаціи съ цѣлью получить указаніе на присутствіе или отсутствіе оптически дѣятельнаго карнозина

⁷⁾ Весьма возможно, что сѣрникой окисью ртути осаждаются пуриновыя основания не wholly.

Жидкость показывала кислую реакцію на лакмусъ, но не на конго. Эфиръ ничего не извлекалъ изъ этой жидкости. Реакція на сѣрную кислоту и баритъ—отрицательны. Вся жидкость была осаждена алкоголемъ. Осадокъ этотъ былъ отфильтрованъ и многократно извлеченъ алкоголемъ.

Фракція, нерастворимая въ спирту.

То, что не перешло въ спиртовую вытяжку, было растворено въ водѣ; водный растворъ показывалъ кислую реакцію на лакмусъ и осаждался какъ основнымъ, такъ и среднимъ уксуснокислымъ свинцомъ.

Такъ какъ опыты съ чистымъ карнозиномъ показали, что онъ не выпадаетъ изъ своихъ растворовъ при добавленіи среднего или основного уксуснокислаго свинца, то для освобожденія отъ постороннихъ примѣсей водный растворъ фракціи первого серебрянобаритоваго осадка, не растворившейся въ спирту, былъ осажденъ основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ.

Свинцовый осадокъ по разложеніи сѣрководородомъ показывалъ кислую реакцію. Была сдѣлана попытка выкристаллизовать эту кислоту изъ разведеннаго спирта. Къ стуженой жидкости было прибавлено столько алкоголя, что появилась нечезающая при разбавиваніи муть; водоокопальная жидкость нагрѣвалась на водяной банѣ до исчезновенія этой муты и была оставлена въ холодномъ мѣстѣ для кристаллизаціи. Въ теченіе трехъ недѣль выпалъ хлопчатый, не кристаллическій осадокъ. Когда попытка выкристаллизовать кислоту не увѣнчалась успѣхомъ, мы попытались отдѣлить основанія осажженіемъ фосфорновольфрамовой кислотой. Для этого жидкость была выпарена досуха, сухой остатокъ извлеченъ водно, и къ этому раствору добавлена фосфорновольфрамовая кислота. Фосфорновольфраматъ былъ разложенъ обычнымъ способомъ, и сильно стуженная жидкость, полученная по разложеніи фосфорновольфрамата, показывала лишь слабо-щелочную реакцію; по выпариваніи досуха—лишь слѣды сухого остатка. Реакція на креатининъ отрицательна⁸⁾.

⁸⁾ Такъ и должно быть, потому что креатининъ не осаждается основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ.

Выдѣлить это основание не было никакой возможности по недостатку материала.

Свинцовый фильтратъ былъ также разложенъ сѣроводородомъ и стущень—рѣзкой запахъ уксусной кислоты. Для выдѣленія оснований изъ этой фракціи было примѣнено тоже осаждение фосфоровольфрамовой кислотой съ предварительнымъ подкисленіемъ сѣрной. Добавленіе сѣрной кислоты вызвало появленіе ничтожнаго бѣлаго осадка, состоявшаго сплошь изъ прекрасо образованных игольчатыхъ кристалловъ. Фильтратъ отъ этихъ кристалловъ былъ осажденъ рѣзкой фосфоровольфрамовой кислотой. По разложеніи этого фосфоровольфрамата слабощелочная реакція жидкости уже свидѣтельствовала объ отсутствіи карбоната. Дѣйствительно, изъ стущеннаго сирова не удалось выдѣлить кристалловъ ни свободнаго, ни труднѣ растворимаго азотнокислаго карбоната, а реакціи на к р е а т и н и н ѣ (Jaffé, Weyl и Salkowski'го) оказались положительными.

Фракція I-го серебрянобаритоваго осадка, растворившаяся въ спирту, была изслѣдована на креатининъ съ положительнымъ результатомъ.

Слѣдовательно, часть креатинина въ I-мъ серебрянобаритовомъ осадкѣ была въ видѣ какого то соединенія, быть можетъ, соли, нерастворимой въ спирту; лишь по выдѣленіи его въ свободномъ видѣ (разложеніемъ фосфоровольфрамата) удалось открыть эту часть креатинина; другая же часть оказалась свободной или въ видѣ соединенія, растворимаго въ спирту и потому была обнаружена непосредственно въ спиртовой вытяжкѣ этой фракціи.

