

75

5018

ХИМИЧЕСКІЙ СОСТАВЪ

ВЩЕПОТРЕБИТЕЛЬНЫХЪ ВЪ РОССІИ РАСТИТЕЛЬНЫХЪ
МАСЕЛЪ, СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦѢНКА ИХЪ И ПРИЧИНЫ
ПОРЧИ.

МАТЕРІАЛЪ ДЛЯ ОБЩЕСТВЕННОЙ ГИГИЕНЫ.

ДИССЕРТАЦІЯ

ПЕРЕВІРНО 190

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ.

Н. В. Прибылева.

Q-1339

БІБЛІОТЕКА
Харківського Медич. Інст.
№ 5018
Шифр

ПЕРЕВІРНО 190

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія М. И. Румшала, Невскій проспектъ, домъ № 75-2
1883.

3213

1958

615.3
11-75

ХИМИЧЕСКІЙ СОСТАВЪ

ОБЩЕПОТРЕБИТЕЛЬНЫХЪ ВЪ РОССИИ РАСТИТЕЛЬНЫХЪ
МАСЛЪ, СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦѢНКА ИХЪ И ПРИЧИНЫ
ПОРЧИ.

БИБЛИОТЕКА
Харьковского Медицинскаго Института
№ 5118
Шифр 11-75

7-ноя 2012

337

МАТЕРІАЛЪ ДЛЯ ОБЩЕСТВЕННОЙ ГИГИЕНЫ.

ПЕРЕВІРЧО 1936

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ.

Н. В. Прибылева.

НАУКОВА ЕМБЛЕМА
Харьков. Мед. Института

8-1339

Пероучет
1906 г.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія М. И. Румица, Невскій проспектъ, домъ № 75—2
1883.

7 - НОЯ 2012

Докторскую диссертацию доктора Прибылева под заглавием: «Химический состав общеупотребительных в России растительных масел, сравнительная оценка их и источники порчи», печатать разрешается съ тѣмъ, чтобы по отпечатаніи оной было представлено въ конференцію Императорской военно-медицинской Академіи 400 экземпляровъ ед. Марта 30 дня 1883 года.

Ученый Секретарь А. Доброславинъ.

СЪ ПЕРВОНАЧА
Аграрнаго Медико Института
№ _____
Шифр _____

ПЕРЕВІРЕНО 1936

Точное знакомство съ химической натурою растительныхъ маселъ, изученіе ихъ свойствъ представляетъ не одинъ только простой интересъ, хотя бы и научный, но оно имѣетъ еще практическое значеніе, важное для гигиениста и врача. Не касаясь вопроса о приѣмленіи маселъ въ технику, въ медицину — съ терапевтической цѣлью, и проч., въ подтвержденіе сказаннаго достаточно указать на степень распространенія растительныхъ маселъ въ природѣ, гдѣ онѣ встрѣчаются большей частью въ плодахъ, рѣдко въ корняхъ *) и почти во всѣхъ сѣменахъ растений; дальѣ, на количество добыванія ихъ изъ различныхъ частей растений и наконецъ на количество употребленія, какъ пищевого продукта. Во всѣхъ этихъ случаяхъ растительныя масла ничѣмъ не уступаютъ животнымъ жирамъ. Неодолежитъ также сомнѣнію, что физиологическая роль, которая приписывается жирнымъ веществамъ животного происхожденія, всецѣло остается и за растительными жирами. Въ виду столь важнаго значенія маселъ, вопросы подобныя слѣдующимъ: отличіе растительныхъ жировъ отъ животныхъ, выборъ и назначеніе ихъ въ пищу, степень ихъ примаго и относительнаго достоинства, состояніе свѣжести и порчи, причины послѣдней, способы сбереженія маселъ и т. д., представляютъ явленіе почти постоянное, чуть — не ежедневное, но разрѣшеніе этихъ вопросовъ можетъ только тогда усвѣшнымъ, когда оно будетъ результатомъ строго научнаго знакомства съ природою маселъ, ихъ физическими и химическими свойствами.

Между тѣмъ, просматривая литературу какъ свою —

*) *Cyperus esculentus*.

отечественную, такъ и иностранную, нельзя не удивляться, что учение о растительныхъ маслахъ съ выше-названной точки зрѣнія, страдаетъ крайней разбросанностью, не представляя ничего стройнаго, систематически цѣльнаго. Методы изслѣдованія во многихъ случаяхъ оказываются несовершенными, результаты анализированія — періодически противорѣчивыми или недоконченными. Изслѣдованія касательно влияния на масла различныхъ степеней ихъ порчи, существуютъ въ крайнѣ ограниченномъ числѣ и не полны. Все сказанное еще больше относится къ нашимъ отечественнымъ масламъ, по части которыхъ, за небольшими исключеніями, нетолько непроизведено никакихъ наблюдений, но даже почти нигдѣ не упоминается о нихъ, примѣромъ чего можетъ служить подсолнечное масло и др.

Въ виду такого пробѣла, проф. А. П. Доброславинъ и предложилъ мнѣ заняться изслѣдованіемъ нашихъ отечественныхъ маселъ, взявъ объектомъ изслѣдованія наиболѣе употребительныя масла: льняное, конопляное и подсолнечное, и обративъ главное вниманіе на химическій составъ, на степень измѣненія ихъ по отношенію къ окружающей средѣ и наконецъ на состояние чистоты, свѣжести и порчи маселъ, существующее въ торговлѣ. Результатомъ этихъ изслѣдованій и являясь настоящая работа, произведенная въ гигиенической лабораторіи Императорской Военно-Медицинской Академіи.

При чемъ долгомъ считаю принести мою искреннюю и глубокую благодарность А. П. Доброславину за оказанную имъ помощь не только въ общемъ направленіи моей работы, но и въ частныхъ указаніяхъ и совѣтахъ, въ которыхъ и не встрѣчалъ отказа.

I.

Растительными маслами ¹⁾ (Oleum, l'huile, Oel, oil)

¹⁾ По общепринятой номенклатурѣ, которой будемъ держаться и мы въ настоящей работѣ, названіе масла приписывается всѣмъ жир-

называются такія жировыя вещества, которые, вырабатываясь различными частями растений, откуда онѣ извлекаются болѣею частью путемъ выжиманія, характеризуются слѣдующими особенностями:

1) Онѣ имѣютъ различную консистенцію, представляя собой то жидкости при обыкновенной температурѣ, въ родѣ нашихъ отечественныхъ маселъ, то полужидкія вещества, какъ масло какао, и даже твердыя тѣла, подобно кокосовому маслу, древесному салу, извлекаемому въ Китай изъ сальнаго дерева (*Croton sebiferum*) изъ сем. молочаевъ, которое по своей твердости даже превосходитъ наше бычачье сало, почему постъ вытопки его изъ дерева идетъ прямо для свѣчи и т. д.

2) Нѣкоторыя изъ маселъ, подвергнутыя дѣйствию воздуха или кислорода, способны настолько измѣняться, что мало по малу густѣютъ и наконецъ высыхаютъ, превращаясь въ твердую, смолообразную массу. На этомъ свойствѣ высыхания основано дѣленіе всѣхъ маселъ на высыхающія и невысыхающія. Къ группѣ высыхающихъ маселъ принадлежатъ: льняное, конопляное, орѣховое, макаовое, подсолнечное, калещичное и мн. др. Къ невысыхающимъ масламъ относятся: оливковое, сурьбиное, горчичное, кунжутное и разныя др. масла. На чемъ основана способность маселъ высыхать, въ чемъ состоитъ различіе, по которому одни масла твердѣютъ, обращаясь въ смолу, а другія нѣтъ, въ точности еще неизвѣстно; извѣстно только, что названное свойство находится въ тѣ-

нныя веществамъ растительнаго происхожденія, несмотря на различную консистенцію ихъ. Названіе жира (*la graisse, Fette, Schmalz, adeps*) и сала (*suif, Talg, Sebum, Tallow*) дается жирнымъ веществамъ животнаго происхожденія, причѣмъ въ названіе жира входятъ жидкія и полужидкія жирныя вещества — рыбій жиръ, гусиный жиръ и др., а въ названіе сала — твердыя и полутвердыя жирныя вещества, получаемыя изъ тѣла животныхъ, какъ баранье, свиное, бычачье сало и т. п. Но во всѣхъ лямкахъ существуютъ и извѣстныя отступленія отъ названной номенклатурѣ; такъ у насъ масломъ часто называютъ жирное вещество, получаемое изъ молока коровъ и др. животныхъ.

ной связи съ поглощеніемъ кислорода воздуха, при выдѣленіи большихъ количествъ углекислоты. Процессъ высыхания масла, по Вертоле ¹⁾, лучше всего наблюдается, если масло наливать тонкимъ слоемъ на поверхность воды. Того же самаго результата можно достигнуть посредствомъ поперебнаго разогрѣванія масла при умѣренной одинаковъ температурѣ въ теченіи нѣсколькихъ часовъ и послѣдующаго охлажденія его, при повтореніи той же самой операціи на другой, третій и т. д. дни ²⁾. На основаніи этихъ и т. п. наблюденій оказывается, что не всѣ масла обладаютъ одинаковой способностію высыхать; такъ, льняное масло при прочихъ равнымъ условіяхъ высыхаетъ скорѣе другихъ; за нимъ слѣдуютъ въ нисходящемъ порядкѣ: маковое и конопляное; позже и всего труднѣе высыхаетъ подсолнечное масло, почему оно по справедливости можетъ считаться переходной ступенью отъ высыхающихъ маселъ къ невысыхающимъ. Заслуживаетъ вниманія фактъ, что невысыхающія масла хотя не обладаютъ способностію при вышеозначенныхъ условіяхъ отвердѣвать, тѣмъ не менѣе онѣ до известной степени тоже измѣняются, дѣлаясь мало по мало студенеобразными, похожими по консистенціи на касторовое масло.

3) Всѣ растительныя масла не растворимы въ водѣ, сами же напротивъ растворяютъ небольшое количество воды, непревышающее однакожъ нѣсколькихъ сотыхъ и даже тысячныхъ, которая уже при слабомъ нагрѣваніи масла вся выдѣляется. За исключеніемъ касторовата масла, онѣ почти нерастворимы въ холодномъ спиртѣ, лучше растворимы въ кипящемъ; легко растворяются въ эфирѣ и эфирныхъ маслахъ, въ спиритомъ углеродѣ, скипидарѣ и бензолѣ. Съ своей стороны масла очень хорошо растворяютъ многія красящія вещества; при смѣшеніи съ мылами, бѣлковыми и клеевыми веществами онѣ превращаются въ мелко раздробленное состояніе, эмульсію, изъ которой послѣ отстаиванія вновь выдѣляется.

¹⁾ Encyclopedie Roret. Huiles vegetales et animales. 1866, p. 326.

²⁾ Casselman. Neues Repetorium für Pharm. 1867, B. 16, s. 480.

4) Онѣ легче воды. Удѣльный вѣсъ ¹⁾ ихъ колеблется отъ 0.90 до 0.96, при чемъ высыхающія масла тяжелѣе невысыхающихъ.

5) Всѣ жидкія масла суть жидкости мало подвижныя ²⁾; въ сравненіи съ водой, спиритомъ, эфиромъ и т. д. онѣ труднѣе вытекаютъ изъ сосудовъ, сильно прилипаютъ къ стѣнкамъ послѣднихъ.

6) Онѣ нелетучи при обыкновенныхъ условіяхъ, чѣмъ рѣзко отличаются отъ эфирныхъ маселъ, легко улетучивающихся при нагрѣваніи.

7) Къ поляризованному свѣту ³⁾ растительныя масла относятся весьма различно: оливковое масло показываетъ отклоненіе плоскости поляризаціи—0, конопляное масло даетъ—58, рапсовое (лѣтнее)—26, олеиновая кислота—47.

8) Подъ вліяніемъ болѣе или менѣе низкой температуръ ⁴⁾ большая часть маселъ застываетъ, при чемъ точка замерзанія различныхъ маселъ неодинаковая. Вообще высыхающія масла требуютъ для замерзанія болѣе низкихъ степеней холода. Дѣйствіе жара на всѣ масла почти одинаково. Должно считать правиломъ, что выше 120° Ц. масла начинаютъ уже разлагаться; такъ оливковое масло при этой температурѣ измѣняется въ цвѣтъ, блѣднѣетъ. При постепенномъ разогрѣваніи масло до 400° Ц. и выше, масла даютъ постоянно между прочими продуктами разложенія, состоящими изъ различныхъ кислотъ, по преимуществу жирнаго ряда, жидкіе углеводороды и особое вещество, называемое акролеиномъ. При весьма быстромъ и сильномъ разогрѣваніи маселъ, изъ нихъ образуются исключительно газы, горящія яркимъ пламенемъ. Въ обоихъ случаяхъ окончательнымъ продуктомъ сгаранія маселъ является углекислота и вода.

¹⁾ Техническая энциклопедія, изд. подъ ред. Менделѣева, вып. 6, масляное производство, съ прилож. табл. Шюблера. 1875 г. стр. 14.

²⁾ Тамъ же, стр. 16.

³⁾ Encyclopedie Roret. Huiles vegetales et animales. 1866, стр. 369.

⁴⁾ Масляное производство, съ прилож. табл. Шюблера, стр. 17.

9) Подъ влияніемъ щелочей и щелочныхъ земель, равно многихъ металлическихъ окисей, всё масла способны омыляться; такъ получаютъ жидкія калийныя, твердыя натронныя мыла, свинцовое мыло (лишій пластиръ) и проч.

Отлагаясь въ различныхъ частяхъ растений, но чаще всего въ сѣменахъ и плодахъ, растительныя масла въ началѣ жизни новаго растенія, старая и частью выдѣляютъ углекислоту, служатъ ему питательнымъ веществомъ. По этой причинѣ почти нѣтъ сѣмянъ, которыя не содержатъ бы въ себѣ масла и котораго изъ нихъ нельзя было бы извлечь, съ той только разишей, что въ однихъ сѣменахъ масла содержится больше, въ другихъ меньше; такъ во ржи находится его около 2%, въ пшеницѣ—около 3%. Сѣмена табаку, огурцевъ, винограда, крессъ - салата и т. п. тоже содержатъ масло, хотя оно по малому содержанию и по дороговизнѣ сѣмянъ, не извлекается изъ послѣднихъ.

Для извлеченія масла, за исключеніемъ оливковаго, добываемаго изъ оболочекъ плода оливковаго дерева, во всей Европѣ служатъ сѣмена такъ-называемыхъ маслянистыхъ (по другимъ—масличныхъ) растеній. Къ такимъ растеніямъ относятся: рыль—родъ дикой рьбы и обыкновенная полевая рьба, изъ сем. крестоцвѣтныхъ; далѣе ленъ, конопля, макъ, разныя виды горчицы, рыжей, нѣрѣдко растущій въ видѣ сорной травы при посахъ и мн. др.

Каждой странѣ, сообразно съ ея климатическими и почвенными условіями, свойственно употребленіе въ пищу извѣстныхъ родовъ масла; такъ, во Франціи чаще всего идутъ въ пищу оливковое масло, затѣмъ кунжутное, горчичное, сурьбиное и др. масла. Въ Германіи преимущественно предъ другими употребляются масла сурьбиное, маковое, рыжиковое и проч. Въ Россіи всего болѣе распространены льняное, конопляное и подсолнечное масла; рѣже идутъ въ пищу сурьбиное, горчичное, маковое, ограничиваясь болѣе частью извѣстными районами, представляющими наиболѣе выгодныя условія для разведенія соответствующихъ растеній; еще рѣже употребляются масла орѣховое, кунжутное, рыжиковое

и др., ограничиваясь еще болѣе тѣсными и притомъ крайними предѣлами нашего отечества.

Свѣденія ¹⁾, касательно разведенія льна и конопли съ цѣлю добычанія масла, восходятъ въ Россіи до X. вѣка; въ лѣтописяхъ Нестора ясно значится, что Печерскіе иноки добывали изъ льнянаго и коноплянаго сѣмянъ масло и употребили его въ пищу.

Ленъ (*Linum usitatissimum*) есть растеніе прядильно-масляное, почему при обзорѣ полевой культуры его въ Россіи должно различать 1) одновременное разведеніе льна на пряжу и на маслобійное сѣмя и 2) разведеніе его исключительно съ маслобійной цѣлю. Съ цѣлю одновременнаго полученія волокна и сѣмени, ленъ разводится въ двухъ главныхъ районахъ: сѣверовосточномъ, обнимающемъ собою губерніи—Вологодскую, Вятскую, Пермскую, Казанскую и мн. др. и западномъ, съ заключающимися въ немъ губерніями—Псковской, Ковенской, Виленской, Могилевской, Гродненской, Минской и проч. Какъ исключительно масляное растеніе, ленъ разводится преимущественно въ южной и юго-восточной Россіи, какъ-то: въ Херсонской, Екатеринославской, Воронежской, Саратовской, Симбирской, Самарской, Тамбовской, Рязанской, Харьковской, Полтавской и во многихъ др. губерніяхъ. Сверхъ того ленъ для домашней надобности разводится не только во всей Россіи, но и за предѣлами ея, напримѣръ въ Закавказьи, Сибири, Туркестанѣ и проч.

Статистическія свѣдѣнія о размѣрахъ производства льнянаго сѣмени не отличаются точностію, но на основаніи нѣкоторыхъ официальныхъ данныхъ и свѣдѣній о вывозѣ льняныхъ продуктовъ за границу, принимаютъ, что въ одной Европейской Россіи ежегодно получается болѣе 4-хъ милліо-

¹⁾ Всѣ свѣденія касательно разведенія въ Россіи масляныхъ растеній и сбора сѣмянъ съ нихъ заимствованы изъ Историко-статистическаго обзора промышленности Россіи, составленнаго по порученію Комиссіи по устройствѣ Всероссийской промышленно-художественной выставки въ Москвѣ 1882 года.

новъ четвертой сѣмени. Если изъ этого числа исключить количество сѣмянъ, вывезенныхъ съ 1877 по 1880 годъ за границу, которое, среднимъ числомъ, равняется $2\frac{1}{2}$ милліонамъ четвертой, то въ одной только Европейской Россіи ежегодно остается сѣмени, дающаго до 22% масла ¹⁾, около $1\frac{1}{2}$ милліоновъ четв., что, перевода на масло, составляетъ около 3-хъ милліоновъ пудовъ.

Конопля (*cannabis sativa*), подобно льну, доставляетъ пряжу и сѣмя, идущее на приготовленіе масла, но съ послѣдней дѣлю оно разводится въ Россіи въ меньшихъ, нежели ленъ, количествахъ. Воздѣлываніемъ конопли, какъ исключительно масличнаго растенія, занимаются южныя губерніи и нѣкоторые юго-восточныя; къ числу такихъ главнымъ образомъ относятся: Полтавская, Воронежская, Симбирская, частію Саратовская и мн. др. Подобно льну, для домашнихъ нуждъ конопля разводится почти повсемѣстно въ Россіи, до 58° С. широты. Точныхъ свѣдѣній о размѣрахъ производства коноплянаго сѣмени за новѣйшее время совѣтъ нѣтъ, но на основаніи старыхъ данныхъ, относящихся къ началу 70-хъ годовъ, ежегодное производство сѣмени опредѣляется и по настоящее время не менѣе $2\frac{1}{2}$ милліоновъ четвертой.

Въ 1880 году всѣхъ сѣмянъ было вывезено за границу около 200 тысячъ четвертей; слѣдов. въ томъ же году оставалось внутри Россіи около 2-хъ мил. и 300 тыс. четвертой сѣмени, главнымъ образомъ идущаго на приготовленіе масла. 100 частей коноплянаго сѣмени, среднимъ числомъ, даютъ 25 частей масла ²⁾, почему перевода 2 мил. и 300 четв. сѣмени, оставшагося въ 1880 г. внутри Россіи на масло, мы получимъ послѣдняго около 5 милліоновъ пудовъ. Изъ этого краткаго очерка производства коноплянаго сѣмени

¹⁾ Техническая энциклопедія, изд. подъ ред. Менделѣева, вып. 6, маслوبيнное производство. 1875 г., стр. 25.

²⁾ Технич. энциклопедія, изд. подъ ред. Менделѣева, вып. 6, маслوبيнное производство. 1875 г., стр. 26.

въ Россіи видно, что несмотря на меньшее противъ льна разведеніе конопли съ маслوبيнной дѣлю, производство изъ сѣмянъ ея масла не только ничѣмъ не уступаетъ такому же изъ льна, а даже въ значительной степени превосходитъ его.

Подсолнечникъ (*Helianthus annuus*), какъ растеніе садовое и огородное, известно во всей Россіи, но разведеніе его на поляхъ первоначально явилось въ 1842 г. въ Воронежской губерніи; здѣсь достаточно развившись, полевая культура его перешла въ сосѣднюю съ ней Саратовскую губернію, затѣмъ Самарскую, Симбирскую и Уральскую Область. Далѣе посѣвъ подсолнечника встрѣчается уже въ Тамбовской, Полтавской, Киевской, Екатеринославской и мн. др. губерніяхъ. Въ концѣ 70-хъ годовъ за подсолнечникомъ считалось около 80 тысячъ десятинъ земли, съ производствомъ сбора сѣмянъ съ нихъ въ 8 милліоновъ пудовъ, расходящихся, по причинѣ крайняго ограниченнаго вывоза сѣмянъ за границу, почти въ одной Россіи. Изъ 100 пудовъ подсолнечнаго сѣмени, среднимъ числомъ, получается только 15 пудовъ масла ¹⁾, что при 8 милл. пудовъ сѣмени составляетъ съ линіемъ 1 милліонъ пуд. масла, большей частію расходящагося внутри Россіи.

Въ дополненіе очерка культуры масличныхъ растеній и сбора сѣмянъ съ нихъ, приводимъ нѣкоторые изъ имѣющихся налицъ свѣдѣній о вывозѣ масла изъ Россіи. По свѣдѣніямъ, заимствованнымъ изъ Видовъ вишней торговли за 1864 г., было вывезено изъ Россіи въ названномъ году:

Льнянаго и коноплянаго масла	233 тис. пуд.
Подсолнечнаго масла	20 " "

Принявъ въ расчетъ, что общее количество ежегодно добываемыхъ въ Россіи льнянаго и коноплянаго масла равняется 8 милл. пудовъ и, если изъ этого числа вычесть количество обоихъ маселъ ежегодно вывозимыхъ за границу, въ размѣ-

¹⁾ Техническая энциклопедія, изд. подъ ред. Менделѣева, вып. 6, маслوبيнное производство. 1875 г., стр. 26.

рахъ 233 т. пудовъ, то окажется, что въ предѣлахъ одной только Европейской Россіи расходуется обонхъ маслъ ежегодно до $7\frac{1}{2}$ миллионнхъ пудовъ, а вмѣстѣ съ подсолнечнымъ масломъ, за исключеніемъ 20 т. пудовъ, вывозимыхъ ежегодно изъ Россіи, всего расходуется около 9 миллионнхъ пудовъ.

Столь широкій запросъ на масла — льняное, конопляное и подсолнечное, неговоря о другихъ маслахъ, хотя и менше распространенныхъ у насъ, запросъ преимущественно какъ на пищевую продуктъ, до известной степени уже убѣждаетъ насъ въ питательномъ значеніи растительныхъ маселъ. Роль маселъ, какъ веществъ питательныхъ, является еще рѣзче въ виду того, что большая часть народонаселенія въ Россіи — крестьяне и проч., въ силу разнообразныхъ условій питаются по преимуществу растительной пищей, отказываясь себѣ въ животной, или вслѣдствіе дороговизны послѣдней, или по причинамъ матеріальныхъ нуждъ, или наконецъ въ силу релігіозныхъ учреждений; такъ напримѣръ извѣстно, что число постныхъ дней у насъ занимаетъ около двухъ третей года.

Съ химической точки зрѣнія, растительныя масла въ главныхъ своихъ чертахъ почти ничѣмъ не отличаются отъ животныхъ жировъ: въ тѣхъ и другихъ встрѣчается одинаковый элементарный составъ; въ тѣхъ и другихъ находится одинъ и тѣже составныя части; вся разница между ними заключается въ различномъ содержаніи этихъ составныхъ частей, или въ нѣсколько измѣненномъ отношеніи ихъ элементовъ. Такимъ образомъ, какъ въ самыхъ твердыхъ животныхъ жирахъ, напримѣръ въ салѣ, содержится жидкое начало — олеинъ, составляющій главную составную часть жидкихъ маселъ, такъ и въ самыхъ жидкихъ растительныхъ маслахъ находится твердья начала — стеаринъ и пальмитинъ, преобладающія во многихъ животныхъ жирахъ. Различная консистенція жирныхъ веществъ главнымъ образомъ зависитъ отъ относительныхъ количествъ этихъ жидкихъ и твердыхъ составныхъ частей. При охлажденіи маселъ твердья начала ихъ легко выдѣляются, замерзая первыми; этимъ путемъ, а

именно посредствомъ многократнаго охлажденія масла, а также и многократнаго прожиганія нагрѣтыхъ твердыхъ составныхъ частей, Шеверль нашелъ:

въ Оливковомъ маслѣ—Олеина—	72%	твердыхъ веществъ—	28%
" Сурьинномъ "	54%	" "	46%
" Бараньемъ салѣ "	20%	" "	80%

Не отличаясь по своему составу отъ животныхъ жировъ, растительныя масла обладаютъ и многими общими съ ними свойствами. Одно изъ главныхъ свойствъ, одинаково принадлежащихъ тѣмъ и другимъ жирамъ, есть высокая способность ихъ окисляться. Въ этомъ свойствѣ окисляться съ растительными маслами не можетъ соперничать ни одно изъ тѣхъ веществъ, которая вмѣстѣ же съ маслами отлагаются въ различныхъ частяхъ растений, повидимому играя съ ними одинаковую роль въ отравленіи растений. Примѣромъ можетъ служить крахмалъ; въ немъ, какъ и въ маслахъ, отношеніе углерода къ водороду совершенно одинаковое; на 6 частей первого приходится около 1 части второго по вѣсу, но содержаніе кислорода между ними весьма неодинаково; тогда какъ въ крахмалѣ на 6 частей углерода приходится 7 частей кислорода, въ маслахъ напротивъ на 6 частей углерода приходится менѣе 1 части кислорода по вѣсу, а именно $\frac{6}{7}$ частей; слѣдов. содержаніе кислорода въ крахмалѣ въ 8 разъ болѣе, чѣмъ въ маслахъ.

Формула олеина и другихъ жировыхъ началъ	$C_{56}H_{110}O$	Процентное содержаніе элементовъ	C—79 O—10 H—11
Формула крахмала	$C_6H_{10}O_5$	Проп. содержаніе элементовъ	C—44 H—6 O—50

Изъ всего сказаннаго слѣдуетъ, что масла составляютъ въ высшей степени концентрированное питательное вещество, служащее тѣмъ для развитія телоты и силы.

Литература касательно маселъ довольно обширна; начало ея восходитъ еще къ 1779 году, когда Шеелъ выдѣлялъ изъ оливковаго, льнянаго, рыбнаго и др. маселъ глицеринъ, при приготовленіи пластырей. Съ того самаго времени и по

настоящее въ ней ясно замѣчаются три совершенно различныхъ направленія, хотя во времени и совпадающія одно съ другимъ, состоящія въ слѣд.:

1) въ изученіи химической натуры маслъ. Послѣ Шееле, смотрѣвшаго на глицеринъ, какъ на особое смолистое вещество, составъ маслъ изучали: Бертоле, Фуркруа и др., но только со времени изслѣдованій Шевреля ¹⁾ стало извѣстнымъ, что всѣ жирныя вещества способны подъ вліяніемъ щелочей распадаться на два различныхъ вещества: на кислоты и глицеринъ. Этимъ путемъ Шеврель доказалъ, что всѣ жирныя вещества состоятъ изъ жирныхъ кислотъ, соединенныхъ съ глицериномъ, причѣмъ онъ первый открылъ стеариновую, маргариновою и олеиновую кислоты. Далѣе, находя въ растительныхъ и животныхъ жирахъ однѣ и тѣже составныя части, онъ тѣмъ показалъ наибольшее сходство тѣхъ и другихъ.

Но Шеврель смотрѣлъ на соединенія жирныхъ кислотъ съ глицериномъ, какъ на такія же—кислоты съ щелочами, получаемаыя при омыленіи жирныхъ веществъ, Бертоле же ²⁾ провелъ настоящую паралель между жирами и эфирами, кромѣ того, на основаніи общихъ физическихъ свойствъ и способности одинаково разлагаться подъ вліяніемъ щелочей, онъ доказалъ наибольшее сходство полученныхъ изъ искусственно триглицеридовъ съ естественными жирами. Послѣ Шевреля составъ и свойства растительныхъ маслъ изучались весьма многими; такъ Заккъ, Муддеръ познакомили насъ съ элементарнымъ составомъ многихъ маслъ; далѣе масла изслѣдовали: Braconot, Fremy, Bussy и Lecanu ³⁾ и т. д.

¹⁾ M. Chevreul. Recherches sur les corps gras et particulièrement sur leur combinaison avec les alcalis. Ann. d. Chim. et de Phys. 1816—2, 1818—7 и 1821—16.

²⁾ Bertelot. Combinaison de la glycérine avec les acides et reproduction artificielle des corps gras neutres. Paris, 1854 г.

— Synthese en Chimie organique. Paris, 1866 г.

³⁾ Bussy et Lecanu. Corps gras. Ann. d. Chimie et d. Phys. V, XXX и XXXIV. 1825 г.

Но только сравнительно въ недавнее время, благодаря усилѣнью химіи, стали выработываться болѣе совершенные методы изслѣдованія маслъ; причѣмъ изъ прежнихъ методовъ многие значительно упрощены или улучшены; въ то же время произведены анализы весьма многихъ маслъ, отличающіеся полнотою и точностію. Изъ новѣйшихъ авторовъ, изучавшихъ химическую сторону маслъ, во главѣ стоятъ: Кенигъ ¹⁾, Кизонъ и Аригеймъ; затѣмъ Беке ²⁾, Рахенбергъ ³⁾ и др. Сверхъ того, въ томъ-же направленіи изучали масла Гейтцъ ⁴⁾, Генеръ ⁵⁾, Кречмаръ ⁶⁾, Рейхертъ ⁷⁾ и проч.

2) Слѣдующее, не менѣе ясно замѣченное направленіе въ литературѣ по части маслъ, касается изученія различныхъ измѣненій, претерпѣваемыхъ ими подъ вліяніемъ или окружающей ихъ среды, или постороннихъ дѣйствій. Такъ, дѣйствіе на измѣненіе маслъ воздуха, температуры и свѣта изучали Бертоле, Gennebieg, Bussy и Lecanu, далѣе Соссюръ ⁸⁾, Руссо и мн. др. Съ другой стороны, Фогель, Пуцъ ⁹⁾, Форэ ¹⁰⁾ и др. изслѣдовали явленія, происходящія въ маслахъ при дѣйствіи на нихъ серы, фосфора, хлора и т. д.

3) Наконецъ третіе направленіе въ литературѣ касательно маслъ, оно-же и послѣднее, резко отличающееся отъ первыхъ двухъ, состоитъ въ изслѣдованіи способовъ распознаванія различныхъ фальсификацій ихъ. Сюда-же слѣ-

¹⁾ I. Kenig. Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 1880 г. Bd. 2

²⁾ Beke. Zeitschrift für analytische Chemie. 1880 г. Bd. 19, s. 291—297.

³⁾ Rachenberg. Journal der practischen Ch. 1881 г. 10—11, s. 512.

⁴⁾ Heintz. Zeitschr. f. ann. Ch. 17—160

⁵⁾ O. Hener [и A. Angell]. Zeitschr. f. ann. Ch. 16, 145.

⁶⁾ M. Kretzschmur. Berl. B. 10, 20. P. 91.

⁷⁾ Reichert. Zeitschrift. f. ann. Ch. 18, 68.

⁸⁾ Encyclopedie Roret. Huiles veget. et animales. 1866 г. p. 326.

⁹⁾ Jbid., p. 370 и Muschratt's Ch. 1866 г.

¹⁰⁾ Jbid. ibid.

дуеть отнести способы распознаванія маслъ по отношенію ихъ къ чистотѣ, свѣжести и порчи, по отношенію къ добыванію ихъ, [сорта маслъ] и т. д. Изученіе всѣхъ этихъ способовъ основано частію на физическихъ, частію-же на химическихъ свойствахъ маслъ. Изъ главныхъ исследований въ этомъ направленіи заслуживаютъ вниманія Шюберъ ¹⁾, Шато ²⁾, Кольвертъ ³⁾ и проч.

Въ ниже слѣдующихъ главахъ, при спеціальномъ изложеніи работы, мы будемъ неоднократно ссылаться и приводить вышеназванныхъ авторовъ, равно и другихъ, которые не могли быть перечислены въ этомъ краткомъ очеркѣ литературы о маслахъ.

II.

Жирныя масла суть глицериды, т. е. состоятъ изъ соединеній различныхъ жирныхъ кислотъ съ трехъ-атомнымъ спиртомъ, глицериномъ, причемъ спиртовый водородъ его большей частью весь замѣщается кислотными радикалами. По отношенію къ кислотамъ масла представляютъ всегда смѣсь, состоящую то изъ жидкихъ или твердыхъ, то летучихъ, большей-же частію не летучихъ жирныхъ кислотъ. Главная составная часть маселъ есть олеиновая кислота; исключеніе составляютъ немногія полужидкія или твердыя растительныя масла, напримеръ, кокосовое и др., въ которыхъ количество твердыхъ кислотъ не только не уступаетъ такому-же количеству олеиновой, но даже превосходитъ его. Кроме разныхъ кислотъ жирнаго ряда— $C_n H_{2n} O_2$, акрилового— $C_n H_{2n} - 2 O_2$ и глицерина, многія масла содержатъ еще холестеринъ, переходящій въ нихъ изъ различныхъ частей растеній. Наконецъ въ видѣ постоянныхъ примѣсей

¹⁾ Техническая энциклопедія, изд. поль ред. Менделѣева, маслобное производство.

²⁾ Encyclop. Roret. 1866 г. Muschratt's Ch. Zweittes Band. Fette und Oele 1866 г.

³⁾ Ibid.

въ маслахъ содержатся: гипроксископическая вода, красящія, бѣловыя, слизистыя и др. вещества.

Приступая къ описанію анализа отечественныхъ маселъ, мы будемъ держаться порядка только что изложеннаго въ предисловіи. общему очеркѣ строенія растительныхъ маселъ, начавъ съ описанія анализа жирныхъ кислотъ, за тѣмъ переходя къ глицерину и холестерину и кончая посторонними примѣсями.

Объектомъ для анализа мы всякій разъ брали лучшія масла, т. е. возможно чистыя и свѣжія, тщательно отстоявныя отъ разныхъ примѣсей, совершенно прозрачныя и безъ слѣдовъ осадка; такія именно масла мы встрѣтили въ оптовыхъ масляныхъ складахъ, въ складахъ Рувльковіуса и Гольца, русскаго общества торговли антикарскими товарами и въ некоторыхъ др. Большая часть лавочныхъ маселъ, за исключеніемъ лавокъ, спеціально торгующихъ маслами, представлялась намъ по образующемуся въ нихъ послѣ отстаиванія осадку, или вслѣдствіе несовѣршенной прозрачности и проч., всегда подозрительными, а потому мы считали ихъ для предстоящей работы большей частью непригодными.

Опредѣленіе количества жирныхъ кислотъ въ маслахъ.

Такъ какъ растительныя масла представляютъ всегда смѣсь различныхъ кислотъ въ соединеніи съ глицериномъ, посему ради простоты изложенія, описаніе анализа ихъ мы раздѣлимъ на двѣ части: въ первую войдетъ опредѣленіе количества такихъ кислотъ, которыя обладаютъ высшимъ частичнымъ вѣсомъ, не растворимы въ водѣ, при разогрѣваніи частію разлагаются. Сюда отнесемъ слѣдовательно твердыя жирныя кислоты — стеариновую и пальмитиновую, да еще олеиновую кислоту, обладающую многими общими съ твердыми кислотами свойствами. Во вторую часть войдутъ всѣ жидкія и летучія кислоты, отличающіяся отъ первыхъ

НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

ПЕРЕВІРНО 1936

БІБЛІОТЕКА

Харківського Медичнаго Інституту

№ 5018

назидь молекулярнымъ вѣсомъ, растворимостію въ водѣ и способностію улетучиваться безъ разложенія, вѣдствие чего и получивши название летучихъ жирныхъ кислотъ. Къ такимъ относятся: масляная, капроновая, каприновая, каприловая и др.

Опредѣленіе содержанія нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ.

Для опредѣленія количества нерастворимыхъ кислотъ существуетъ нѣсколько методовъ, отличающихся въ главныхъ своихъ чертахъ тѣмъ, что въ одномъ случаѣ для разложенія масла употребляютъ щелочи, въ другомъ — металлическую окись и т. д. Изъ такихъ методовъ наибольшей извѣстностію пользуются слѣдующіе:

1) Методъ, которому слѣдовалъ Кенигъ ¹⁾ при анализѣ растительныхъ маселъ. Онъ состоитъ въ томъ, что взвѣшенное количество масла съ окисью свинца, въ пропорціи, какъ 1:2 и съ прибавленіемъ воды, разогрѣваютъ на водяной банѣ при 90—100° Ц., при частомъ помѣшаніи и возобновленіи испаряющейся воды до тѣхъ поръ, пока не получится совершенно омыленная масса (свинцовой пластеры). Затѣмъ свинцовое мыло нѣсколько разъ промываютъ горячей водою, высушиваютъ и выдѣлываютъ съ эфиромъ, въ которомъ растворяется одинъ только оленнокислый свинецъ. Прозрачный растворъ эфиръ сливаютъ, а выдѣлывающій эфиромъ повторять еще 3—4 раза до полного извлеченія оленнокислаго свинца. Въ заключеніи вся вообще эфирная вытяжка отфильтровывается въ зрачкѣ взвѣшенную колбу, эфиръ перегоняется, остатокъ же высушивается и взвѣшивается. Черезъ опредѣленіе содержанія свинца въ остаткѣ Кенигъ опредѣляетъ количество оленновой и ей подобныхъ кислотъ.

Остатокъ отъ выдѣлоченнаго эфиромъ оленнокислаго

¹⁾ J. König. Chemie der menschlichen Nahrung — und Genussmittel. 1880 г. Bd. 2 s. 249.

свинца содержитъ стеарино и пальмитино-кислый и т. д. свинецъ; его уже прямо разлагаютъ посредствомъ постепеннаго прибавленія разведенной соляной кислоты; когда смѣсь остынетъ, то ее снова нѣсколько разъ выдѣлываютъ съ эфиромъ; послѣдній растворяетъ ставши свободными твердыя кислоты, которая послѣ перегонки эфиръ высушиваются и взвѣшиваются.

2) Методъ Генера ¹⁾ и Ангелли, чаще всего пригнѣяемый ими съ цѣлію распознаванія примѣсей различныхъ жирныхъ веществъ къ коровьему маслу, состоитъ въ слѣдующемъ: отвѣшенное количество масла въ 3—4 грм. смѣшиваютъ съ 50 к. с. спирта и 2 грм. ѣдкаго кали; смѣсь нагреваютъ на водяной банѣ постепенно до превращенія ея въ мыло. Конѣцъ реакціи узнается по приливанію воды, которая въ случаѣ полного омыленія масла, не должна давать муть. Затѣмъ спиртъ удаляютъ испареніемъ, по окончаніи котораго мыло растворяется въ 100—150 к. с. воды и разлагается разведенной сѣрной или соляной кислотою до сильно кислой реакціи. Тогда нерастворимыя жирныя кислоты начинаютъ выдѣляться въ видѣ творожистой массы, которая отъ послѣдующаго нагреванія превращается въ прозрачное масло; въ то же время всѣ прочія жирныя кислоты, какъ масляная, каприловая и др., остаются растворенными въ водѣ. Далѣе жидкость съ нерастворимыми кислотами пропускаютъ сквозь предварительно взвѣшенную и наполненную до половины водою фильтру; кислоты промываютъ кипящей водою до тѣхъ поръ, пока стекающая черезъ фильтру вода не будетъ болѣе окрашиваться отъ прибавленія лакмусовой настойки въ красный цвѣтъ; тогда воронку, на которой поконятъ фильтру, охлаждають, чтобъ жирныя кислоты, остающіяся на фильтрѣ, затвердѣли; наконецъ фильтру кладутъ во взвѣшенную рюмку и сушатъ на водяной банѣ въ теченіи 2—4 часовъ. По прибавкѣ вѣса судятъ о количествѣ нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ въ маслѣ — твердыхъ и жидкихъ.

¹⁾ O. Hehner (n. A. Angeli). Zeitschr. f. anal. Chem. 16. 145.

Изъ описанія методовъ опредѣленія количества нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ видно, что методъ Генера гораздо проще того, которому слѣдовалъ Кенигъ, а главное, онъ требуетъ меньшей затраты времени. Къ сожалѣнью, по способу Генера мы опредѣляемъ только общее количество жирныхъ кислотъ — жидкихъ и твердыхъ, ничего не зная объ относительномъ содержаніи тѣхъ и другихъ въ маслахъ. Далѣе, въ методѣ Генера даны всѣ условія для возможно большаго окисленія жирныхъ кислотъ, что ясно видно изъ способовъ высушиванія ихъ при болѣе или менѣе высокой температурѣ и изъ того еще, что жирная кислота по способу Генера опредѣляется неочищенными отъ различныхъ къ нимъ примѣсей. Въ томъ и другомъ случаѣ точность результатовъ, полученныхъ по методу Генера, подлежитъ большому сомнѣнью.

При критической оцѣнкѣ методовъ изслѣдованія недостаточно еще того, чтобы при томъ или другомъ методѣ получались тождественныя числа, болѣе или менѣе одинаковыя величины въ опредѣленіи содержанія какой-либо составной части масла, что конечно частію зависитъ и отъ совершенства даннаго метода, болѣе же частію отъ произвожденна опыта при строго равныхъ условіяхъ. Но получая постоянно одинаковые цифровые результаты мы еще не вправѣ судить о точности извѣстнаго метода, могущаго давать цифры все-таки болѣе или менѣе дѣйствительныхъ, настоящихъ. Такъ, при сравненіи нашихъ результатовъ анализовъ маселъ, произведенныхъ Кенигомъ и Гезеромъ, мы видимъ значительную разницу въ количествахъ полученныхъ ими жирныхъ кислотъ; тогда какъ Генеръ ¹⁾, а за нимъ: Валь, Флейшмангъ, Кречмаръ и др., сравнивая количество нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ съ такимъ же

¹⁾ Hehner. Zeitschr. f. anal. Chem. 16, 145. Sachsse, ibid. 17, 151. Fleischmann, ibid. 17, 287. Heintz, ibid. 17, 160. Dietzell, Kressner, ibid. 18, 83. Kretschmar. Berl. B. 10, 2091. Bell. Journ. of the Roy. Agric. Soc. 1877. Dupre. Pharm. Journ. and Transact. 1876. 731. Arch. Pharm. 9, 76.

растворимыхъ маселъ, нашли въ послѣднихъ, среднимъ числомъ, 95, 5%, минимумъ 95, 28%, а максимумъ 95, 78% нерастворимыхъ кислотъ, Кенигъ ²⁾ даетъ совершенно другія числа.

По анализамъ послѣдняго количества нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ въ различныхъ маслахъ слѣдующее:

въ оливковомъ маслѣ—олеин. к.	50,92	тверд. к.—	49,04	всего	99,96%
„ льняномъ „ „ „	—	„ „ „	—	„	102,8 „
„ кокосовомъ „ „ „	38,11	„ „ „	60,59	„	98,70 „
„ мансовомъ „ „ „	79,87	„ „ „	36,70	„	116,57 „
„ овсяномъ „ „ „	60,50	„ „ „	36,70	„	97,20 „
„ ржаномъ „ „ „	91,60	„ „ „	8,10	„	99,70 „
„ маслѣ корм. горошка „ „	96,30	„ „ „	2,10	„	98,40%

Изъ этихъ цифръ, кромѣ рѣзкой разницы ихъ отъ такихъ же Генера и др., еще видно, что количество полученныхъ нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ оказывается не только равнымъ первоначально взятому количеству масла для изслѣдованія, но даже часто превышаетъ его. Такое приращеніе въ вѣсѣ Кенигъ объясняетъ жаднымъ поглощеніемъ кислорода воздуха олеиновой и другими жирными кислотами, особенно при высушаніи ихъ.

На основаніи сказаннаго мы вправѣ сдѣлать такое заключеніе, что точныхъ методовъ для опредѣленія содержанія нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ въ маслахъ въ настоящее время пока не существуетъ.

Но такъ какъ методъ Генера даетъ количество жирныхъ кислотъ тожъ болѣе дѣйствительныхъ и, по выраженію сторонниковъ его, онъ даже и не претендуетъ на точность, примѣняясь только къ распознаванію фальсификаціи коровьяго масла, почему методъ Кенига заслуживаетъ предпочтенія по крайней мѣрѣ въ томъ отношеніи, что знакомитъ насъ съ относительнымъ содержаніемъ жидкихъ и твер-

¹⁾ König. Chemie der menschlichen Nahrung und Genussmittel. S. 248.

дых нерастворимых жирных кислот в маслах, вследствие чего относительное его значение для нас не подлежит сомнению.

Ходь анализа.

При определении содержания нерастворимых жирных кислот в маслах я поступала следующим образом: в колбу, вместимостью в 200—300 к. с., отweighивала 4—5 грм. подлежащего испытанию масла и по способу Беннига, с окисью свинца и в присутствии воды, варил мыло, разогревая смесь на водяной бане сперва на медленном огне, затем постепенно переходя к 90—100° Ц. О конце реакции я судила по отсутствию жирных капель, плавающих на поверхности воды и по образованию сплошной желтоватого цвета липкой массы, (липкой пасты), частью пристающей к стенкам сосуда, большей же частью оседающей на дно его и склеивающей подобно цементу оставшуюся свободной окисью свинца, которая была взята в избыток. Когда свинцовое мыло готово, то верхний прозрачный слой оставшейся невыпаренной воды сливался и неоднократно замешивался новым количеством горячей воды для промывания осадка. Промытое таким способом мыло, осторожно высушивалось на водяной бане, после чего смешивалось с эфиром. По мере растворения олеино-кислого свинца в эфире, последний сливался с образующимся осадком в особо назначенный для перегонки сосуд, замешиваясь новым количеством, что продолжалось до тех пор, пока одна или две капли его не оставляли больше жирных следов на часовом стеклышке. Обыкновенно при всех моих опытах с выщелачиванием олеино-кислого свинца эфиром, последнего требовалось приливать к осадку до шести и больше раз. Между тем как извлечение олеино-кислого свинца из осадка продолжалось, эфирный раствор его, сливаемый в особо назначенный сосуд, подвергался перегонке, с целью освобождения олеино-кислого свинца от излишнего количества эфира и для утилизации последнего.

Когда же извлечение было кончено, то весь эфирный раствор перегонялся до тех пор, пока в сосуде оставалось не больше одной трети его. Оставшаяся часть разлагалась постепенным прибавлением к ней разведенной соляной кислоты, в пропорции, как 1:10, коонец действия которой измерялся прекращением образования осадка хлористого свинца и еще обезвреживанием красящих начал, что указывало на избыток кислоты. Возбуждение окисления делящейся свободной олеиновой кислоты, когда до и после прибавления соляной кислоты наполнялась углекислым газом и плотно закупоривалась. После того еще несколько раз взбалтывалась и оставалась в покое, при чем образовались два отдельных слоя: нижний слой, состоящий из воды, в соединении с свободной соляной кислотой и хлористым свинцом, который частью находился в растворе, большей же частью оседал на дно сосуда, и верхний слой — прозрачный, безцветный или слегка окрашенный цветом того масла, которое извлекается, содержащий растворенную в эфире свободную олеиновую кислоту. Тогда верхний слой сливался в особый сосуд, с целью перегонки эфира, замешиваясь новым количеством его; причем смесь снова смешивалась, отстаивалась, олеиновая же кислота вторично сливалась, что продолжалось до тех пор, пока капли или две капли эфира не оставляли больше на часовом стеклышке жирных следов. В заключение, олеиновая кислота, достаточно освобожденная от эфира, переливалась прямо или через раздвигательную воронку в предварительно взвешенную широкогорлую колбочку, в которой по окончательном удалении эфира посредством медленного и осторожного выпаривания, высушивалась под экскалатором над серной кислотой, в струе углекислоты. Для ускорения эффекта высушивания, в экскалатор прибавлялись куски йодка кали; по мере поглощения последним углекислоты, для образования с нею углекислой соли, в экскалатор приходило до известной степени безвоздушное пространство, способствующее скорейшему выделению воды из олеиновой кислоты и

такимъ образомъ ускоряющее процессъ высыхания послѣднихъ. Высушивание олеиновой кислоты считалось оконченнымъ, когда вѣсъ ея устанавливался постоянный, или что чаще бываетъ, получалась небольшая прибавка въ вѣсъ противъ послѣдняго взвѣшиванія. Среднимъ числомъ, время необходимое для окончательнаго высушивания олеиновой кислоты равнялось во всѣхъ опытахъ 15 дней.

Если олеиновая кислота почему-либо оказывалась нечистой, то не прибѣгая къ сложнымъ приемамъ очищенія ея, изложеннымъ въ руководствахъ химіи, а, по совѣту проф. Алексѣева, ограничивался простымъ промываніемъ ея холодной водой, отъ которой олеиновая кислота отдѣлялась посредствомъ эфира, извлекающаго ее въ большей части случаевъ довольно чистою.

Полученная вышеозначеннымъ способомъ олеиновая кислота представляла собой маслянистую, прозрачную, но почти всегда слегка окрашенную цвѣтомъ того масла, изъ котораго она получалась, жидкость, кислой реакціи, нерастворимую въ водѣ, но растворимую въ алкогольѣ, эфирѣ и хлороформѣ, легко застывающую на холоду въ кристаллическую массу. Поставленная на воздухъ при обыкновенной температурѣ, олеиновая кислота измѣнялась только мало-по-малу, но уже около 50° Ц. и даже того менше, она начинала быстро желтѣть, затѣмъ желтый цвѣтъ ея переходить въ бурный, съ отдѣленіемъ неприятно пахучихъ веществъ. Точно также она скоро измѣнялась, будучи нечистой, даже при обыкновенной температурѣ.

Изъ описанія хода анализа видно, что при опредѣленіи содержанія олеиновой кислоты по методу Кенига, я отступилъ отъ него главнымъ образомъ въ томъ, что опредѣлять количество олеиновой кислоты не по содержанію свинца въ олеино-кислой соли его, а прямымъ ея взвѣшиваніемъ. Но поступая такъ, я во первыхъ отнюдь не погрѣшилъ противъ принципа самаго метода; дальѣ, получение олеиновой кислоты въ отдѣльности имѣло для меня то важное значеніе, что я могъ манипулировать съ нею, какъ только того желалъ,

въ смыслѣ очищенія ея отъ различныхъ примѣсей, устраненія отъ нея вліянія воздуха, особенно во время высыхания и проч.; наконецъ непосредственное получение олеиновой кислоты давало мнѣ возможность ближе изучить ея физическія и химическія свойства.

Ходъ анализа при опредѣленіи содержанія твердыхъ жирныхъ кислотъ въ маслахъ въ общихъ чертахъ ничѣмъ не отличался отъ такого же, подробно описаннаго въ методѣ Кенига, причѣмъ мною были соблюдены подобно тому, какъ это было и при полученіи олеиновой кислоты, всѣ мѣры предосторожности противъ окисленія твердыхъ жирныхъ кислотъ, особенно во время высушиванія послѣднихъ, всѣ мелочи, примѣняемыя къ возможно полному извлеченію ихъ изъ осадка эфира.

Полученная такимъ способомъ смѣсь твердыхъ жирныхъ кислотъ представляла собой видъ сплошной массы, кристаллическаго строенія, всегда окрашенной, несмотря на тщательное очищеніе ея, въ цвѣтъ того масла, изъ котораго получалась. Она не растворялась въ водѣ, но довольно легко растворялась въ спиртѣ, особенно горячемъ и въ эфирѣ; кромѣ того она растворялась, хотя и медленно, въ самой олеиновой кислотѣ; реакцію показывала кислую. Будучи твердой при обыкновенной температурѣ, около 50° Ц. она уже становилась мягче, превращалась выше 60° Ц. въ масляобразную жидкость.

Опредѣленіе количества растворимыхъ жирныхъ кислотъ (летучихъ кислотъ).

Всѣ доселѣ извѣстные методы опредѣленія летучихъ кислотъ въ маслахъ основываются на способѣ титрованія ихъ целочью; существенная же разница между различными методами заключается въ томъ, что въ одномъ случаѣ летучія кислоты, предварительно титрованія ихъ, отдѣляются отъ нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ посредствомъ перегонки; въ

другом же случае онъ отдѣляется отъ нерастворимыхъ кислотъ, следовательно титруется въ присутствіи послѣднихъ.

1) Методъ Гейнца ¹⁾, также и Дюпрэ, состоитъ въ слѣдующемъ: 3 грм. масла, съ прибавленіемъ 22 к. с. раствора нормальной щелочи, въ присутствіи спирта превращаются въ мыло. По выпареніи спирта и разведеніи мыла водой, еще къ горячему раствору прибавляютъ поваренной соли до прекращенія выдѣленія мыла. Послѣ того наливаютъ 22 к. с. раствора нормальной сѣрной кислоты; послѣ поперебнаго разгораченія и охлажденія смѣси, послѣднюю разводятъ водою около 1½ литровъ и титруютъ 1/5 — нормальной щелочью, употребляя въ качествѣ индикатора резоловую кислоту.

По мнѣнію Гейнца и др., присутствіе нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ не мѣшаетъ ходу реакціи, потому что онѣ не насыщаютъ щелочи.

2) Методъ Перкинса ²⁾ отличается отъ предъидущаго тѣмъ, что въ немъ летучія жирныя кислоты отдѣляются отъ нерастворимыхъ кислотъ перегонкой. 1 — 2 грм. масла омыляютъ, спиртъ выпариваютъ, жирныя кислоты отдѣляютъ насыщеннымъ растворомъ павелевой кислоты, сначала сливая на холоду, потомъ тщательно промывая на фильтрѣ горячей водою. Изъ фильтрата, приведеннаго къ извѣстному объему, перегоняется часть, пока не перейдутъ все летучія кислоты, которыя въ дистиллатѣ титруются децинормальнымъ натромъ, вычисляясь на масляную кислоту.

Оба названные метода представляютъ слѣдующія неудобства при выполненіи ихъ: съ одной стороны методъ Гейнца требуетъ столь значительныхъ количествъ воды, что титрованіе летучихъ кислотъ становится въ высшей степеніи неудобнымъ; съ другой стороны, при примѣненіи обоихъ методовъ ничто не можетъ ручаться за то, чтобы продолжительное

нагрѣваніе нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ, а равно поперебнное разгораченіе и охлажденіе ихъ, немогло бы повліять на результаты анализа, въ смыслѣ образованія продуктовъ разложенія жирныхъ кислотъ.

3. Методъ Рейхерта ¹⁾. Для опредѣленія количества летучихъ кислотъ Рейхертъ беретъ въ колбочкѣ, вмѣстимостію въ 150 к. с., 2.5 грм. масла, изъ котораго съ прибавленіемъ 1. грм. ѣдкого кали и 20 к. с. 80% спирта варитъ мыло. Спиртъ выпаривается до тѣхъ поръ, пока изъ мыла не образуется киселеобразная, неубивающаяся масса. Затѣмъ въ колбочку наливается 50 к. с. воды и, по раствореніи мыла въ водѣ, оно разлагается 20 к. с. разведенной сѣрной кислоты [1:10]. Содержимое колбочки подвергаютъ перегонкѣ, а чтобы избѣжать разбрызгиванія жидкости, колбочку соединяютъ съ шарообразной трубкой, имