И-75 7311

Серія диссертацій, допущенныхъ къ защитѣ въ Императорской Военно-Медицинской Академіи въ 1893—94 учебномъ году.

№ 78.

М

ИЗСЛѢДОВАНІЕ ЖИРА ОВСА

(AVENAE SATIVAE)

Бібліотека Харківського Медичн. Інституту № 4911 Шифр М-75

изъ фармацевтической лабораторіи профессора

С. А. Пржибытка.

ДИССЕРТАЦІЯ

ПЕРЕВІРЕНО 1936

на степень доктора медицины

П. С. Молявко-Высоцкаго.

Цензорами диссертаціи, по порученію Конференціи, были профессоры: С. А. Пржибытекъ, А. П. Діанинъ и приватъ-доцентъ М. В. Яновскій.

64729

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія М. Меркушева, бывш. Н. Лебедева. Невскій, 8.

1894.

3782

Серія диссертацій, допущенныхъ къ защитѣ въ Императорской Военно-Медицинской Академіи въ 1893—94 учебномъ году.

№ 78.

7 - ЛЮТ 2012
615.3
33 М-75
ПЕРЕВІРЕНО 1936
3782
БІБЛІОТЕКА
Харківського Медичн. Інституту
№ 4911
Шифр М-75

ИЗСЛѢДОВАНІЕ ЖИРА ОВСА

(AVENAE SATIVAE)

изъ фармацевтической лабораторіи профессора
С. А. Пржибытка.

ДИССЕРТАЦІЯ

на степень доктора медицины

П. С. Молявко-Высоцкаго.

Цензорами диссертаціи, по порученію Конференціи, были профессоры: С. А. Пржибытекъ, А. П. Діанинъ и приватъ-доцентъ М. В. Яновскій.

Перечет 1936
Инв. № Державна бібліотека УСРР 1-го Харьк. мед. ин-та

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія М. Меркулова, бывш. Н. Лебедева. Невскій, 8.
1894.

1950

Переучет-60

7 - ИЮЯ 2012

Докторскую диссертацію лекаря П. С. Молявко-Высоцкаго подъ заглавіемъ: «Изслѣдованіе жира овса (avenae sativae)» печатать разрѣшается, съ тѣмъ, чтобы по отпечатаніи оной было представлено въ конференцію Императорской Военно-медицинской Академіи 500 экземпляровъ ея. С.-Петербургъ, Апрѣля 2 дня 1894 г.

И. д. ученаго секретаря профессоръ *Виноградовъ*.

Арк. Мед. Інститут
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

64729

Полное равновѣсіе въ организмѣ достигается лишь содержаніемъ въ пищѣ усвояемыхъ бѣлковъ, жира, углеводовъ и солей въ извѣстныхъ размѣрахъ, точно установленныхъ на основаніи научныхъ данныхъ.

Значительной потребностью организма въ углеводахъ обусловливается преобладаніе растительныхъ веществъ въ нашей пищѣ. Бѣлковыя вещества доставляются главнымъ образомъ въ видѣ животной пищи. При употребленіи жирнаго мяса и молочныхъ продуктовъ, большею частью жира бываетъ достаточно, обыкновенно же приходится прибавлять и его въ видѣ коровьяго масла, сала и растительныхъ маслъ. Преобладающія по количеству въ нормальной пищевой смѣси въ сравненіи съ животными веществами растительные продукты являются однако исключительной пищей въ низшихъ слояхъ населенія, гдѣ въ силу различныхъ условій животная пища употребляется крайне рѣдко.

Растительные продукты, которые составляютъ обыкновенные предметы пищи, до-нельзя многочисленны и разнообразны, и между ними мучнистыя зерна занимаютъ по своей важности первое мѣсто, — они отличаются легкой перевариваемостью и высокимъ пищевымъ значеніемъ, и потому нѣтъ ничего удивительнаго въ томъ, что мучнистыя зерна составляютъ наиболѣе употребительную часть нашей растительной пищи. Изъ подобныхъ зеренъ первое мѣсто въ качествѣ пищи принадлежитъ пшеницѣ, овсу, ячменю, ржи, рису, маису и т. д.; всѣ они получаются отъ группы извѣстныхъ травъ, такъ на-

Арк. Мед. Інститут
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

зываемыхъ хлѣбныхъ растеній — Cerealia. Затѣмъ слѣдуютъ стручковыя растенія и проч. Различныя хлѣбныя зерна представляютъ большое сходство въ своемъ составѣ вообще, но въ относительныхъ количествахъ составныхъ началъ въ нихъ наблюдаются извѣстныя различія, вслѣдствіе которыхъ разнится и степень ихъ пищеваго значенія.

Приведенная таблица всего лучше указываетъ на количество веществъ, входящихъ въ составъ этихъ зеренъ. Цифры взяты среднія изъ анализовъ зеренъ всѣхъ странъ.

	Воды.	Азотистыхъ веществъ.	Жира	Безазотист. веществъ.	Клѣчатки.	Золы.
Пшеница [1]	13,37	12,04	1,85	68.65	2,31	1,78
Рожь [2]	13,37	11,52	1,84	68,88	2,45	1.91
Ячмень [3]	14,05	9,66	1,93	66,99	4,95	2,42
Овесъ [4]	12,11	10,66	4,99	58,73	10,58	3,29

Изъ приведенныхъ цифръ видно, что пшеница очень богата азотомъ; рожь въ этомъ отношеніи занимаетъ первое мѣсто за пшеницей; овесъ при большомъ количествѣ азотистыхъ веществъ содержитъ больше, чѣмъ другія хлѣбныя, зерна жира и солей.

Значеніе этихъ цифръ очень важно по отношенію къ употребленію различныхъ зеренъ въ качествѣ пищи.

Разсматривая наиболѣе употребительныя пищевыя вещества относительно количественнаго состава, въ которомъ они должны быть соединяемы, и какъ ихъ нужно сочетать для цѣлесообразнаго продовольствія, можно заключить, что женское молоко и пшеничная мука по относительному содержанію азотистыхъ и безазотистыхъ веществъ (какъ 1 къ 4½)

[1]) König. Chemie d. menschl. Nahrung und Genussmittel, 481, т. I.
[2]) Тамъ-же, стр. 491.
[3]) Тамъ-же, стр. 524.
[4]) Тамъ-же, стр. 545.

лежатъ въ предѣлахъ нормы, а овесъ по тому же масштабу требуетъ лишь незначительной прибавки азотистыхъ веществъ [1]).

По количеству находящагося въ овсяномъ зернѣ азота Пэви [2]) утверждаетъ, что овесъ можетъ быть приравненъ къ пшеницѣ, а по содержащемуся въ немъ жиру, между различными зернами онъ стоитъ выше всѣхъ. Такимъ образомъ овесъ составляетъ важный и весьма цѣнный предметъ пищи.

Овесъ, Avena sativa, культивируется повсюду, онъ поспѣваетъ даже на Альпахъ, на высотѣ 1700 м. Для своего созрѣванія требуетъ 150—160 дней. Различныя разновидности овса въ сущности могутъ быть раздѣлены на двѣ группы: на бѣлый и красный или черный овесъ. Овесъ разводится преимущественно какъ кормовое растеніе для домашнихъ животныхъ, идетъ на винокуреніе и пивовареніе, но значительная часть его идетъ также и въ пищу людямъ. Въ особенности Шотландія славится своимъ овсомъ, и въ ней половина всей страны засѣвается этимъ растеніемъ. Въ Россіи овесъ представляетъ повсемѣстно яровое хлѣбное растеніе, которое въ сѣверныхъ губерніяхъ вмѣстѣ съ ячменемъ являются преобладающими и даже исключительно культивируемыми злаками. Въ продажѣ овесъ обыкновенно встрѣчается въ видѣ зеренъ, покрытыхъ пленкой или шелухой. Будучи освобожденъ отъ наружной оболочки, овесъ продается подъ названіемъ овсяной крупы болѣе или менѣе крупной. Овсяная мука — продуктъ перемолотыхъ зеренъ, освобожденныхъ отъ шелухи, имѣетъ бѣлый цвѣтъ съ легкимъ сѣроватымъ оттѣнкомъ и особый своеобразный вкусъ, который бываетъ сначала сладкимъ, а затѣмъ нѣсколько горьковатымъ. Большое содержаніе клѣтчатки обусловливаетъ то, что изъ 100 частей овса, по изслѣдованіямъ Bibra [3]), получается муки только 67,57%. Вымоченный, а затѣмъ очищенный отъ оболочки, поджаренный и из-

[1]) Landois. Учебн. физіолог. челов., 541.
[2]) Пэви. Ученіе о пищѣ, 484.
[3]) Bibra. Die Getreidearten und das Brod.

мельченный въ муку, овесъ носитъ названіе толокна. Овсяная мука идетъ для приготовленія особаго рода лепешекъ (родъ хлѣба), которыя составляютъ главную пищу большаго числа жителей Шотландіи, Сѣверной Англіи, Норвегіи, Швеціи и очень распространены въ Сѣверной Америкѣ. Въ нашихъ центральныхъ и сѣверныхъ губерніяхъ овсяную муку подмѣшиваютъ къ ржаной для хлѣбовъ въ неурожайные годы. Овсяная крупа столь-же употребительна, какъ и ячменная для приготовленія разнаго рода мясныхъ и капустныхъ похлебокъ, каши и для того, чтобы придать большую густоту супамъ. Толокно представляетъ лакомое блюдо наравнѣ съ овсянымъ киселемъ. Далѣе изъ самаго лучшаго и мелкаго сорта овсяной муки и сахара приготовляютъ пирожное, печенье и проч. Овсяный супъ, какъ легкая и питательная пища, составляетъ особую порцію въ больницахъ при болѣзняхъ пищеварительнаго аппарата. При искусственномъ вскармливаніи дѣтей, въ числѣ пищевыхъ смѣсей, замѣняющихъ женское молоко, овсяная мука занимаетъ далеко не послѣднее мѣсто. Для поднятія питанія ослабленнаго и больнаго организма толокно въ центральной Россіи рекомендуется врачами, какъ замѣняющее тресковый жиръ, молоко, кумысъ; въ этомъ-же смыслѣ предложено осоложенное, поджаренное и превращенное въ порошокъ зерно овса подъ названіемъ «avena». Съ терапевтическою цѣлью, какъ народное средство, отваръ овса примѣняется при грудныхъ болѣзняхъ, какъ отхаркивающее и уменьшающее раздражительность нервной системы. Овсяной мукѣ и крупѣ приписываютъ легкое слабительное свойство, устраняющее обычные запоры. Съ другой стороны, люди, страдающіе диспепсіей, очень часто не переносятъ овсяной муки, такъ какъ она ведетъ къ развитію кислотъ въ желудкѣ и къ отрыжкѣ. Извѣстны также случаи, когда диспепсія вызывалась употребленіемъ того или другаго блюда изъ овса и исчезала, какъ скоро больной отказывался отъ этой пищи. Въ прежнія времена обычное употребленіе пищи изъ овсяной муки

очень часто вело къ накопленію въ кишкахъ твердыхъ массъ, состоявшихъ изъ фосфорнокислой извести, различныхъ слипшихся животныхъ веществъ, а также изъ мелкихъ твердыхъ шелковистыхъ волосъ, которыми покрытъ бываетъ одинъ конецъ зеренъ овса, и изъ небольшихъ обломковъ шелухи [1]). Въ настоящее время это не встрѣчается вслѣдствіе того, что зерно овса тщательнѣе очищается отъ шелухи и другихъ примѣсей.

Если овсяная мука и крупа долго хранятся особенно во влажныхъ мѣстахъ, то подвергаются довольно скоро рѣзкимъ измѣненіямъ во вкусѣ — прогоркаютъ. Особенно быстро и въ большой степени прогоркаетъ овсяная мука; крупа уже менѣе измѣняется въ этомъ отношеніи, хотя и не можетъ такъ долго сохраняться, какъ зерно, заключенное въ шелуху. Затѣмъ, овесъ при благопріятныхъ условіяхъ служитъ удобной почвой для развитія плѣсени. Извѣстны случаи, въ которыхъ употребленіе въ пищу заплѣсневѣлаго и испорченнаго овса обусловливало смертельный исходъ [2]).

Вслѣдствіе большаго питательнаго значенія и распространенности овса, многіе занимались уже изслѣдованіемъ его состава.

Изъ 377 анализовъ, произведенныхъ надъ различными сортами овса и изъ различныхъ странъ, König [3]) даетъ слѣдующія цифры для составныхъ его веществъ:

	Воды %	Азот. вещ. %	Жирн. в. %	Безазот. вещ. %	Клѣтчатки %	Золы. %
Minimum . . .	6,21	6,00	2,11	48,69	4,45	1,34
Maximum . . .	20,80	18,84	10,65	64,63	20,08	8,64
Среднее	12,11	10,66	4,99	58,37	11,58	3,29

Были сдѣланы изслѣдованія относительно колебанія состав-

[1]) Пэви. Ученіе о пищѣ, 485.
[2]) Parkes. Practical Hygieue. 223.
[3]) König. Chemie d. menschl. Nahrungs-und Genussmittel. 545.

ныхъ частей овса подъ вліяніемъ мѣста произрастанія его, что можно видѣть изъ таблицы состава овса различныхъ странъ[1]).

Овесъ изъ:	Число анализ.	Воды %	Азот. вещ. %	Жира %	Углевод. %	Клѣтчатки. %	Золы %
Средней и Сѣверн. Германіи	103	12,11	10,82	5,30	58,23	10,25	3,29
Южной и Запад. Германіи .	44	12,11	11,36	5,30	58,12	9,93	3,13
Австро-Венгріи	34	12,11	11,41	5,84	56,40	11,01	3,23
Франціи	196	12,11	9,52	5,46	60,47	9,18	3,26
Англіи и Шотландіи . . .	16	12,11	13,05	6,15	53,16	11,89	3,64
Америки	22	12,11	11,26	4,96	59,35	9,33	2,99

Изслѣдованіемъ состава овса, произрастающаго въ Россіи, занимались Schmidt[2]), König[3]), Berend[4]), Grandeau[5]), Richardson[6]) и друг.

Овесъ.	Воды %	Азот. вещ. %	Жиръ %	Безъазот. вещества %	Клѣтчатка %	Зола %	Изслѣдов.
Изъ Лифляндіи .	11,23	9,32	—	—	—	2,86	Schmidt.
Русскій	13,00	11,67	4,08	55,85	10,76	4,64	König.
Русскій	15,00	9,1	4,2	55,2	13,4	3,1	Berend.
Изъ Россіи . . .	10,00	8,13	5,50	63,55	9,64	3,15	Grandeau.
Русскій	7,02	14,88	8,46	66,10	11,23	2,31	Richardson.

König[7]) приводитъ данныя объ измѣненіи процентнаго содержанія составныхъ частей овса въ зависимости отъ почвы.

Märcker[8]) нашелъ, зависящія отъ разновидности зерна, колебанія въ содержаніи протеина, жира, безъазотистыхъ веществъ и клѣтчатки.

Grandeau[9]) опредѣлялъ соотношеніе между составными частями овса и вѣсомъ зерна.

[1]) Тамъ-же. стр. 533.
[2]) Livländer Jahrb. d. Landw. 1863.
[3]) Chemie d. mensch Nahr. u Gen. II. 383.
[4]) Biedermans Centralb. f. agricul Chemie. 1887.
[5]) König. Тамъ-же.
[6]) Тамъ-же.
[7]) Тамъ-же.
[8]) Die Zusamensetz. und der Nährwert der Haferkörner. Chemisch. Centralb. 1888, 1577.
[9]) Journal d'agricul. pract. 1881. 530.

Кромѣ приведенныхъ данныхъ относительно состава овсянаго зерна есть изслѣдованія и состава овсяной муки, овсяной крупы, овсянаго солода (Hafermaltose) и овсянаго хлѣба:

	Воды %	Азот. вещ. %	Жиръ %	Безъазот. веществ. %	Клѣтчатки %	Зола %	Изслѣдов.
Овсяная мука и овсяная крупа	9,65	13,44	5,92	67,01	1,86	2,12	Bibra [1]) Emmerling [2]) König.
Овсяный солодъ (Hafermaltose)	11,00	11,33	5,44	69,72	0,99	1,52	Stutzer [3]) Geissler [4])
Овсяный хлѣбъ	13,04	8,39	6,03	60,12	5,28	3,05	Dietrich [5]) Bibra Kleist [6])

Для болѣе точной оцѣнки питательнаго значенія какого-нибудь пищеваго продукта недостаточно однако опредѣленія количественнаго содержанія группъ такихъ веществъ, какъ азотистыя, безъ-азотистыя, жиръ и проч., необходимо еще изслѣдованіе составныхъ веществъ каждой группы и опредѣленіе ихъ натуры. Такое изслѣдованіе химическаго состава пищевыхъ веществъ уже болѣе можетъ служить къ разрѣшенію вопросовъ, относящихся къ раціональному питанію.

Что касается изслѣдованія природы отдѣльныхъ составныхъ частей овса, то по Kreisler'y и Ritthausen'y [7]), азотистое вещество овса состоитъ изъ растительнаго клея — гліадина, сравнительно въ небольшомъ количествѣ, и растительнаго казеина, сходнаго по составу съ легуминомъ, а по свойствамъ съ глютенказеиномъ. Гліадинъ овса отличается очень большимъ содержаніемъ сѣры 1,66%, тогда какъ въ гліадинѣ пшеницы

[1]) Die Getreideart. 1861. 437—462.
[2]) Zeitschrift. f. Biolog. 1876, 4, 197.
[3]) Bericht. über die Hygien. Anstellung. 1882/83, стр. 215.
[4]) Geissler. Pharm. Centralhalle. Bd. 26, стр. 524.
[5]) По Bibra, стр. 437.
[6]) Zeitschrift f. Biologie, 1871. 1.
[7]) Die Eiweisskörper der Getreideart. 1872.

0,85%. По большому содержанію казеина овесъ близко подходитъ къ стручковымъ плодамъ. Norton и Pillitz [1]) нашли въ овсѣ 0,46—2,17% альбумина. Ianson [2]) нашелъ въ овсѣ растворимое въ алкоголѣ алкоголоподобное вещество — авенинъ, которое обладаетъ свойствомъ возбуждать двигательныя нервныя клѣтки. Темные сорта овса содержатъ больше авенина; существованіе его однако нѣкоторыми оспаривается. Безазотистыя экстрактивныя вещества овса распадаются на сахаръ 1,72%, декстринъ 1,89% крахлалъ 54,76% [3]).

Зола овса имѣетъ составъ [4]):

$K_2O = 17,90\%$ $CaO = 3,60\%$ $Fe_2O_3 = 1,18\%$ $SO_3 = 1,78\%$ $Cl = 0,94\%$ $Na_2O = 1,66\%$ $MgO = 7,13\%$ $P_2O_5 = 25,64\%$ $SiO_2 = 30,18\%$.

Также служилъ предметомъ изслѣдованій и жиръ, заключающійся въ овсѣ въ значительно большемъ количествѣ чѣмъ въ зернахъ другихъ хлѣбныхъ растеній. При анализахъ пищевыхъ продуктовъ подъ жиромъ подразумѣвается составная часть, растворимая въ эфирѣ. Относительно количественнаго содержанія жира въ овсѣ существуетъ мнѣніе Hoffmeister'a, что овсяныя зерна, болѣе богатыя протеиномъ, обыкновенно бѣднѣе жиромъ и наоборотъ. Märker [5]) не считаетъ это мнѣніе абсолютно вѣрнымъ на основаніи своихъ изслѣдованій. Kiesow и Aronheim, опредѣляя количество глицерина въ растительныхъ жирахъ, нашли, что въ жирѣ овса содержится 2,80% глицерина. Becke [6]) подтвердилъ эти опредѣленія. Для полной-же нейтрализаціи жирныхъ кислотъ, находящихся въ овсяномъ жирѣ, приведенные изслѣдователи полагаютъ необходи-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chémie 11, 47.

[2]) По König'y т. II.

[3]) Каноникоиъ. Учк. къ химич. изслѣд. пит. и внус. в. 1891 г. и König. Chemie. d. m. Nahr. u Genussmitt. m. I.

[4]) Тамъ-же.

[5]) Die Zusammensetz der Nährwert d. Haferkörner. Chemisch Centrbl. 1888 г. 1577.

[6]) Zeitschrift f. analys. Chemie 1880 г. Bd. 19.

мымъ 8—10% глицерина, и на этомъ основаніи заключаютъ, а вмѣстѣ съ ними и König [1]), что жиръ овса состоитъ главнымъ образомъ изъ свободныхъ жирныхъ кислотъ. Rechenberg [2]) принимая количественное содержаніе свободныхъ жирныхъ кислотъ въ растительныхъ жирахъ, какъ лучшій критерій для опредѣленія чистоты и свѣжести продукта, нашелъ, что въ жирѣ овса свободныя жирныя кислоты все болѣе и болѣе исчезаютъ по мѣрѣ созрѣванія зерна, доходя до извѣстнаго minimum'a, а съ момента проростанія зерна содержаніе кислотъ снова увеличивается. На этомъ основаніи онъ предполагаетъ, что свободныя кислоты можно разсматривать не какъ запасное вещество, подобно нейтральному жиру, а что онѣ представляютъ только переходную ступень. Дальнѣйшее изслѣдованіе жира овса принадлежитъ Stelwaag'y [3]). Изслѣдуя группы питательныхъ веществъ въ сельскохозяйственныхъ кормовыхъ продуктахъ и опредѣляя характеръ отдѣльныхъ составныхъ частей, съ цѣлью установить количество такихъ веществъ, которыя оказываются малоцѣнными, или не имѣютъ никакого значенія въ смыслѣ питательности, Stelwaag изучалъ жиръ, или, вѣрнѣе, эфирный экстрактъ, многихъ кормовыхъ продуктовъ и въ этомъ числѣ также и жиръ овса, извлеченный сѣрнымъ и петролейнымъ эфиромъ. Эти экстракты овса содержатъ рядомъ съ жиромъ и слизистое, разбухающее въ эфирѣ вещество, которое не можетъ быть отдѣлено фильтраціей растворовъ жира черезъ бумажный фильтръ. Отдѣленіе этого слизистаго вещества отъ жира удается лишь фильтраціей черезъ глиняный цилиндръ и при помощи воздушнаго насоса. Очищенный такимъ образомъ овсяный экстрактъ представляетъ прозрачное масло, между тѣмъ какъ нефильтрованный экстрактъ кажется сильно мутнымъ. Экстрактъ из-

[1]) Стр. 383, т. II.

[2]) Journal für practisch. Chemie B. 24, стр. 512, 1881 г.

[3]) Die Zusammensetzung der Futtermittelfette. Die Landwirthschaft Versuchst. 1889 г., 37.

БІБЛІОТЕКА
Харківського Медичн. Інституту
№

слѣдованныхъ Stelwaag'омъ образцовъ овса состоитъ изъ $^2/_3$ приблизительно нейтральнаго жира и $^1/_3$ свободныхъ жирныхъ кислотъ; лецитина незначительное количество, такое же содержаніе неомыляемыхъ составныхъ частей. Затѣмъ у него приведены болѣе точныя цифры, характеризующія жиръ.

	Точка плавл.	Омыленіе.	Нейтрал. ж.	Свободн. жир. кисл.	Общее колич. жирн. кисл.	Молекулярн. жиръ.	Лецитинъ.	Стеаринъ. кисл. изъ лецитина	Фосфоръ.	Неомыляем. соот. части.
				Въ экстрактѣ сѣрнымъ эѳиромъ.						
Жиръ овса фильтров.	20	192,4	59,21	35,38	92,76	279	0,76	0,535	0,030	2,65
Жиръ овса нефильтров.	12	184,2	61,60	27,56	88,51	278	2,87	2,019	0,114	2,41
				Въ экстрактѣ петролейнымъ эѳиромъ.						
Жиръ овса фильтров.	16	191,7	60,67	32,55	91,46	274	1,31	0,92	0,042	2,28

Цвѣтъ жира по Stelwaap'у—зеленовато-желтый.

Въ таблицѣ элементарнаго состава растительныхъ жировъ König [1]) даетъ слѣдующія цифры для жира овса:

	Углерода.	Водорода.	Кислорода.
Жиръ овса	75,67	11,77	12,56
	75,74	11,60	12,66

Я привелъ всѣ, какія могъ найти, свѣдѣнія относительно состава овса и въ особенности жира, заключающагося въ немъ.

Данныя, добытыя путемъ химическаго изслѣдованія отдѣльныхъ веществъ, входящихъ въ составъ пищеваго продукта, служатъ базисомъ для оцѣнки его и для отведенія ему того или другого опредѣленнаго мѣста въ ряду другихъ пищевыхъ предметовъ. Но опредѣленіе химическаго состава примѣняется далѣе также и при рѣшеніи вопроса о достоинствѣ пищевого продукта. Опредѣленіе свѣжести, порчи въ томъ или

[1]) T. I, стр. 430.

иномъ отношеніи, различнаго рода фальсификацій пищевыхъ предметовъ основывается только на данныхъ, полученныхъ при подобныхъ изслѣдованіяхъ.

Что касается изслѣдованія жира, входящаго въ составъ пищевыхъ продуктовъ и въ томъ числѣ хлѣбныхъ зеренъ, то уже одно опредѣленіе въ нихъ процентнаго содержанія жира является весьма существеннымъ и даетъ намъ приблизительно подходящее къ истинѣ представленіе о томъ, насколько данное пищевое довольствіе удовлетворительно по количеству заключающагося въ немъ жира.

Далѣе, изслѣдованіе состава жировъ растительнаго и животнаго происхожденія показало, что и тѣ и другіе представляютъ смѣсь глицеридовъ, свободныхъ жирныхъ кислотъ и воскообразныхъ тѣлъ, и такимъ образомъ установлено сходство между различными жирами. Сходство это объясняетъ далѣе причину вообще одинаковаго хорошаго усвоенія и животныхъ и растительныхъ жировъ и притомъ приблизительно въ одинаковой степени и причину различной усвояемости жировъ, отличающихся другъ отъ друга какъ по своимъ физическимъ свойствамъ (консистенція, точка плавленія), такъ и по химическому составу, что зависитъ отъ свойствъ преобладающихъ жирныхъ кислотъ въ составѣ того или другого жира.

Изученіе свойствъ пищеваго жира можетъ уже послужить и къ рѣшенію вопроса, по скольку онъ вліяетъ на составъ жира тѣла.

Затѣмъ путемъ химическаго изслѣдованія выяснено, что оказываются безвкусными жиры безъ свободныхъ жирныхъ кислотъ [1]), и что жиры съ слишкомъ большимъ содержаніемъ свободныхъ кислотъ имѣютъ уже непріятный вкусъ и трудно перевариваются, вызывая отрыжку и изжогу [2]) (Stockmeier).

Свойство жировъ, при неблагопріятныхъ условіяхъ для храненія, измѣняться и принимать рѣзкій запахъ, не пріят-

[1]) Benedikt, Analyse d. Fette und Wachsarten, 241.

[2]) Тамъ же.

ный прогорклый вкусъ, относиться совершенно иначе при ихъ усвоеніи, чѣмъ свѣжіе жиры, дѣлаетъ такіе жиры и продукты, въ которыхъ они заключаются, совершенно негодными къ употребленію.

Вопросомъ о прогорклости жировъ занимались многіе: Бертоле, Фуркруа, Сосюръ и другіе, а позже Duclaux объясняли прогорклость процессомъ окисленія жировъ въ связи съ поглощеніемъ кислорода воздуха. Kopp и Berthelot присоединяютъ къ вліянію кислорода еще и влажность воздуха. Liebig приписываетъ прогорклость вліянію постороннихъ веществъ, находящихся случайно въ жирѣ. Löwig и Schädler [1]) ставятъ прогорклость въ зависимости отъ извѣстной ферментаціи. Rechenberg, Flugge, Пашутинъ, Schulz и Nencki приписываютъ главное вліяніе при прогорканіи микробамъ. Ritsert [2]) отрицаетъ вліяніе микробовъ на прогорклость и обусловливаетъ ее только поглощеніемъ кислорода воздуха при дѣйствіи солнечнаго свѣта. Но вообще въ настоящее время принимаютъ, что подъ прогорклостью понимается такое состояніе жировъ, при которомъ происходитъ образованіе въ нихъ свободныхъ кислотъ и въ числѣ ихъ летучихъ.

Stockmeier, Heinrich, Köttstorffer [3]), Salkowsky [4]), Nordlinger [5]) изслѣдовали порчу и прогорклость масла и другихъ пищевыхъ жировъ по содержанію въ нихъ свободныхъ жирныхъ кислотъ. König [6]) допускаетъ зависимость прогорклости отъ количества свободныхъ кислотъ только для жировъ животныхъ, въ растительныхъ же жирахъ и въ свѣжемъ ихъ состояніи находится много свободныхъ жирныхъ кислотъ. Na-

[1]) Die Technolgie der Fette und Oele der Pflanzen und Thierreiches.

[2]) Naturvis. Woch. 5—331 по Chemiche Centralb. 90. II. 576.

[3]) König. Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 393.

[4]) Zeitschrift f. analyt. Chemie. 1887, 26, стр. 574.

[5]) Тамъ же, 1889 г., в. 29, 183, в. 29, 6.

[6]) Zusammensetz d. menschl. Nahrungs und Genussmitt.

lenke и Sweissinger [1]) нашли даже, что масло съ очень большимъ содержаніемъ свободныхъ кислотъ вкуснѣе, а Besana полагаетъ, что содержаніе свободныхъ кислотъ нельзя считать пропорціональнымъ степени прогорклости, потому что масло и съ небольшимъ содержаніемъ кистотъ можетъ быть сильно прогорклымъ. Вообще вопросъ относительно прогорклости жировъ и пищевыхъ продуктовъ, заключающихъ въ себѣ значительный процентъ жира, мало выясненъ и потому въ этой области необходимы еще болѣе точныя изслѣдованія. Изслѣдованія-же характера и количественнаго содержанія составныхъ частей жировъ, въ ихъ свѣжемъ состояніи, могутъ служить исходной точкой при рѣшеніи вопросовъ объ измѣненіяхъ въ жирѣ при его прогорклости. Изслѣдованіе состава жировъ не лишено будетъ своего значенія даже и въ томъ случаѣ, если будетъ доказано, что при прогорклости не происходитъ никакихъ измѣненій въ самыхъ жирахъ, но что при имѣющихся у насъ въ настоящее время способахъ извлеченія жировъ, въ нихъ попадаютъ, какъ случайная примѣсь, вещества прогоркающія.

Въ виду вышеизложенныхъ соображеній, изслѣдованіе жира овса, какъ очень распространеннаго, весьма питательнаго, но въ то же время и быстро прогоркающаго пищеваго продукта, помимо теоретическаго интереса можетъ имѣть и чисто практическое значеніе.

Дополнить изслѣдованіе жира овса, въ смыслѣ опредѣленія характера входящихъ въ его составъ жирныхъ кислотъ, и составляетъ мою задачу.

Для полученія овсянаго жира, изъ наиболѣе распространенныхъ въ Россіи двухъ сортовъ овса—обыкновеннаго или

[1]) Benedikt. Analyse d. Fette und Wachsarten.

простаго и тульскаго или шатиловскаго [1]), я взялъ послѣдній. Овесъ этотъ съ тонкой свѣтло-желтой шелухой, большею частью безостный, имѣетъ крупное, полное и тяжелое зерно. Изъ него главнымъ образомъ и приготовляется крупа и мука. Взятый овесъ былъ урожая 1892 года, вѣтряной сушки, предназначался на сѣмена и былъ вполнѣ доброкачественный. Овсомъ урожая 1893 года нельзя было воспользоваться, потому что ко времени начала моей работы овесъ еще не созрѣлъ вслѣдствіе дождливаго лѣта.

Отобранныя и просѣянныя зерна въ количествѣ 20 фунтовъ, были очень мелко смолоты на ручной мельницѣ, съ цѣлью болѣе совершенной экстракціи жира.

Прежде всего я опредѣлилъ количество жира, во взятомъ мною образцѣ овса, при извѣстномъ содержаніи въ немъ гигроскопической воды. Количество воды, содержащейся въ овсяной мукѣ, опредѣлялось такъ, что навѣска муки помѣщалась во взвѣшенныя часовыя стеклышки, послѣднія ставились въ сушильный воздушный шкапъ, гдѣ держались около 2-хъ часовъ—при температурѣ отъ 70 до 100—105 градусовъ. При болѣе высокой температурѣ наблюдалось потемнѣніе цвѣта муки, что вообще считается признакомъ начинающагося разложенія вещества. По охлажденіи въ эксикаторѣ я производилъ первое взвѣшиваніе; сушка оканчивалась, когда разница между двумя послѣдовательными взвѣшиваніями не превышала 1 миллиграмма. Изъ семи опредѣленій содержанія воды въ

[1]) Другія названія его—улучшенный, моховской, французскій. Шатиловскимъ называютъ по имени хозяина, который первый занялся разведеніемъ этого овса; подъ этимъ именемъ онъ разводится въ 13 губ. Моховскимъ называется по названію имѣнія г. Шатилова, и подъ именемъ Моховскаго онъ разводится въ 11 губ. Тульскимъ называется по губерніи, въ которой находится то имѣніе, а французскимъ потому, что лѣтъ 30 назадъ полагали, что будто бы овесъ этотъ привезенъ къ намъ изъ Франціи. Этотъ сортъ овса не легко вырождается и урожаенъ настолько, что въ хорошіе годы даетъ съ десятины до 25 четвертей, а въ плохіе 8 четв. Вѣсъ четверти до $6^1/_2$ пуд. (Кренке. О сельск. хозяйствѣ. 1892 г.).