II- серебрянобаритовый осадокъ.

Фильтратъ отъ I-го серебрянобаритоваго осадка не изменилъ даже цвѣта при пропусканіи тока сѣроводорода—значитъ, не было въ немъ сколько нибудь значительнаго количества органическихъ оснований, способныхъ удерживать серебро въ растворѣ: все серебро осѣло при прибавленіи бѣлаго барита. Сѣроводородъ былъ отогнанъ изъ жидкости, и она вышарена досуха съ жженой магнезійей. Остатокъ извлеченъ водой, избытокъ магнезійи отфильтровать, фильтратъ нейтрализованъ и насыщенъ азотнокислымъ серебромъ до появленія бураго осадка съ каплей баритовой воды. Осадокъ, вышарившій при нейтральной реакціи, отфильтрованъ. Прибавленіемъ

баритовой воды къ фильтрату отъ него получаютъ II серебрянобаритовый осадокъ. По разложеніи его сѣроводородомъ, осадокъ сѣрнистаго серебра тщательно промываютъ. Фильтратъ съ промывными жидкостями былъ насыщенъ угольнымъ ангидридомъ, прокипяченъ и стущень. Такъ какъ въ немъ оказалось много магнезійныхъ солей, онѣ были удалены баритомъ, а фильтратъ отъ гидрата окиси магнезійи насыщенъ углекислотой. Осторожнымъ добавленіемъ сѣрной кислоты былъ удаленъ баритъ; жидкость показывала сильно кислую реакцію, но не на конго. Фильтратъ отъ сѣрнокислаго барита былъ сильно стущень и обработанъ такъ же, какъ соответствующая часть I сер. барит. осадка (стр. 85. Свинцовый осадокъ). Фильтратъ, полученный при разложеніи фосфоровольфрамата, показывалъ щелочную реакцію и далъ ничтожный осадокъ при добавленіи никриновой кислоты. Никратъ этотъ былъ перекристаллизованъ изъ горячей воды—получилось 0,03 г. съ температурой плавленія около 200°. При 192° вещество начинало темнѣть, спеклось при 200—201°, а сейчасъ же выше этой температуръ происходило разложеніе вещества съ выдѣленіемъ газовъ, но плавленія въ жидкость наблюдать не удавалось. По температурѣ разложенія это никратъ метилгуанидина.

Юдвисмутовый осадокъ и фильтратъ.

II-й серебрянобаритовый фильтратъ по удаленіи избытка барита и стущенія далъ ничтожный осадокъ съ реактивомъ Kraut'a *). Послѣ обычной обработки для удаленія іода, висмута и свинца жидкость не показывала щелочной реакціи. Спиртовая вытяжка ничтожнаго сухого остатка совершенно не мутилась отъ спиртоваго раствора суклемы—значитъ, не содержала ни каринтина, ни холмта.

Аналогичной обработкѣ былъ подвергнутъ юдвисмутовый фильтратъ съ такими же отрицательными результатами.

Второй ртутный осадокъ.

Фильтратъ отъ I-го ртутнаго осадка показывалъ кислую реакцію на конго; прибавленіемъ бѣлаго натра до исчезновенія реакціи

*) Приготовленнымъ съ іодистымъ натріемъ, вѣсто іодистаго кали.

на свободную минеральную кислоту вызвано появление незначительного по объему второго ртутного осадка. II-й ртутный осадок был подвергнут точно такой же обработке, как и I-й ртутный осадок. Все фракции этого осадка были гораздо менее объемисты и слабее окрашены, чем соответствующая фракция I-го ртутного осадка. В серебряном осадке каантиновая и Weidel'евская пробы оказались положительными, но тонь окраски была несколько затемнен, вероятно, вследствие примесей. Количество сухого остатка пуриновых оснований было крайне незначительно. Креатинина в этой фракции не оказалось.

При извлечении спиртом продуктов I-го серебрянобаритового осадка, креатинин не перешел в спиртовую вытяжку, а фракция, нерастворимая в спирту, дала положительные реакции на креатинин, хотя и не резко выраженные. Карнозина здесь также не оказалось.

Продукты II-го серебрянобаритового осадка заключали следы сухого остатка и не показывали щелочной реакции.

