

О причинах вязкости ржаных заторовъ.

Дипломная работа А. М. Окорокова, студента Химического отдѣленія Томскаго Технологическаго Института.

Изъ всѣхъ хлѣбныхъ припасовъ, употребляемыхъ въ винокурениі, рожь давно уже обратила на себя вниманіе винокуровъ своею особенностью: ржаные заторы тягучи, вязки, благодаря чему ржаной заторъ менѣе подвиженъ, чѣмъ заторы изъ другихъ припасовъ, напр., пшеницы, проса.

Вслѣдствіе своей неподвижности ржаные заторы даютъ и большіе недоборы.

Послѣднее обстоятельство дало поводъ къ тому, что въ лабораторіи питательныхъ веществъ Томскаго Технологическаго Института, по предложенію и подъ руководствомъ профессора Е. Л. Зубашева, было произведено авторомъ данной статьи изслѣдованіе о причинахъ вязкости ржаныхъ заторовъ.

Фактъ вязкости ржаныхъ заторовъ былъ отмѣченъ Ритгаузеномъ въ его сочиненіи: „Die Eiweisskörper der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Ölsamen“.

Причину вязкости ржаного затора Ритгаузенъ находитъ въ какомъ то клейкомъ веществѣ—камеди или ея смѣси съ растительною слизью.

Составъ этого вещества по Ритгаузену выражается химической формулой— $(C_6H_{10}O_5)_n$. Высушенное при $110^{\circ}C$, оно растворяется въ водѣ, но не вполне и послѣ инверсіи даетъ правое вращеніе.

Пользуясь данными названной работы, авторъ попытался болѣе точно изслѣдовать это вещество, а также опредѣлить содержаніе его во ржи и установить природу веществъ, его образующихъ. Изслѣдованію предшествовалъ химическій анализъ зерна, предназначеннаго для опытовъ.

Для опредѣленія содержанія крахмала во взятой ржи послѣдняя разваривалась подъ давленіемъ трехъ атмосферъ въ теченіе двухъ съ половиной часовъ, послѣ чего количество крахмала устанавливалось инверсіоннымъ методомъ помощью раствора Фелинга. При этомъ, конечно, вводилась поправка на количество пентозановъ, перешедшихъ при развариваніи въ растворимое состояніе и подвергшихся гидролизу при инверсіи крахмала.

Опредѣленіе бѣлка производилось на основаніи общаго содержанія азота, что устанавливалось по методу Къбельдаля.

Опредѣленіе золы производилось въ видѣ сѣрноокислыхъ солей, результаты множились на 0,9.

Клѣтчатка опредѣлялась по методу Геннеберга.

Составъ ржи:

Влаги	9,03 %
Бѣлковыхъ веществъ	12,88 %
Крахмала	54,09 %
Пентозановъ	9,01 %
Золы	1,67 %
Клѣтчатки	1,90 %
<hr/>	
Итого	88,58 %

Вязкость заторовъ. Сравнительными опытами было установлено, что ржаные заторы обладаютъ большею вязкостью по сравненію съ пшеничными.

Заторы приготавливались изъ муки и изъ зерна послѣ обработки его въ автоклавѣ подъ давленіемъ трехъ съ половиной атмосферъ въ теченіе двухъ съ половиной часовъ.

Приготовленіе заторовъ велось въ пропорціи, принятой на практикѣ, при чемъ вмѣсто солода бралась солодовая вытяжка.

Осахариваніе заторовъ изъ муки оканчивалось приблизительно черезъ два часа, а заторовъ изъ зерна, послѣ обработки его въ автоклавѣ, черезъ полтора часа; въ послѣднемъ случаѣ масса представлялась жидкой, и потому осахариваніе шло болѣе успѣшно.

Конецъ осахариванія опредѣлялся по реакціи съ іодомъ.

Степень вязкости фильтрованнаго затора устанавливалась по скорости истеченія опредѣленнаго количества жидкости изъ вискозиметра.

Результаты получились слѣдующіе:

100 куб. см. затора изъ ржаной муки	63 сек.
100 куб. см. затора изъ пшеничной муки	52 сек.
100 куб. см. затора изъ ржаного зерна	} Послѣ обработ- ки въ автоклавѣ
100 куб. см. затора изъ пшеничнаго зерна	
100 куб. см. воды	23—25 сек.

Изъ приведенной таблицы ясно, что, при условіи одинаковой обработки хлѣбныхъ матеріаловъ заторы изъ ржи обладаютъ большею вязкостью по сравненію съ заторами изъ пшеницы.

Какъ сказано выше, Ритгаузенъ считалъ, что причиной этой вязкости является гумми, содержащееся во ржи.

Теперь, конечно, было бы интересно выдѣлить это вещество изъ ржи, и, приготовивъ изъ такой ржи заторъ, произвести опять испытаніе на вязкость.

Поставленные соотвѣтственные опыты показали, что заторъ, приготовленный изъ ржи, освобожденной нижеописаннымъ способомъ отъ гумми, по своему внѣшнему виду напоминалъ заторъ изъ пшеничной муки: онъ былъ довольно подвиженъ и фильтровался гораздо легче, чѣмъ заторъ изъ ржи безъ предварительнаго удаленія гумми.

100 куб. см. приготовленнаго такимъ образомъ фильтрованнаго затора изъ вискозиметра вытекали въ теченіе 55 сек.

Такимъ образомъ:

100 куб. см. затора изъ ржаной муки вытекали въ теченіе	63 сек.
100 куб. см. „ пшеничной „ „ „ „	52 сек.
100 куб. см. ржи послѣ удаленія изъ нея гумми	55 сек.

Эти результаты ясно говорятъ, что во ржи дѣйствительно есть какое-то вещество, которое придаетъ затору изъ нея вязкость, и, что послѣ удаленія этого вещества, вязкость затора уменьшается, и такой заторъ приближается по вязкости къ пшеничному.

Выдѣленіе и изслѣдованіе вещества. Послѣ этого была сдѣлана попытка выдѣлить это вещество и опредѣлить количественно содержаніе его во ржи.

Для этого 100 гр. ржаной муки настаивались съ 400 куб. см. 50% воднаго спирта.

Послѣ недѣльнаго настаиванія чистая темножелтая жидкость осторожно отдѣлялась декантацией отъ осадка. Жидкость оставалась отстояться и снова отдѣлялась отъ осѣвшихъ частицъ увлеченнаго крахмала, послѣ чего жидкость фильтровалась легче.

Послѣ очень осторожнаго и медленнаго выпариванія на водяной банѣ до одной трети объема получалась трудно фильтрующаяся жидкость. Послѣдняя обрабатывалась большимъ количествомъ 96% спирта, при чемъ появлялся слегка окрашенный бѣлый, слизистый и обемистый осадокъ, который сначала въ видѣ комка собирался на поверхности жидкости и затѣмъ постепенно садился на дно сосуда. Послѣ долгаго стоянія, когда жидкость совершенно освѣтлялась, осадокъ осторожно отфильтровался и промывался спиртомъ.

Послѣ высушиванія въ эксикаторѣ, надъ крѣпкой сѣрной кислотой, получалось бѣлое, слабо изжелта окрашенное вещество, довольно хорошо растворимое въ горячей водѣ, хотя растворъ и имѣетъ небольшую муть.

Реакція раствора кислая.

Вещество это съ іодомъ окрашиванія не даетъ никакого, Фелинговой жидкости не возстановливаетъ и съ уксусно-кислымъ фениль-гидратиномъ соединеній не даетъ. Уголь вращенія $[\alpha]_{D}^{20} = -88,0_{32}$.

При испытаніи вещества на азотъ получается незначительное количество амміака, вѣроятно, вслѣдствіе небольшой примѣси бѣлковыхъ веществъ.

Для опредѣленія содержанія вещества во ржи количественно, осадокъ, промытый спиртомъ, высушивался при 110 градусахъ въ теченіе двухъ часовъ и взвѣшивался. При этомъ было найдено, что въ испытуемой ржи гумми содержится около 1,23 %.

Высушенное при 110 градусахъ, это вещество имѣетъ желтоватый цвѣтъ и мѣняетъ свои свойства: оно дѣлается трудно растворимымъ въ водѣ. При употребленіи на одну часть вещества 30 частей воды образуется неполнѣ свѣтлый, клейкій растворъ, весьма трудно фильтрующійся.

Мѣдный купоросъ съ ѣдкимъ кали, прибавленные въ водный растворъ, даютъ объемистый осадокъ съ свѣтло-синимъ (голубымъ) цвѣтомъ, нерастворимый въ избыткѣ ѣдкаго калия и постоянный при нагрѣваніи.

Уксусно-кислый свинецъ, свинцовый сахаръ и азотно-кислый растворъ закиси ртути осадка не даютъ.

Основная уксусно-свинцовая соль и щавелево-кислый аммоній даютъ бѣлый осадокъ. Ёдкія и углекислыя щелочи растворяютъ вещество, хотя и не вполне.

Такимъ образомъ, всѣ реакціи даютъ основаніе предполагать, что это вещество напоминаетъ собою камедь. Нѣкоторымъ подтвержденіемъ такого предположенія является большое содержаніе пентозановъ, количество которыхъ было опредѣлено въ предѣлахъ 86,38—86,72 % по вѣсу вещества.

При гидролизѣ съ слабой H_2SO_4 (1:20) образуется новое вещество, и растворъ обладаетъ уже правымъ вращеніемъ, при чемъ установлено, что количество образующагося вновь вещества зависитъ отъ продолжительности гидролиза.

1 гр. вещества при нагрѣваніи съ 100 куб. см. разбавленной (1:20) сѣрной кислоты при кипяченіи въ теченіе 3 часовъ даетъ 0,87 гр. веществъ, возстановливающихъ фелинговую жидкость, считая на декстрозу, а при кипяченіи въ теченіе 4 часовъ даетъ 0,77 гр.

Такимъ образомъ, полученный сахарный растворъ, послѣ нейтрализаціи мѣломъ и обезцвѣчиванія углемъ, обладаетъ правымъ вращеніемъ, сначала $[\alpha]_D^{20} = +148,7^\circ$, а потомъ $[\alpha]_D^{20} = +98,^\circ_4$.

При долгомъ стояніи изъ раствора выпадаютъ мелкіе кристаллы неясной и неопредѣленной формы.

Принимая во вниманіе всѣ описанныя свойства веществъ, можно предположить, что послѣ гидролиза въ разсматриваемомъ случаѣ преобладающимъ веществомъ въ растворѣ должна быть арабиноза; тѣмъ не менѣе растворъ былъ изслѣдованъ на галактозу, арабинозу и глюкозу.

Въ виду отсутствія въ растворѣ галактозы надо предположить, что вещество не можетъ быть отнесено къ разряду растительныхъ слизей, какъ это предполагалъ Ритгаузенъ.

Вещества, относящіяся къ разряду слизиой, съ іодомъ даютъ синее окрашиваніе, а при нагрѣваніи съ кислотами, гидрозируясь, даютъ галактозу, послѣдняя, при окисленіи азотной кислотой, даетъ весьма характерную для галактозы слизевую кислоту.

Между тѣмъ, растворъ вещества съ іодомъ окрашиванія не даетъ, а послѣ гидролиза и окисленія азотной кислотой никакихъ признаковъ слизиой кислоты получено не было.

Присутствіе здѣсь арабинозы можно было безусловно подозрѣвать. По всѣмъ даннымъ анализа можно допустить, что главной составной частью вещества является арабинъ, который при нагрѣваніи переходитъ въ трудно растворимое въ водѣ соединеніе—метаарабинъ, при гидролизѣ дающій арабинозу, какъ конечный продуктъ дѣйствія кислоты (по *O'Sullivan'y* ¹⁾).

Присутствіе арабинозы доказывалось образованіемъ бензойнаго гидразина арабинозы ²⁾.

Послѣ кипяченія съ бензойнымъ гидразиномъ и охлажденія выдѣлилось соединеніе въ видѣ тонкихъ пластинокъ бѣлаго шелковистаго цвѣта. Точка плавленія этихъ пластинокъ $+182^{\circ}$.

Въ виду того, что въ литературѣ имѣются указанія профессора Зубашева ³⁾ и Davidis ⁴⁾ о точкѣ плавленія арабинозо-бензо-гидрацида, разнящіяся одно отъ другого, авторомъ была сдѣлана провѣрка этихъ данныхъ съ препаратомъ чистой арабинозы, полученнымъ отъ Кальбаума изъ Берлина. При этомъ точка плавленія полученнаго производнаго арабинозы съ бензо-гидразиномъ оказалась равной $183\text{—}184^{\circ}\text{Ц}$, т. е. лежащей въ предѣлахъ, указанныхъ проф. Зубашевымъ. Между тѣмъ, по Davidis'у соотвѣтствующая величина равна 212°Ц .

На основаніи этого надо предположить, что полученное вещество, какъ имѣющее точку плавленія 182, представляетъ собою арабинозо-бензо-гидрацидъ.

Присутствіе глюкозы было установлено образованіемъ сахарной кислоты при дѣйствіи азотной кислоты. Въ осадкѣ получилось довольно значительное количество сахарно-кислаго серебра въ видѣ небольшого бѣлаго осадка.

Съ фениль-гидразиномъ при нагрѣваніи получилось соединеніе, почти совершенно растворимое въ большомъ количествѣ кипящей воды.

¹⁾ См. „Углеводы“ проф. Зубашева, стр. 86 изд. 1897 г.

²⁾ Тамъ же стр. 96, а также „Die Chemie der Zuckerarten“ Lippmann I, стр. 90.

³⁾ См. Subaschow „Ueber eine neue Trennungsmethode der Galaktose und Arabinose“, Zeitschrift d. Ver. f. die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches 1896 г. II, стр. 270.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 29. стр. 2310.

При охлажденіи снова выдѣляются тонкіе желтые кристаллы озона. Температура плавленія такого соединенія $162,5^{\circ}$.

Послѣ искусственнаго раздѣленія озона раствореніемъ въ большомъ количествѣ кипящей воды получили незначительное количество соединенія, не растворившагося въ водѣ, другая же часть, растворившаяся въ водѣ, при охлажденіи снова выдѣляется въ видѣ желтыхъ кристалловъ.

Точка плавленія перваго озона 204° , второго— 159° .

Такимъ образомъ, можно сказать, что выдѣленное вещество гумми, содержащее, главнымъ образомъ, въ своемъ составѣ пентозаны (86,68—86,72% по вѣсу вещества) и обладающее лѣвымъ удѣльнымъ вращеніемъ— $88,32^{\circ}$, по своимъ химическимъ реакціямъ напоминаетъ собою арабинъ.

При гидролизѣ образуется смѣсь гликозъ, преобладающей изъ которыхъ является арабиноза и въ незначительномъ количествѣ глюкоза.

Присутствіе послѣдней не принимается, какъ результатъ гидролиза примѣсей (крахмала), такъ какъ вещество было безусловно свободно отъ крахмала, потому что при пробѣ іодомъ оно не дало никакихъ слѣдовъ крахмала.

Присутствіе третьей гликозы—галактозы, установлено совершенно не было.