Инв. № 17 — НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА 1-го Харьк. Мед. Института

овсяной мукѣ средняя цифра 12,17%, при колебаніяхъ: minimum 10,52, maximum 14,39 процентовъ.

Содержаніе жира я опредѣлялъ извлеченіемъ его сѣрнымъ эфиромъ въ общераспространенномъ аппаратѣ Soxhlet'a. Мука заключалась въ гильзу изъ шведскій бумаги и помѣщалась въ аппаратѣ Soxhlet'a, извлеченіе эфиромъ продолжалось 4 часа; затѣмъ эфиръ отгонялся на водяной банѣ, колбочка съ эфирнымъ экстрактомъ ставилась въ сушильный шкапъ и когда эфирный запахъ исчезалъ, производилось взвѣшиваніе, по охлажденіи въ эксикаторѣ. Средняя цифра содержанія жира изъ 7 опредѣленій 5,53%, при minimum'ѣ 5,40 и maximum'ѣ 5,70 процентовъ.

Наконецъ взявъ въ одно и тоже время (12 октября) нагрузку для опредѣленія воды въ мукѣ и нагрузку для опредѣленія количества жира, я получилъ, что, при содержаніи 12,02% воды, жирнаго вещества, извлеченнаго эфиромъ, было 5,58 процентовъ.

Аппаратомъ для извлеченія жира изъ всего выше упомянутаго количества муки служилъ аппаратъ Дрекселя, видоизмѣненный лишь въ отношеніи величины; верхняя воронка вмѣщала нагрузку муки въ 400 граммъ, а вмѣстимость нижней колбы, которая наполнялась до $^1/_3$ эфиромъ, была въ 2 литра.

Изъ жидкостей, употребляемыхъ для растворенія и извлеченія жира, я примѣнилъ, какъ это дѣлали Stelwaag и другіе, петролейный эфиръ, самый удобный во многихъ отношеніяхъ. Предварительно я очистилъ его перегонкой при 42—44°. Легко закипающій петролейный эфиръ болѣе удобенъ для растворенія и извлеченія чистаго жира, такъ какъ рядъ минеральныхъ и органическихъ кислотъ, воскообразныя вещества и т. д. гораздо труднѣе растворяются въ нефтяномъ эфирѣ, чѣмъ въ сѣрномъ, въ которомъ тоже хорошо растворяется жиръ. Нефтяной эфиръ встрѣчается теперь чистымъ въ продажѣ, безъ составныхъ частей съ очень низкой точкой кипѣнія и безъ кислотъ, тогда какъ обыкновенный эфиръ бы-

ПЕРЕВІРЕНО 1936
БІБЛІОТЕКА Харківського Медичн. Інституту № 4797

ваетъ очень часто кислой реакціи и поэтому его приходится нейтрализовать передъ каждой вытяжкой. Чрезмѣрное измельченіе зеренъ, какъ оказалось впослѣдствіи, нѣсколько затрудняло прохожденіе эфира черезъ слой муки въ воронкѣ аппарата; эфиръ скоплялся надъ мукой, и приходилось ожидать нѣкоторое время, пока не промокала вся мука; послѣ чего прохожденіе эфира было безпрепятственно. Экстракція каждой нагрузки продолжалась 5—6 часовъ.

Собранные вмѣстѣ нѣсколько отдѣльныхъ эфирныхъ экстрактовъ разводились двойнымъ количествомъ петролейнаго эфира и оставлялись стоять въ теченіи 12 час. для полнаго растворенія заключавшагося въ нихъ экстракта жирныхъ веществъ. Послѣ фильтраціи черезъ бумажный фильтръ и отгонки эфира получался довольно жидкій овсянный жиръ, или вѣрнѣе эфирный экстрактъ жирныхъ веществъ овса, съ довольно рѣзкимъ запахомъ петролейнаго эфира.

Для болѣе полнаго очищенія отъ эфира жиръ въ открытомъ сосудѣ подогрѣвался до 40 градусовъ и черезъ него пропускался въ теченіи сутокъ водородъ, проходящій предварительно черезъ хлористый кальцій.

Полученный такимъ образомъ въ чистомъ видѣ, въ количествѣ около 400 граммъ, жиръ овса былъ темно-зеленаго цвѣта и желто-бураго при проходящемъ свѣтѣ, довольно густой по консистенціи при обыкновенной комнатной температурѣ, имѣлъ неопредѣленный слабый запахъ и слабо-кислую реакцію. Удѣльный вѣсъ жира, опредѣленный на вѣсахъ Вестфаля, равенъ 0.852 при температурѣ 15° Цельсія. При — 5° жиръ совершенно затвердѣвалъ, а при + 5° начинаетъ плавиться, и конецъ плавленія наступаетъ при 12°. При повторномъ застываніи и оттаиваніи изъ жира выпадаютъ крупинки кристаллическаго вещества, не растворимыя уже въ жирѣ при обыкновенной комнатной температурѣ и почти совершенно растворяющіяся при 20°. Капля овсянаго жира, положенная на стекло, въ теченіи 6 мѣсяцевъ при комнатной температурѣ

не высохла, хотя и сгустилась подобно невысыхающимъ растительнымъ маслямъ. Жиръ этотъ нерастворимъ въ водѣ, плохо растворимъ въ холодномъ спиртѣ и лучше въ горячемъ, въ эфирѣ, хлороформѣ и нефтяномъ эфирѣ растворяется очень легко.

Этотъ жиръ и служилъ мнѣ матеріаломъ при опредѣленіи характера жирныхъ кислотъ, входящихъ въ составъ овсянаго жира. Я опредѣлялъ:

1) летучія жирныя кислоты,
2) оксикислоты,
3) кислоты непредѣльнаго ряда и
4) преобладающія изъ нихъ.

Опредѣленіе летучихъ жирныхъ кислотъ въ маслахъ и жирахъ основывается на способѣ титрованія ихъ щелочью. При опредѣленіи содержанія летучихъ кислотъ въ жирѣ овса я слѣдовалъ методу Reichert'a [1]), видоизмѣненному Meissl'омъ [2]) въ томъ, что берется двойное количество жира, чтобы уменьшить ошибку при титрованіи, употребляется болѣе слабый винный спиртъ, чтобы избѣжать потери летучихъ кислотъ (при возможномъ эфиризированіи) и наконецъ прибавляются кусочки пемзы, чтобы избѣжать бурленія при нагрѣваніи.

Отвѣсивъ 5 граммъ жира, я омылялъ его, прибавивъ 2 грамма твердаго ѣдкаго кали и 40 к. с. 80% спирта, кипяченіемъ въ теченіи часа съ обратнымъ холодильникомъ въ колбѣ емкостью въ 300 к. с. Потомъ спиртъ былъ выпаренъ такъ, что запаха его не было замѣтно. Къ полученному мылу прибавлено 100 к. с. воды, 40 к. с. разведенной сѣрной кислоты (1:10), вброшены кусочки пемзы, и содержимое колбы на

[1]) Zeitschrift f. anal. Ch. 18, 68.
[2]) Dinglers polyt. Journal, 1879 г., August 1.

открытомъ огнѣ подвергалось отгонкѣ. Колба соединена была съ холодильникомъ стеклянной трубкой съ шарообразнымъ расширеніемъ во избѣжаніе разбрызгиванія жидкости. Дистиллятъ проходилъ черезъ фильтръ и собирался въ стклянку вмѣстимостью въ 100 к. с. и титровался децинормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра. Не содержитъ-ли дистиллятъ слѣдовъ сѣрной кислоты, случайно попавшихъ при перегонкѣ, указывала реакція на сѣрно-кислый барій: къ подкисленному соляной кислотой дистилляту приливалась капля раствора хлористаго барія. Индикаторомъ конца реакціи титрованія служилъ 4% спиртовый растворъ фенолфталеина, отъ прибавленія 3 капель котораго получалось при концѣ титрованія интензивно розовое окрашиваніе, не исчезавшее въ теченіи болѣе или менѣе долгаго времени. На первыя 100 куб. сантим. дистиллята при титрованіи его пошло 0,9 к. с. децинормальнаго раствора ѣдкаго натра. Количество куб. сант. этого раствора, необходимое для нейтрализаціи летучихъ жирныхъ кислотъ изъ 5 граммъ жира представляетъ величину числа Reichert-Meissl'я и число это для овсянаго жира такимъ образомъ равно 0,9.

Омыляя жиръ и разлагая мыло сѣрной кислотой вышесказаннымъ образомъ, я извлекъ въ дистиллятѣ летучія жирныя кислоты еще изъ 80 граммъ жира. Дистиллятъ профильтрованный, насыщенный децинормальнымъ растворомъ ѣдкаго натра, выпаривался въ выпарительной чашкѣ на водяной банѣ, причемъ наблюдалось, чтобы реакція его все время выпариванія была щелочная; какъ только она дѣлалась кислой, снова подливался децинормальный растворъ ѣдкаго натра. Индикаторомъ щелочной реакціи служилъ также и здѣсь фенолфталеинъ. По окончаніи выпариванія натронная соль летучихъ кислотъ, собранная въ чашкѣ, представляла слегка розовый порошокъ 0,2140 граммъ вѣсомъ.

Незначительное количество летучихъ жирныхъ кислотъ въ этой натронной ихъ соли не давало возможности опредѣлить

отдѣльныя летучія жирныя кислоты въ общей ихъ смѣси. Поэтому я сдѣлалъ пробу на присутствіе одной муравьиной кислоты въ ихъ числѣ и приготовилъ ихъ серебряную соль.

Въ колбочку вмѣстимостью въ 150 к. с. положено все количество натронной соли летучихъ кислотъ и прилито 9 к. с. раствора сѣрной кислоты (1 : 10) и 100 к. с. дистиллированной воды. Содержимое колбы перегонялось на открытомъ огнѣ; отогнавъ 90 к. с. дестиллята, я прилилъ еще 30 к. с. воды къ остатку, находившемуся въ колбѣ, и получилъ еще 30 к. с. дистиллята, полагая, что теперь всѣ летучія жирныя кислоты перешли въ отгонъ. При этой отгонкѣ, ровно какъ и при отгонкѣ летучихъ жирныхъ кислотъ изъ жира, всякій разъ наблюдалось, что на стѣнкахъ внутренней трубки холодильника, въ алонжѣ и на фильтрѣ, черезъ который проходилъ дистиллятъ, содержащій летучія жирныя кислоты, получался бѣлый хлопчатый осадокъ съ непріятнымъ запахомъ прогоркласо масла или пота и видимо отчасти испарявшійся при комнатной температурѣ. Осадокъ этотъ собранъ былъ между часовыми стеклами.

Чтобы опредѣлить, не заключается-ли муравьиная кислота въ смѣси летучихъ жирныхъ кислотъ въ дистиллятѣ, я сдѣлалъ пробу возстановленія съ окисью ртути. Часть дистиллята отлилъ въ пробирку, прибавилъ немного окиси ртути и прокипятилъ. Извлекши жидкость изъ пробирки пропускной бумагой, въ сухомъ осадкѣ на днѣ пробирки можно было въ лупу ясно различить шарики металлической ртути. Для пробы возстановленія съ серебромъ былъ влитъ въ пробирку амміачный растворъ азотнокислаго серебра, къ нему прилитъ дистиллятъ съ летучими жирными кислотами; послѣ кипяченія въ теченіе нѣсколькихъ минутъ ясно получились на днѣ пробирки осадокъ, а на стѣнкахъ зеркало изъ возстановленнаго металлическаго серебра. Присутствіе муравьиной кислоты такимъ образомъ можно считать установленнымъ.

Для приготовленія серебряной соли летучихъ жирныхъ кислотъ я сначала приготовилъ углесеребряную соль, для

чего къ 5% раствору азотнокислаго серебра приливалъ крѣпкій растворъ углекислаго натра до тѣхъ поръ, пока переставъ выдѣляться на дно осадокъ, который и промывался водой отъ избытка соды или отъ избытка свободнаго азотнокислаго серебра; пробой при этомъ былъ растворъ хлористаго барія, не дававшій уже бѣлой мути въ промывной водѣ. Послѣ этого въ углесеребряную соль влитъ дистиллятъ съ летучими жирными кислотами; смѣсь размѣшивалась въ теченіи нѣкотораго времени и, затѣмъ подогрѣтая, профильтрована въ выпарительную стеклянную чашку. Фильтратъ, содержащій серебряную соль летучихъ жирныхъ кислотъ, въ этой чашкѣ былъ помѣщенъ въ эксикаторъ, соединенный съ воздушнымъ насосомъ для выпариванія въ разрѣженномъ пространствѣ и при отсутствіи свѣта. Черезъ 19 дней, когда растворъ серебряной соли совершенно выпарился, на стѣнкахъ чашки оказалось возстановленное серебро, а на днѣ весьма мало блестокъ трудно различимой въ лупу формы. Затѣмъ, находящаяся въ чашкѣ серебряная соль летучихъ жирныхъ кислотъ растворена въ горячей водѣ. Горячій растворъ профильтрованъ и выпаренъ на водяной банѣ. Взвѣшиваніе дало 0,0340 грм. серебряной соли летучихъ жирныхъ кислотъ. Переводя серебро, заключающееся въ этой соли, въ іодистое, 0,0340 грм. соли дали 0,0277 грм. AgJ, или 37,35% Ag.

Для соли муравьиной кислоты вычислено 70,48%, Ag. Вышеупомянутый бѣлый хлопчатый осадокъ, собранный на фильтрѣ послѣ фильтраціи дистиллята съ летучими жирными кислотами, имѣлъ точку плавленія при 34°—35°, (каприловая кислота плавится при 16,5°, каприновая — при 31,3°, лауриновая—при 48,6°); подъ микроскопомъ при увеличеніи въ 460 разъ можно было различить рядомъ съ безформенными шарообразными массами игольчатые кристаллы, большей и меньшей величины. Послѣ подогрѣванія препарата количество игольчатыхъ кристалловъ значительно увеличилось.

Такимъ образомъ, въ свѣжемъ жирѣ овса содержится не-

значительное количество летучихъ жирныхъ кислотъ; есть указаніе на присутствіе въ числѣ ихъ муравьиной кислоты и, малорастворимыхъ въ водѣ, летучихъ жирныхъ кислотъ.

Присутствіе въ жирѣ оксикислотъ констатируется посредствомъ опредѣленія такъ называемаго ацетильнаго числа. Число это даетъ возможность опредѣлить количественное содержаніе спиртовыхъ водныхъ остатковъ въ какомъ-нибудь веществѣ замѣщеніемъ ацетиловой группой, и по содержанію гидроксиловъ такимъ образомъ заключаютъ о содерженіи оксикислотъ въ жирѣ, или въ смѣси жирныхъ кислотъ.

Для опредѣленія ацетильнаго числа жирныхъ кислотъ по способу Benedikt'a и Ulzera [1]) я поступалъ слѣдующимъ образомъ: 30 граммъ нелетучихъ жирныхъ кислотъ съ 40 грм. ангидрида уксусной кислоты кипятились съ обратнымъ холодильникомъ въ теченіи 2-хъ часовъ въ небольшой колбочкѣ; переливъ, затѣмъ, содержимое въ литровую колбу и прибавивъ туда около 600 к. с. воды, продолжалъ кипяченіе еще полчаса, при пропусканіи въ смѣсь воздуха черезъ стеклянную трубку, доходившую до дна колбы, во избѣжаніе сильнаго кипѣнія жидкости толчками. Удаляя послѣ кипяченія воду изъ колбы посредствомъ сифона и замѣняя ее новой порціей, я кипятилъ смѣсь всякій разъ по полчаса. Когда, слитая изъ колбы, вода не давала уже болѣе кислой реакціи отъ слѣдовъ уксусной кислоты, ацетилированныя такимъ образомъ жирныя кислоты были слиты въ чашку и помѣщены въ эксикаторъ. Навѣску изъ нихъ въ 4,1004 грм., растворенную въ чистомъ алкоголѣ, по прибавленіи 3 капель фенолфталеина, я титровалъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали (0,02504 гр. в. 1 к. с.), котораго для нейтрализаціи потребовалось 31,2 к. с., или

[1]) Monatsheite für Chemie. VIII. 40.

0,78124 грм. KHO. Откуда ацетилъ-кислотное число равно 190,53. Затѣмъ, было пролито 10 к. с. означеннаго спиртоваго раствора ѣдкаго кали и подогрѣто до начала кипѣнія; при обратномъ титрованіи ½ нормальнымъ растворомъ соляной кислоты (1 к. с. котораго соотвѣтствовалъ 1,12 к. с. раствора щелочи), его потребовалось 6,9 к. с., которымъ соотвѣтствуютъ 7,7 к. с. раствора щелочи, слѣдовательно, остальные 2,3 к. с. спиртоваго раствора ѣдкаго кали или 0,05759 грм. KHO, пошли на замѣщеніе въ оксикислотахъ ацетиловой группы; откуда ацетильное число равно 14,0. Среднее изъ трехъ опредѣленій ацетилъ-кислотное число равно 191,7, а ацетильное равно 13,7. Изъ полученнаго ацетильнаго числа можно заключить о незначительномъ содержаніи оксикислотъ въ жирѣ овса.

Свойство непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ, въ свободномъ ихъ состояніи, или въ видѣ глицеродовъ, соединяться съ галоидами даетъ возможность опредѣлить содержаніе этихъ кислотъ въ жирѣ. Количество присоединяющагося іода, выраженное въ процентахъ взятаго жира, даетъ такъ называемое іодное число, которое имѣетъ важное значеніе въ смыслѣ указанія на присутствіе или отсутствіе непредѣльныхъ кислотъ. По величинѣ іоднаго числа можно судить и о непредѣльности даннаго вещества. При опредѣленіи іоднаго числа методъ Hubl'я [1]) даетъ болѣе постоянные и вѣрные результаты. Способъ этотъ состоитъ въ томъ, что непредѣльныя соединенія черезъ присоединеніе хлора и іода переводятся въ предѣльныя. При обыкновенныхъ условіяхъ дѣйствіе іода на жиръ крайне неравномѣрно, въ алкогольномъ же растворѣ, въ присутствіи хлорной ртути, реакція идетъ гладко и при нормаль-

[1]) Polytechn. Journ., 1884 г., 253 т., 281 стр.

ной температурѣ. При этомъ происходитъ, вѣроятно, такая реакція, что хлоръ сулемы и частью іодъ прямо соединяются съ непредѣльнымъ веществомъ, свободное же сродство ртути насыщается іодомъ съ образованіемъ іодной ртути [1]).

Для опредѣленія іоднаго числа по Hubl'ю требуется растворъ іода [2]), приготовленный раствореніемъ 25 граммъ его въ 500 к. с. 95% спирта; затѣмъ онъ смѣшивается съ растворомъ 30 гр. $HgCl_2$ также въ 500 к. с. 95% спирта. Смѣсь эта бываетъ готова только черезъ сутки; титръ ея долженъ быть установленъ, а при стояніи время отъ времени провѣряемъ, по раствору сѣрноватисто-кислаго натра, который получается раствореніемъ 24 гр. на литръ воды. Титръ $Na_2S_2O_3$ устанавливается по отвѣшенному количеству іода. Послѣдній въ количествѣ около 0,5 гр. осторожно сублимируется между двумя часовыми стеклышками; когда осядетъ на верхнемъ стеклышкѣ около половины взятаго іода, возгонку кончаютъ и взвѣшиваютъ отсублимированный іодъ, его затѣмъ растворяютъ въ 10 к. с. воды, содержащей 1 гр. іодистаго калія и титруютъ изъ бюретки растворомъ сѣрноватисто-кислаго натра до наступленія желтоватаго окрашиванія, тогда прибавляютъ нѣсколько капель крахмальнаго клейстера и доканчиваютъ прибавленіе раствора $Na_2S_2O_3$ до исчезанія синяго окрашиванія жидкости. Далѣе для опредѣленія іоднаго числа нужны еще 1% растворъ крахмальнаго клейстера, 10% растворъ іодистаго калія и хлороформъ для растворенія жира. Хлороформъ долженъ быть предварительно испробованъ, для этого въ 10 к. с. его прибавляютъ 10 к. с. вышеописаннаго титрованнаго раствора іода и оставляютъ стоять; хлороформъ считается годнымъ, если по истеченіи 2—3 часовъ количество іода не измѣнится.

---

[1]) Буличъ. Окисл. діаллилщавел. кислоты. Ж. р. физ.-хим. общ. 1887 г., 92 стр., отд. I.

[2]) Капошниковъ. Рук. къ химич. изслѣд. питат. и вкус. в. вещ., 1891 г.

Опредѣленіе іоднаго числа изслѣдуемаго жира я производилъ слѣдующимъ образомъ: отвѣшивалъ 0,3—0,4 гр. жира (какъ невысыхающаго), растворялъ его въ 10 к. с. хлороформа въ колбѣ съ притертой пробкой, емкостью около 200 к. с. и прибавлялъ 20 к. с. раствора іода; жидкость послѣ взбалтыванія не мутнѣла. Черезъ 12 часовъ, прибавивъ въ этаго буро-окрашенную прозрачную смѣсь 15 к. с. раствора іодистаго калія и 140 к. с. воды, я начиналъ приливать при постоянномъ взбалтываніи растворъ сѣрноватисто-кислаго натра до наступленія желтаго окрашиванія. Теперь прибавляяся растворъ крахмальнаго клейстера и титрованіе доканчивалось. Количество іода, вычисленное въ процентахъ по отношенію ко взятому количеству масла, и давало іодное число.

Взято жира.	Присоед. іода.	Іодн. число.	Средн. іодн. число.
0,3320 гр.	0,2095 гр.	63,11 гр.	
0,3340 »	0,2105 »	63,03 »	62,83 гр.
0,3570 »	0,2226 »	62,36 »	

На основаніи іодного числа можно заключить, что жиръ овса въ своемъ составѣ содержитъ непредѣльныя кислоты. Величина найденнаго іоднаго числа получилась меньше 86,20, теоретическаго іоднаго числа для олеина; поэтому можно думать, что жиръ овса содержитъ извѣстное количество жирныхъ кислотъ, индиферентныхъ къ іоду, почему іода присоединяется меньше того количества, какое могло бы присоединиться, если-бы жиръ представлялъ собой напримѣръ чистый олеинъ.

Для опредѣленія іоднаго числа смѣси жирныхъ кислотъ, я предварительно удалилъ изъ этой смѣси все, что могло тамъ находиться въ видѣ примѣси подъ именемъ «не жира». При омыленіи жира ѣдкой щелочью въ спиртовомъ растворѣ и разложеніи его сѣрной кислотой для извлеченія заключавшихся въ жирѣ, летучихъ жирныхъ кислотъ, жиръ претерпѣвалъ разложеніе на свои составныя части — глицеринъ и

жирныя кислоты; изъ этихъ послѣднихъ послѣ промывки ихъ теплой водой отъ слѣдовъ сѣрной кислоты, я приготовилъ натронную соль, для чего было взято 70 граммъ жирныхъ кислотъ, 28 гр. ѣдкаго натра и 560 к. с. 80% спирта. Смѣсь эта сначала кипятилась въ теченіе часа съ обратнымъ холодильникомъ, а затѣмъ вылитая въ чашку выпаривалась на водяной банѣ до суха при постоянномъ помѣшиваніи. Я попробовалъ сначала въ аппаратѣ Soxhlet'а экстрагировать эфиромъ все, что составляетъ не жиръ, измельчивъ предварительно твердое мыло и заключивъ его въ капсулю изъ шведской бумаги; но оказалось, что въ аппаратѣ Soxhlet'а оно скоро принимало форму компактной массы, малодоступной дѣйствію эфира. Тогда къ мылу въ порошкообразномъ видѣ приливался въ большомъ количествѣ эфиръ и, простоявъ на холоду 2—3 часа, отфильтровывался; это повторялось нѣсколько разъ, пока профильтрованный эфиръ пересталъ давать мутное пятно на часовомъ стеклышкѣ. Для освобожденія изъ мыла жирныхъ кислотъ, оно подверглось нагрѣванію съ растворомъ сѣрной кислоты (1 : 10); послѣ чего жирныя кислоты было промыты теплой водой. Часть жирныхъ кислотъ, высушенная въ эксикаторѣ, послужила къ опредѣленію точки плавленія и іоднаго числа. Смѣсь жирныхъ кислотъ плавилась при 24° и застывала при 14°.

Для опредѣленія іоднаго числа взято:

Жирн. кисл.	Присоед. іода	Іодное число.	Сред. іод. число.
0,3720 гр.	0,3478 гр.	93,52	—
0,3860 »	0,3563 »	92,83	93,16
0,3910 »	0,3656 »	93,15	

При опредѣленіи іоднаго числа растворъ іода приливался въ количествѣ 25 к. с., такъ какъ при прилитіи 20 к. с. его, смѣсь черезъ три часа изъ темно-бурой обезцвѣчивалось до слабо-желтаго окрашиванія. Іодное число для смѣси жирныхъ кислотъ получилось большее, чѣмъ для чистой олеиновой

кислоты (90,07), и можно думать, что въ числѣ кислотъ находятся, кромѣ олеиновой, еще и другія, способныя присоединять болѣе іода чѣмъ олеиновая кислота.

По t° плавленія нерастворимыхъ кислотъ уже можно приблизительно судить о содержаніи въ жирѣ твердыхъ и жидкихъ кислотъ.

Для болѣе точнаго опредѣленія жидкихъ и твердыхъ кислотъ въ ихъ смѣси пользуются свойствомъ жидкихъ кислотъ давать свинцовыя соли, растворимыя въ эфирѣ, тогда какъ свинцовыя соли твердыхъ кислотъ въ немъ почти нерастворимы. Приготовленіемъ свинцовой соли я сдѣлалъ попытку выдѣлить изъ смѣси жидкія кислоты.

Взято было 3 грамма смѣси жирныхъ кислотъ и 10 граммъ измельченной и смоченной въ водѣ окиси свинца въ небольшую колбочку. Подогрѣвая содержимое колбы на водяной банѣ до смѣшенія, я старался при этомъ совершенно омыленную массу (свинцовый пластырь) размазывать по стѣнкамъ колбы; затѣмъ, приливъ эфира, кипятилъ съ обратнымъ холодильникомъ въ теченіе часа. Эфиръ, въ которомъ растворились свинцовыя соли жидкихъ кислотъ, не давалъ кислой реакціи, слѣдовательно не было свободныхъ жирныхъ кислотъ, не вступившихъ въ соединеніе съ окисью свинца. Профильтрованный эфирный растворъ свинцовыхъ солей выпаренъ и получены свинцовыя соли жидкихъ кислотъ.

Часть этихъ свинцовыхъ солей растворена въ эфирѣ, и къ раствору прилита сѣрная кислота (1 : 10) въ такомъ количествѣ, что сѣрная кислота была въ избыткѣ. Выдѣлившіяся въ эфирномъ растворѣ жидкія жирныя кислоты промыты водой въ раздѣлительной воронкѣ и, по удаленіи слѣдовъ эфира выпариваніемъ, имѣли желтый цвѣтъ, запахъ деревяннаго масла,

плавились при 19°, сгущались при 9° и не затвердѣвали. Опредѣлено іодное число ихъ по Hubl'ю:

Взято жирн. кисл.	Присоед. іода.	Іодное число.	Сред. іод. число.
0,3146 гр.	0,3623 гр.	115,19	—
0,3223 »	0,3696 »	114,69	114,94

Другая часть свинцовыхъ солей растворена въ 75% спиртѣ, разложена сѣрной кислотой (1 : 10) и послужила къ опредѣленію количества свинца, вошедшаго въ соединеніе съ кислотами.

Свинцовыя соли.	Сѣрно-кисл. свинца.	Металлич. свинц.	Въ среднемъ
3,8155 гр. дали	1,2289 гр. или	26,33%	
3,7120 » »	1,1864 » »	26,14%	26,23%

Вычислено теоретически для олеиновой кислоты — свинца 26,9 процента въ ея свинцевой соли.

Іодное число указало только на присутствіе въ смѣси жирныхъ кислотъ—кислоты съ большей непредѣленостью чѣмъ олеиновая.

Извѣстно, что жидкія невысыхающія растительныя масла состоятъ главнымъ образомъ изъ глицеридовъ олеиновой и подобныхъ ей кислотъ.

При дѣйствіи азотистой кислоты олеиновая кислота превращается въ кристаллическій изомеръ—элаидиновую кислоту; другія-же кислоты остаются жидкими. Сущность дѣйствія азотистой кислоты остается до сихъ поръ не разъясненной, но это обстоятельство даетъ возможность опредѣлить присутствіе олеиновой кислоты во многихъ маслахъ, посредствомъ такъ называемой элаидиновой пробы.

Для опредѣленія въ жирѣ овса присутствія олеиновой кислоты въ числѣ другихъ жирныхъ кислотъ, я также сдѣлалъ

съ этимъ жиромъ эланциновую пробу слѣдующимъ образомъ [1]): взялъ 10 к. с. жира овса и столько-же 25% азотной кислоты въ большую пробирку и опустилъ на дно ея 1 граммъ мѣди.

Черезъ 4 часа жиръ превратился въ довольно твердую массу, изъ чего и можно заключить о содержаніи въ жирѣ овса олеиновой кислоты.

Для выдѣленія изъ общей смѣси жирныхъ кислотъ, каждой въ отдѣльности, въ чистомъ видѣ, я примѣнилъ способъ фракціонированной перегонки, переведя предварительно жирныя кислоты въ этиловые ихъ эфиры.

Для этой цѣли взято было въ небольшую колбочку 55 гр. жирныхъ кислотъ и равное по объему количество 95% спирта. Помѣщенная во избѣжаніе нагрѣванія въ холодную воду со льдомъ смѣсь эта въ колбочкѣ насыщалась газообразнымъ HCl въ теченіе 5 часовъ. Когда при взбалтываніи почернѣвшая смѣсь выдѣляла въ избыткѣ свободные пары хлористоводородной кислоты, она для болѣе совершенной этеризаціи оставлена была еще стоять на холоду въ продолженіи 20 часовъ. Затѣмъ, полученная такимъ образомъ, смѣсь эфировъ жирныхъ кислотъ тщательно была промыта водой въ раздѣлительной воронкѣ отъ свободной хлористоводородной кислоты, послѣ чего она значительно просвѣтлѣла и приняла красно-бурый цвѣтъ. Для совершеннаго удаленія изъ нея воды, которая могла остаться при промываніи, въ колбу положено нѣсколько кусочковъ хлористаго кальція и прилитъ сѣрный эфиръ. Профильтрованная черезъ сутки, эта смѣсь эфировъ жирныхъ кислотъ, по отгонѣ изъ нея сѣрнаго эфира, подвергнута дробной перегонкѣ въ аппаратѣ Кесслера и Горбова, состоящемъ изъ колбочки, вмѣстимостью въ 150 к. с. съ при-

[1]) Vortmann. Anleitung zur Chemisch. Analyse oran. Stoffe. 1891. 196.

паянной къ ея горлышку стеклянной трубкой для соединенія съ холодильникомъ, который другимъ своимъ концомъ соединяется со стеклянным цилиндромъ, съ плотно прилегающей крышкой. Въ цилиндрѣ помѣщена подставка съ пронумерованными пробирками, вращающаяся при помощи наружной ручки. Черезъ пробку въ колбу проходилъ термометръ и капиллярная трубочка, достигавшая до дна колбы, во избѣжаніе бурленія и перебрасыванія жидкости при сильномъ нагрѣваніи. Перегонка велась въ разрѣженномъ атмосферномъ давленіи, доведенномъ въ аппаратѣ до 102,5 mm. посредствомъ водянаго насоса. Отдѣльныя фракціи, перегонявшіяся въ предѣлахъ колебаній около 5 градусовъ, собирались въ отдѣльныя пробирки. Такимъ образомъ получились фракціи перегона:

Въ пробиркѣ №№	При t.	При давленіи.	Приблизительное количество.
1	119°—136°	122,5 mm.	2 гр.
2	140 —165	—	4 »
3	168 —180	102,5 »	6 »
4	215 - 220	—	8 »
5	224 —228	—	12 »
6	228 —231	—	6 »
7	231 —240	—	3 »

Взято было еще 90 граммъ жирныхъ кислотъ, этеризированы и подвергнуты перегонкѣ при тѣхъ же условіяхъ. При этомъ получены слѣдующія фракціи перегона:

Въ пробиркѣ. №№	При t.	При давленіи.	Приблизительное количество.
1′	120°—146°	122,5 mm.	6 гр.
2′	146 —168	—	8 »
3′	169 —180	—	6 »
4′	215 —220	102,5 »	8 »
5′	223 —224	—	12 »
6′	224 —228	—	12 »
7′	228 —231	—	12 »
8′	231 —242	—	6 »

При перегонкѣ эфировъ въ обоихъ случаяхъ первыя три порціи и послѣдняя перегонялись сравнительно медленно и въ довольно широкихъ границахъ температурныхъ колебаній. При первой перегонкѣ жидкость вначалѣ кипѣнія иногда бурлила очень сильно и происходило ея перебрасываніе. Начиная съ четвертой порціи перегонка шла гладко. Первыя порціи эфировъ имѣли желтоватый цвѣтъ, остальныя порціи представлялись безцвѣтными, прозрачными, подвижными, съ рѣзкимъ непріятнымъ запахомъ, который впослѣдствіи исчезъ. Перегонка прекращалась въ обоихъ случаяхъ, какъ только въ колбѣ замѣчалось появленіе дыма, указывавшаго на начало разложенія перегоняемаго вещества. Остатокъ отъ перегона въ колбѣ имѣлъ очень густую консистенцію и трудно растворялся въ эфирѣ. Затѣмъ порціи эфировъ въ пробиркахъ № 5, 6, 5'6' и 7', перегонявшіяся въ предѣлахъ 223—231° слитыя вмѣстѣ еще разъ были перегнаны, причемъ получились фракціи:

Въ пробиркѣ №№	Т. кипѣнія при	При атмосферн. давленіи.	Приблизительное количество.
1	220°—224°	102,5 mm.	2 гр.
2	225 —228	— »	12 »
3	228	— »	11 »
4	228 —231	— »	12 »

Эфиры сохранялись въ хорошо закупоренныхъ пробиркахъ, изъ которыхъ воздухъ былъ вытѣсненъ угольной кислотой.

Теперь предстояло изъ эфировъ выдѣлить жирныя кислоты и подвергнуть ихъ опредѣленію какъ болѣе или менѣе однородный продуктъ. Для обработки сначала взято содержимое пробирки № 3. Эфиръ, заключавшійся въ ней, давалъ нейтральную реакцію, удѣльный вѣсъ его, отнесенный къ водѣ при 15°, равенъ 0,877. Іодное число по Hübl'ю изъ двухъ опредѣленій:

Эфира.	Присоедин. іода.	Іодное число.	Среднее іодное число.
0,3517 грм.	0,2668 грм.	75,80	76,02
0,3396 »	0,2589 »	76,24	

Далѣе, смѣсь изъ 10 грм. этого эфира съ прибавленіемъ 4 грм. ѣдкаго кали и 100 к. с. воды подвергнута кипяченію съ обратнымъ холодильникомъ приблизительно около $^3/_4$ часа для омыленія эфира сперва водной щелочью. Съ первыми 50 к. с. оттона сдѣлана была, вполнѣ удавшаяся, іодоформная проба на присутствіе въ дистиллятѣ спирта, чтобы убѣдиться, что обрабатываемое вещество представляетъ, дѣйствительно, этиловый эфиръ, и что омыленіе идетъ успѣшно. Для окончательнаго и болѣе совершеннаго омыленія въ колбу прилито спирта, и кипяченіе съ обратнымъ холодильникомъ продолжалось еще полчаса. Получилась желтоватая равномѣрно прозрачная жидкая масса. Спиртъ былъ изъ нея выпаренъ, къ остатку прибавленъ слабый растворъ сѣрной кислоты (1 : 10) и нагрѣваніе снова продолжалось для выдѣленія изъ мыла жирной кислоты, тщательно затѣмъ промытой горячей водой. Полученная такимъ образомъ жирная кислота, застывающая уже при нормальной температурѣ въ бѣлую, съ легкимъ желтымъ оттѣнкомъ, довольно плотную массу, имѣла точку плавленія при 37° — 38°, застывала при 20° — 19°.

Полагая, что въ полученномъ продуктѣ я имѣю одну болѣе или менѣе чистую непредѣльную кислоту, оставалось опредѣлить ея натуру.

Основываясь на способности непредѣльныхъ двуосновныхъ кислотъ присоединять гидроксильныя группы при окисленіи ихъ марганцовокислымъ каліемъ, проф. Зайцевъ [1]) доказалъ

[1]) Журн. р. физико-химич. общ., т. XXI, стр. 25.

Харківського Ветеринарного Інституту
Шифр
BIBLIOTEKA

общность этой реакціи и для одноосновныхъ непредѣльныхъ кислотъ, и важное значеніе ея для изслѣдованія непредѣльныхъ кислотъ.

При дѣйствіи упомянутаго окислителя непредѣльныя кислоты даютъ оксикислоты предѣльнаго ряда со столькими же атомами углерода, сколько ихъ было въ подвергшейся окисленію кислотѣ, и всегда присоединяютъ столько паръ гидроксильныхъ группъ, сколько находится въ ихъ строеніи двойныхъ связей атомовъ углерода. По продуктамъ окисленія заключаютъ уже и о природѣ изслѣдуемой непредѣльной кислоты. Этимъ способомъ получена диоксистеариновая кислота окисленіемъ олеиновой [1]), диоксибегеновая окисленіемъ эруковой [2]), триоксистеариновая изъ рициноловой [3]), тетраоксистеариновая изъ льняной кислоты [4]) и проч. Способъ этотъ описывается и у Benedikt'a [5]), какъ давшій хорошіе результаты при изслѣдованіи жирныхъ кислотъ Bauer'омъ [6]), Hazura [7]), Grüssner'омъ [8]) и другими.

Для опредѣленія натуры выдѣленной мною кислоты я также воспользовался методомъ, указаннымъ проф. Зайцевымъ, окисливъ ее марганцовокислымъ каліемъ въ щелочномъ растворѣ. Реагирующія вещества брались въ пропорціи, приведенной у Реформатскаго [9]).

Взято было 8 гр. кислоты 1,6 гр. ѣдкаго кали и 480 к. с. воды. Растворивъ въ фарфоровой чашкѣ щелочь сначала въ небольшомъ количествѣ воды, я нейтрализовалъ въ этомъ растворѣ кислоту, приливая постепенно остальную часть воды.

---

[1]) Зайцевъ. Ж. р. физ.-химич. общ., т. XVII, отд. I, стр. 417.
[2]) Урванцовъ. Ж. р. физ.-химич. общ., т. XXI, отд. I, стр. 13.
[3]) Дювъ. Тамъ-же, стр. 17.
[4]) Реформатскій. Тамъ-же, т. XXI, отд. I, стр. 202.
[5]) Analyse d. Fette und Wachsarten.
[6]) Monatsh. für Chem. 7, 216.
[7]) Zitzungsb. d. Wiener. Ac. der Wissenschaft. Abth. II Bd. 98. 53.
[8]) Monatshefte für Chem. 1888. 475.
[9]) Ж. р. физико-химич. общ., т. XXI, отд. I, стр. 216.

Когда омыленная кислота растворилась въ водѣ, къ раствору при постоянномъ помѣшиваніи приливался по каплямъ изъ раздѣлительной воронки 8 граммъ минеральнаго хамелеона, растворенного въ 300 к. с. воды; чашка отъ нагрѣванія охлаждалась въ водѣ со снѣгомъ. Смѣсь въ чашкѣ отъ хамелеона сначала сдѣлалась темно-зеленой, а потомъ красно-бурой, изъ нея выдѣлялся осадокъ перекиси марганца; при реакціи ощущался запахъ, напоминающій запахъ озона.

По прилитіи всего количества хамелеона, содержимое чашки простояло при обыкновенной t° около 20 часовъ, а затѣмъ нагрѣвалось до кипѣнія и жидкая часть отфильтровывалась; кипяченіе перекиси марганца съ вновь приливаемой порціей воды повторялось, пока фильтратъ не пересталъ давать муть отъ сѣрной кислоты. Собранные вмѣстѣ фильтраты, имѣвшіе слегка желтый цвѣтъ, охлажденные до нормальной температуры, разлагались слабой сѣрной кислотой (1:10), при чемъ выдѣлился бѣлый хлопчатый осадокъ. Отфильтрованный отъ жидкости, осадокъ этотъ, — продуктъ окисленія, имѣвшій сальный видъ, просушивался протираніемъ на фильтровальной бумагѣ и промывался сѣрнымъ эфиромъ, первыя порціи котораго окрасились въ слабый желтый цвѣтъ.

Полученный безцвѣтный продуктъ, растворенный затѣмъ горячимъ спиртомъ на фильтрѣ, выкристаллизовывался въ нѣсколькихъ чашкахъ, куда послѣдовательно сливался маточный растворъ. По испареніи спирта отдѣльныя фракціи кристаллическаго вещества промыты были еще разъ эфиромъ и перекристаллизованы изъ горячаго спирта.

Опредѣляя точку плавленія и форму кристалловъ отдѣльныхъ порцій кристаллическаго вещества, я получилъ:

въ 1-й	порціи	кристаллы	плавились	при	128	град.,	застыв.	при	119 град
во 2-й	»	»	»	»	126	»	»	»	119 »
въ 3-й	»	»	»	»	124—126	»	»	»	115 »
» 4-й	»	»	»	»	120	»	»	»	105 »
» 5-й	»	»	»	»	105	»	»	»	97 »

Въ первой порціи кристаллы имѣли форму правильныхъ удлиненныхъ ромбовъ, или-же ромбовъ съ притупленными двумя противоположными углами плоскостями, параллельными короткой діагонали ромба, отчасти встрѣчались кристаллы въ видѣ очень удлиненныхъ четыреугольныхъ табличекъ и иголъ. Всѣ порціи состояли изъ кристалловъ описанныхъ формъ. Въ послѣднихъ двухъ порціяхъ подъ микроскопомъ можно было видѣть и безформенныя массы. Эти порціи уже черезъ 3 дня приняли желтоватый цвѣтъ. Очевидно было, что полученное кристаллическое вещество представляетъ смѣсь различныхъ продуктовъ, и можетъ быть не вполнѣ окисленныхъ. Первая, преобладающая по величинѣ порція кристаллическаго вещества, промытая эфиромъ еще разъ и выкристаллизованная изъ горячаго спирта, давала снова точку плавленія при 128 град. Остальныя 4 порціи, соединенныя вмѣстѣ, послѣ перекристаллизовыванія давали точку плавленія 124 град.

Взявъ 0,3584 гр. изъ первой порціи и растворивъ горячимъ спиртомъ въ стаканѣ, я попробовалъ титрованіемъ $^{1}/_{4}$ нормальнымъ спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали опредѣлить количество щелочи, нужное для насыщенія этой кислоты, и получить калійную ея соль. Конецъ реакціи при титрованіи не получился рѣзко выраженнымъ, на днѣ стакана появились при этомъ масло-подобныя капли, растворявшіяся отъ прилитія воды. Серебряная соль этой кислоты быстро разлагалась при высушиваніи въ эксикаторѣ и не дала потому прочныхъ результатовъ при ея изслѣдованіи. Выдѣлить чистый продуктъ очисткой и перекристаллизаціей вслѣдствіе незначительнаго количества вещества, не представлялось возможнымъ.

Тогда я соединилъ вмѣстѣ въ количествѣ 24 грм. порціи эфировъ жирныхъ кислотъ, перегонявшіяся одну при 225°—228° (№ 2) и другую при 228°—231° (№ 4); омыленіемъ щелочью въ спиртовомъ растворѣ и разложеніемъ слабой сѣрной кислотой выдѣлилъ жирную кислоту около 22 граммъ по вѣсу, плавившуюся при 34°—35° и застывавшую при 29°—27°, и

окислилъ ее марганцево-кислымъ каліемъ въ щелочномъ растворѣ. Реакція окисленія произведена при тѣхъ-же условіяхъ, какъ и въ первый разъ. Разложеніемъ фильтрата сѣрной кислотой полученъ продуктъ въ видѣ бѣлой рыхлой массы; при протираніи между фильтровальной бумагой онъ сдѣлался болѣе плотнымъ. Подсушенный слегка на водяной банѣ и промытый въ измельченномъ видѣ большимъ количествомъ эфира, продуктъ этотъ послѣ многократной перекристаллизовки изъ горячаго спирта далъ три порціи бѣлаго кристаллическаго вещества.

1-я порція плавилась при			127°	и застывала при	115°
2-я	»	»	»	130—232	»	116—118
3-я	»	»	»	136—138	»	121—119

Первая самая большая (около 1 грамма) порція состояла изъ тонкихъ игольчатыхъ кристалловъ съ заостренными концами. легко растворялась въ тепломъ спиртѣ; во второй небольшой порціи къ этого рода кристалламъ примѣшивались ромбическіе кристаллы и кристаллы въ формѣ табличекъ съ шестиугольнымъ очертаніемъ. Кристаллы третьей порціи (около 0,1 гр.) имѣли видъ ромбообразныхъ табличекъ, ромбовъ съ усѣченными двумя противоположными углами, тождественными съ кристаллами, полученными при первой попыткѣ окисленія. Кристаллы этой порціи хорошо растворялись въ горячемъ спиртѣ.

Сначала изслѣдована первая порція, вещество которой плавилось при 127° и застывало при 115°. Взято было 0,3595 граммъ жирной кислоты этой, растворено въ горячемъ спиртѣ и титровано спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали, котораго пошло 8,7 к. с. (0,00611 грм. въ 1 к. с.), что составляетъ 0,05316 граммъ ѣдкаго кали, откуда частичный вѣсъ кислоты опредѣленъ равнымъ 369.

Затѣмъ приготовлена была серебряная соль этой кислоты слѣдующимъ образомъ: къ спиртовому раствору калійной соли изслѣдуемой кислоты приливался слабый водный растворъ

азотнокислаго серебра до прекращенія образованія осадка. Полученная на фильтрѣ серебряная соль жирной кислоты въ видѣ бѣлаго рыхлаго осадка промыта водой и горячимъ спиртомъ и высушена въ эксикаторѣ. Опредѣленіе металла въ соли сдѣлано:

1) по хлористому серебру:

Къ 0,1991 грм. серебряной соли тщательно размельченной прилитъ спиртъ и по каплямъ растворъ соляной кислоты. Промытое на беззольномъ фильтрѣ водой, а потомъ горячимъ спиртомъ и высушенное въ эксикаторѣ, AgCl дало:

На 0,1991 грм. серебряной соли получилось 0,0589 грм. AgCl или 0,0443 гр. Ag, или 22,25 %.

2) Опредѣленіе металла по іодистому серебру:

0,2017 гр. серебряной соли измельчано, къ ней прилитъ спиртъ и слабая азотная кислота; затѣмъ къ этому раствору приливался до прекращенія образованія мути 5% растворъ іодистаго калія. Послѣ фильтрованія, промывки водой и горячимъ спиртомъ, высушенное въ эксикаторѣ, AgJ дало:

На 0,2017 гр. серебряной соли получилось 0,0981 гр. AgJ или 0,0450 гр. Ag или 22,30%.

Выкристаллизованная изъ фильтратовъ, полученныхъ при разложеніи серебряной соли, послѣ очистки жирная кислота давала ту же форму кристалловъ и ту же точку плавленія, какъ и все вещество первой порціи.

Основываясь на данныхъ, полученныхъ для разсматриваемой кислоты, можно заключить, что ей должна принадлежать формула $C_{22}H_{44}O_4$ т. е. формула диоксибегеновой кислоты, которая плавится при 127°, застываетъ при 115° и имѣетъ туже кристаллическую форму. Сравнивая далѣе данныя для изслѣдуемой кислоты съ теоретически вычисленными для диоксибегеновой кислоты, видимъ:

Теоретически вычислено для $C_{22}H_{44}O_4$	Найдено для полученной жирной кислоты
На 0,3505 гр. кислоты въ калійной соли ея	
0,05285 гр. KHO	0,05316 гр. KHO
Частичный вѣсъ:	
372	369
Въ серебряной соли:	
22,54% Ag	22,30% Ag.

Сопоставленіе этихъ цифръ говоритъ также за формулу $C_{22}H_{44}O_4$ для полученной кислоты; такимъ образомъ ее должно признать диоксибегеновой. Какъ продуктъ окисленія марганцовокислымъ каліемъ диоксибегеновая кислота ($C_{22}H_{44}O_4$) должна была получиться изъ непредѣльной кислоты съ формулой $C_{22}H_{42}O_3$, т. е. изъ эруковой кислоты, точка плавленія которой 34°, іодное число, теоретически вычисленное [1]), для нея равно 75,15. Непредѣльная кислота, подвергнутая мною окисленію и давшая при этомъ диоксибегеновую кислоту, имѣла точку плавленія при 34°—35°, застыванія при 29°—27°; іодное число эфира этой кислоты опредѣлено 76,02. Далѣе, окисленіемъ эруковой кислоты марганцовокислымъ каліемъ въ щелочномъ растворѣ Урванцовъ [2]) получилъ диоксибегеновую кислоту, кристаллическая форма, точка плавленія и застыванія и результаты изслѣдованія солей которой почти тождественны съ таковыми-же для полученной у меня кислоты. На основаніи вышеизложеннаго слѣдуетъ признать, что выдѣленная изъ смѣси кислотъ въ формѣ эфира, перегонявшагося при 225°—231°, непредѣльная кислота, опредѣленная по продукту окисленія, есть эруковая кислота. Эруковая кислота, какъ глицеридъ, содержится въ большомъ количествѣ въ сурѣпномъ маслѣ, выдѣляясь при стояніи въ видѣ твердыхъ комковъ [3]). Въ жирѣ овса кислота эта вѣроятно и представ-

[1]) Benedikt, стр. 115.
[2]) Журн. р. физ.-хим. Общ. Т. I, стр. 15.
[3]) Каноинниковъ, 402.

ляетъ ту кристалловидную массу, которая выпадаетъ изъ жира при стояніи на холоду, въ большомъ количествѣ, въ видѣ осадка.

Принимая вторую порцію за смѣшанный продуктъ на основаніи двухъ различныхъ формъ кристалловъ, я изслѣдовалъ третью порцію полученнаго кристаллическаго вещества съ точкой плавленія 137°—138°, застыванія 121°—119°, не растворяющагося въ водѣ и эфирѣ, но легко растворяющагося въ горячемъ спиртѣ.

При титрованіи спиртовымъ растворомъ ѣдкаго кали (0,00611 гр. въ 1 к. с.) на 0,0760 гр. кислоты пошло 2,2 к. с. его, или потребовалось 0,01350 гр. ѣдкаго кали, откуда частичный вѣсъ кислоты равенъ 315. Въ серебряной соли этой кислоты опредѣленіе металла по хлористому серебру дало:

0,1071 гр. серебряной соли дало 0,0357 AgCl или 0,0269 Ag или 25,11% Ag. Изслѣдуемой кислотѣ въ виду этого должна принадлежать формула $C_{18}H_{36}O_4$, т. е. формула диоксистеариновой кислоты. При сравненіи найденныхъ данныхъ для изслѣдуемой кислоты съ теоретически вычисленными для диоксистеариновой кислоты:

Теоретически вычислено для $C_{18}H_{36}O_4$	Найдено для жирной кислоты
На 0,0760 гр. кислоты въ калійной соли ея	
0,01349 гр. KHO	0,01350 гр. KHO
Частичный вѣсъ:	
316	315
Въ серебряной соли:	
25,53% Ag	25,11% Ag

видимъ, что формула это подтверждается. Слѣдовательно, кислоту эту слѣдуетъ признать диоксистеариновой $C_{18}H_{36}O_4$, которая получилась окисленіемъ $C_{18}H_{34}O_2$, т. е. олеиновой кислоты. При окисленіи олеиновой кислоты марганцовокислымъ калі-

емъ въ щелочномъ растворѣ проф. Зайцевъ [1]) получилъ диоксистеариновую кислоту, которая имѣла кристаллы ромбической формы съ усѣченными двумя углами, плавилась при 136,5°, застывала при 122°—119°, легко растворялась въ горячемъ спиртѣ, въ незначительномъ количествѣ растворялась въ эфирѣ и была совершенно нерастворима въ водѣ. На основаніи приведенныхъ соображеній кристаллическое вещество третьей порціи слѣдуетъ признать за диоксистеариновую кислоту, полученную окисленіемъ олеиновой кислоты минеральнымъ хамелеономъ въ щелочномъ растворѣ Обработанная мною по способу Зайцева, кислота съ точкой плавленія 34°—35° представляетъ изъ себя эруковую кислоту; олеиновая кислота составляетъ сравнительно незначительную въ ней примѣсь. По приблизительному количественному отношенію отдѣльныхъ порцій эфировъ жирныхъ кислотъ можно, пожалуй, заключить, что въ жирѣ овса эруковая кислота преобладаетъ между другими непредѣльными, въ числѣ которыхъ находятся олеиновая кислота.

Изъ всего вышеизложеннаго можно сдѣлать выводы, что въ свѣжемъ жирѣ овса:

1) Содержатся летучія жирныя кислоты и

2) Оксикислоты въ незначительномъ количествѣ.

3) Въ числѣ непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ находятся эруковая и олеиновая кислоты.

Заканчивая этимъ свою работу, считаю нравственнымъ долгомъ выразить мою искреннюю благодарность глубокоуважаемому профессору С. А. Пржибытку за предложенную тему и за руководство и совѣты при ея выполненіи

Инв. № НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА 1-го Харьк. Мед. Института

---

[1]) Журн. р. физ. хим. общ., т. XVII, в. 7, стр. 417.

ПОЛОЖЕНІЯ.

1) При кишечной непроходимости, причина которой не можетъ быть опредѣлена, слѣдуетъ производить раннюю ляпаратомію.

2) Комбинированное примѣненіе асептики съ антисептикой при леченіи ранъ даетъ лучшіе результаты.

3) Асептическій способъ леченія ранъ въ войскахъ и въ земской практикѣ не можетъ имѣть широкаго примѣненія по недостатку матеріальныхъ средствъ.

4) Предрасполагающимъ моментомъ къ заболѣванію туберкулозомъ весьма часто служитъ сифилисъ.

5) Односторонніе и часто повторяющіеся катарры гортани можно считать раннимъ и вѣрнымъ признакомъ туберкулоза легкихъ.

6) При леченіи эпидемическихъ поносовъ, особенно у дѣтей, креолинъ въ высокихъ клизмахъ даетъ во многихъ случаяхъ весьма удовлетворительные результаты.

7) Для опредѣленія доброкачественности многихъ пищевыхъ продуктовъ первой необходимости должны быть выработаны еще методы, основанные на прочныхъ научныхъ данныхъ.

CURRICULUM VITAE.

Петръ Самоновичъ Молявко-Высоцкій, изъ дворянъ Черниговской губерніи, родился въ 1857 году, вѣроисповѣданія православнаго. По окончаніи средняго образованія въ Новгородсѣверской гимназіи поступилъ въ Императорскую Медико-Хирургическую, нынѣ Военно-Медицинскую Академію, гдѣ и окончилъ курсъ въ 1883 году со степенью лекаря съ отличіемъ (cum eximia laude) и званіемъ уѣзднаго врача. Въ томъ-же году назначенъ младшимъ врачемъ въ 111 пѣхотный Донской полкъ. Въ теченіе двухъ лѣтъ былъ прикомандированъ къ Ковенскому военному госпиталю для несенія ординаторскихъ обязанностей. Въ 1885 году переведенъ въ 146 пѣх. Царицынскій полкъ, а въ 1893 году въ 93 пѣх. Иркутскій полкъ тѣмъ-же званіемъ. На $18^{93}/_{93}$ и $18^{93}/_{94}$ учебные годы прикомандированъ къ Военно-Медицинской Академіи для усовершенствованія въ военно-полевой хирургіи. Въ теченіе $18^{93}/_{93}$ учебнаго года сдалъ экзаменъ на степень доктора медицины.

Настоящую работу подъ заглавіемъ «Изслѣдованіе жира овса» представляетъ для полученія степени доктора медицины.

Бібліотека
Київського Медичн. Інституту
№
Шифр