II-й серебрянобаритовый фильтрат, сильно сгущенный, не обнаруживал и следов помутнения от реактива Крауца при смешении пробных капель. Жидкость была выпарена досуха, и сухой остаток извлечен спиртом; спиртовая вытяжка не была окрашена, не мутилась от добавления спиртового раствора двухлористой ртути. Реакции на креатинин отрицательны.

Во всем фракциям экстракта, обработанного по этому методу, была применена, повидимому, какая та кислота, осаждаемая сьрнокислой окисью ртути. Чтобы иметь возможно большее количество материала для изолирования этой кислоты, все фракции фосфоровольфрамовых фильтратов из I ртутного осадка (I серебрянобаритовый осадок подфр. свинцового осадка и свинцового фильтрата и II серебрянобаритовый осадок) и из II ртутного осадка (фр. I серебрянобаритового осадка) были соединены вместе и разложены баритом; по выпаривании досуха раствора, насыщенного угольным ангидридом, осталось столь малое количество сухого вещества, что нельзя было думать об его исследовании.

Ртутный фильтрат.

При добавлении к фильтрату от II-го ртутного осадка фдкого натра и соды нового осадка больше не выпадало.

Таким образом, метод осаждения сьрнокислой окисью ртути также не дал указаний на присутствие карнозина в печени Имбы в виду применения этого метода к исследованию экстрактивных веществ печени, а, между прочим, высчитал отношение растворов мочевины к осаждению сьрнокислой окисью ртути и нашел, что водные растворы мочевины при содержании 0,25% ее еще осаждаются сьрнокислой ртутью, а в 0,2% уже не осаждаются. Значит, в ртутном осадке возможна некоторая примесь мочевины, но попыток к изолированию этого соединения из осадка, полученного от прибавления сьрнокислой окиси ртути к экстракту печени, не было сделано, так как мочевина неоднократно была найдена в печени. Мои опыты показали также, что пуриновые основания и креатинин, а отчасти и метилгуанидин осаждаются сьрнокислой окисью ртути в присутствии свободной минеральной кислоты (I ртутный осадок), хотя и не вносят (некоторая часть этих соединений, исключая метилгуанидина, доказана во II-м ртутном осадке). Холлин же, как и я убедился, не осаждается сьрнокислой окисью ртути.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Резюмирую вкратце содержание моей работы. Настоящее исследование было предпринято с целью доказать присутствие или отсутствие карнозина, метилгуанидина и карнитина в печени. Мне удалось доказать, что органических оснований в экстракте печени гораздо меньше, чем в экстракте из мышечной ткани (быка, теленка и блягу). Случай по отдельным стадиям обработки экстрактов по методу Гудевича, мы должны отметить сначала, что в серебряном осадке оказались четыре обычных нуклеиновых основания: аденин, гуанин, гипоксантин и ксантин. При этом надо заметить, что присутствие нуклеиновых оснований в экстракте негидролизованной печени допускалось а priori, но никак не было доказано экспериментально (по крайней мере, относительно гуанина и аденина). Старые исследователи (в 50-х и начале 60-х годов прошлого столетия) находили в печени ксантин и «ксантиноподобная тела», но в то время соединения эти были еще настолько мало изучены, что их легко сфигуровали (стр. 17). В последнее время, после фундаментальной работы Kossel'я по этому вопросу, все исследователи определяли в органах общее количество нуклеиновых оснований, как преобразованных, так и отщепляемых при гидролизе с серной кислотой (или баритом: Vignan). Данных относительно свободных нуклеиновых оснований экстракта печени и не встретишь в литературѣ. Метилированных пуринов не оказалось в этой фракции печеночного экстракта. В серебряном осадке выпадает также креатинин, но его легко отделить от пуриновых оснований, потому что креатинин не осаждается аммиачным раствором лимаса в присутствии достаточного избытка аммиака.

Во фракции I-го серебрянобаритового осадка удалось доказать лишь присутствие креатинина. Основания с алахом диамин не пришлось выделять, так как его золотая соль разложилась при попытке перекристаллизовать ее из горячей воды. Кроме того, в этой фракции содержится еще какое-то основание, нерастворимое в спирте, осаждаемое ртутными солями (хлористая, сернистая и азотнокислая окись ртути). Но и оно в чистом виде не изолиро-

вано в виду крайней ничтожности его количества. Карнозина здесь доказать не удалось.

Во фракции II-го серебрянобаритового осадка мною найдены метилгуанидин впервые в свищей печени. Здесь также выпала часть креатинина.

Во фракции фосфоровольфрамата, неосаждающейся азотнокислым серебром с баритом, мною открыты холин, также впервые в экстракте негидролизованной печени. Кроме холина, других оснований в этой фракции не найдено. Сомнительно даже, чтобы они там находились, если руководствоваться данными количественного распределения азота и результатами дробного осаждения хлорным золотом.

Относительно креатинина надо добавить, что, хотя он и был раньше найден в экстракте печени, но это не было, так сказать, подчеркнуто, не было отмечено ни в одном руководствѣ и указателѣ химической литературы, было, повидимому, даже забыто и установлено мною как бы вновь.

Таким образом, из числа тринадцати азотистых экстрактивных веществ печени мною было подтверждено присутствие пяти (нуклеиновых оснований и мочевины, остальных восьми исследование совсем не касалось) и сверх того доказано еще нахождение трех новых (для печени) азотсодержащих соединений. До моей работы среди экстрактивных веществ печени числились четыре (нуклеиновых) основания, теперь к ним можно присоединить еще три: холин, метилгуанидин и креатинин.

На 1000 г. свищей печени приходится:

| | I. | II. | III ^(*) . |
|-------------------------|---------------|----------|----------------------|
| Мочевина | 0,28 g. | — | — |
| Холин | 0,380 > | 0,720 g. | 0,162 g. |
| Ксантин | 0,011 > | 0,07 > | 0,006 > |
| Гипоксантин | 0,13 > | 0,08 > | 0,07 > |
| Аденин | 0,008 > | — | 0,004 > |
| Гуанин | присутствует. | | |
| Креатинин | присутствует. | | |
| Метилгуанидин | 0,008 g. | 0,005 g. | 0,002 g. |

(*) В столбцѣ I даны веса и вычислены по 3-й главѣ (количественное распределение азота), во II-мъ изъ 4-й главы (2-я порция печени), въ III-мъ изъ 5-й главы (3-я порция).

Послѣ лецитина и іекорина (см. таблицу на стр. 22) холину принадлежатъ первое мѣсто среди экстрактивныхъ веществъ печени. Если нуклеиновыя основанія и мочевины относятся къ числу экстрактивныхъ веществъ печени, то иѣтъ оснований не причислять къ нимъ и холинъ ¹¹⁾ и ни въ какомъ случаѣ нельзя объяснить присутствіе его оставшейся кровью ¹²⁾.

Приведу въ заключеніе таблицу, гдѣ указано, въ видѣ какихъ соединений и въ какомъ количествѣ выдѣлены мною основанія изъ печеночнаго экстракта:

| | II порція. | III порція. | IV порція. |
|---|------------|-------------|------------|
| Судеовое соединеніе холина | 150 g. | 25,92 g. | — |
| Хлороцлатинатъ | 0,85 > | — > | — |
| Хлороуратъ | — > | 4,885 > | — |
| Серебряное соединеніе ксантина | 3 > | — > | — |
| Ксантинъ свободный | — > | 0,19 > | — |
| Серебряное соединеніе гипоксантина | 3 > | — > | — |
| Гипоксантинитратъ | — > | 2,19 > | — |
| Гипоксантинъ свободный | — > | 0,52 > | — |
| Пикратъ аденина | — > | 0,31 > | — |
| Серебряныя соединенія пуриновъ (общее количество) | 6,73 > | 4,0 > | — |
| Пикратъ метилгуанидина | 0,35 > | 0,1 > | 0,03 g. |
| Свободные пурины (общее количество) | — > | — > | 1,075 > |

По отношенію же къ главной темѣ моего изслѣдованія и нашель, что въ печени не содержится ни карозина, ни каритина, этихъ характерныхъ для мышечной ткани экстрактивныхъ веществъ. Метилгуанидинъ мнѣ удалось найти въ печени, но въ видѣ крайне ничтожныхъ количествъ.

Заключивъ свои изслѣдованія объ экстрактивныхъ веществахъ печени, позволю себѣ отмѣтить главнѣйшіе результаты моей работы въ нижеслѣдующихъ пунктахъ:

¹¹⁾ Marino Zucchi не упоминаетъ количества холиннаго азота въ крови холена. Gazz. chim. italiana. 18, 199 (1888) cit. по Guvenau. О холинѣ и нейринѣ, стр. 223.
¹²⁾ Понимаю экстрактивные вещества такъ, какъ указано на стр. 11.

1) Количество азота оснований, осаждаемыхъ фосфорновольфрамовой кислотой при одинаковыхъ условіяхъ, въ двѣсти слѣшкомъ разъ меньше въ экстрактѣ печени сравнительно съ экстрактами изъ мышцъ теленка и быка.

2) Въ печеночномъ экстрактѣ азота оснований въ семьдесятъ разъ меньше, чѣмъ азота неосаждающагося ф.-в. кислотой, если сравнивать I-й фосфорновольфрамовый осадокъ со II-мъ фосфорновольфрамовымъ фильтратомъ, и въ три раза меньше, при сравненіи даже суммы I-го и II-го фосфорновольфрамовыхъ осадковъ со II-мъ фосфорновольфрамовымъ фильтратомъ.

3) Меньшее количество азота въ фосфорновольфрамовомъ осадкѣ печени зависитъ отъ меньшаго его содержанія въ обѣихъ серебрянобаритовыхъ осадкахъ сравнительно съ мясными экстрактами.

4) Количество азота, осаждаемаго серебряными солями при нейтральной реакціи, равно какъ и неосаждаемаго вовсе сѣрно-кислымъ серебромъ съ баритомъ, въ печени приблизительно такое же, какъ и въ мышцѣ.

5) Главное количество азота въ фосфорновольфрамовомъ осадкѣ печени приходится на долю пуриновыхъ оснований.

6) Общее количество преобразованныхъ нуклеиновыхъ оснований въ печени приближается къ 0,015%.

7) Оксипурины въ печеночномъ экстрактѣ преобладаютъ надъ аминопуринами.

8) Среди нуклеиновыхъ оснований печеночнаго экстракта первое мѣсто по количеству принадлежитъ гипоксантину, послѣднее—гуанину.

9) Метилированныхъ пуриновъ не содержится въ печени быка.

10) Нужно относиться съ большою осторожностью къ результатамъ ксантиновой и Weidel'евской пробъ на пурины, въ случаѣ не совсемъ чистыхъ препаратовъ (примѣси, неотражающіеся на элементарномъ анализѣ).

11) Методъ разложенія серебряныхъ соединеній пуриновъ нагрѣваніемъ съ соляной кислотой долженъ примѣняться съ большою осмотрительностью, такъ какъ при дѣйствіи горячей соляной кислоты гуанинъ переходитъ въ ксантинъ (E. Fischer).

12) Креатининъ осаждается сѣрнокислой окисью ртути.

13) Креатининъ оказывается примѣшаннымъ ко всѣмъ фракціямъ фосфоровольфрамата въ печени (за исключеніемъ послѣдней: азотистыхъ соединений, неосаждаемыхъ серебряными солями съ баритомъ).

14) Во фракціи I-го серебрянобаритоваго осадка содержится какое-то основаніе, ближе не изслѣдованное, нерастворимое въ въ алкоголь, осаждаемое ртутными солями, и другое основаніе, которое не осаждается сѣрнокислой ртутью, даетъ съ хлорнымъ золотомъ соль, разлагаемую горячей водой, и обладаетъ запахомъ, свойственнымъ диминамъ.

15) Метилгуанидинъ принадлежитъ къ числу экстрактивныхъ веществъ свѣжей печени быка, гдѣ содержится въ количествѣ 0,0008%.

16) Первое мѣсто по количеству среди оснований въ экстрактѣ печени принадлежитъ холнину, содержаніе котораго составляетъ около 0,04% вѣса печени.

17) Всего удобнѣе выдѣлять холинъ осажденіемъ спиртовымъ растворомъ сулемы.

18) Холинъ не осаждается сѣрнокислой окисью ртути (по крайней мѣрѣ, изъ растворъ средней концентраціи ни въ присутствіи, ни въ отсутствіи минеральной кислоты).

19) Дробное осажденіе хлорнымъ золотомъ показало, что во фракціи сулемовыхъ осадковъ нѣтъ другихъ оснований, кромѣ холнина.

20) Количество мочевины въ печени быка не ниже 0,028%.

21) Мочевина осаждается сѣрнокислой окисью ртути.

22) Виноградный сахаръ вполнѣ осаждается основнымъ уксуснокислымъ свинцомъ съ прибавленіемъ баритовой воды.

23) Каолинъ количественно удаляется изъ растворъ коллоиды (бѣлки, гликогенъ) при взбалтываніи и поддѣленіи уксусной кислотой.

24) Какъ качественно, такъ и количественно экстрактивные вещества печени значительно отличаются отъ экстрактивныхъ веществъ мышечной ткани.

25) Сравнительно ничтожное содержаніе экстрактивныхъ веществъ въ печени, при ея огромной роли въ химизмѣ организма, приходится объяснять крайне совершенной системой дренажа.

Приложеніе къ главѣ III.

Числовые данія анализовъ.

| | | | | |
|---------|---------|---------------|-------|---------------|
| I. | 5 ссм. | жидкость дали | 15,20 | сст. амміака. |
| II. | » | » | 15,35 | » |
| III. | » | » | 11,35 | » |
| IV. | » | » | 11,25 | » |
| V. | 10 ссм. | » | 1,65 | » |
| VI. | 5 ссм. | » | 0,65 | » |
| VII. | » | » | 3,50 | » |
| VIII. | 10 ссм. | » | 7,45 | » |
| IX. | 5 ссм. | » | 10,00 | » |
| X. | 10 ссм. | » | 20,30 | » |
| XI. | » | » | 9,15 | » |
| XII. | » | » | 8,90 | » |
| XIII. | » | » | 6,10 | » |
| XIV. | » | » | 6,45 | » |
| XV. | 5 ссм. | » | 2,60 | » |
| XVI. | 10 ссм. | » | 5,35 | » |
| XVII. | » | » | 0,65 | » |
| XVIII. | » | » | 0,60 | » |
| XIX. | » | » | 8,35 | » |
| XX. | » | » | 8,40 | » |
| XXI. | 5 ссм. | » | 1,45 | » |
| XXII. | » | » | 1,50 | » |
| XXIII. | » | » | 1,40 | » |
| XXIV. | » | » | 1,50 | » |
| XXV. | » | » | 6,65 | » |
| XXVI. | » | » | 6,65 | » |
| XXVII. | » | » | 12,00 | » |
| XXVIII. | » | » | 12,05 | » |

О Г Л А В Л Е Н И Е.

| | <i>Стр</i> |
|--|------------|
| Предисловіе..... | 1 |
| Глава I. Взгляд на значение исследования экстрактивных веществ... | 3 |
| Глава II. Краткій историческій очеркъ развития химических свѣдѣній объ экстрактивных веществахъ печени..... | 12 |
| Глава III. Количественное распределение азота въ печеночномъ экстрактѣ. | 24 |
| Глава IV. Ходъ качественного исследования органическихъ оснований печеночнаго экстракта. Обработка второй порціи печени..... | 41 |
| Первый фосфорновольфрамный осадокъ..... | 42 |
| Первый серебробаритовый осадокъ..... | 43 |
| Второй серебробаритовый осадокъ..... | 45 |
| Иодвисмутный осадокъ..... | 46 |
| Иодвисмутный фильтратъ..... | 49 |
| Второй фосфорновольфрамный осадокъ..... | 51 |
| Глава V. Исследование третьей порціи печеночнаго экстракта при помощи пламина..... | 54 |
| Раздѣленіе пуриновыхъ оснований..... | 57 |
| Ксантиновая фракція..... | 60 |
| Гипоксантиновая фракція..... | 63 |
| Аммиачносеребряный фильтратъ..... | 69 |
| Первый серебробаритовый осадокъ..... | 72 |
| Второй серебробаритовый осадокъ..... | 73 |
| Иодвисмутный осадокъ..... | 74 |
| Иодвисмутный фильтратъ..... | 75 |
| Исследование сулемовыхъ осадковъ..... | 76 |
| Глава VI. Исследование четвертой порціи печеночнаго экстракта при помощи осажденія сѣрнистой окисью ртути..... | 79 |
| Свинцовобаритовый фильтратъ..... | 81 |
| Первый ртутный осадокъ..... | 82 |
| Серебряный осадокъ..... | 83 |
| Первый серебробаритовый осадокъ..... | 84 |
| Второй серебробаритовый осадокъ..... | 86 |
| Иодвисмутный осадокъ и фильтратъ..... | 87 |
| Второй ртутный осадокъ..... | 87 |
| Заключеніе..... | 90 |
| Приложеніе..... | 95 |

16891

20

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
 1-го Харьк. Мед. Института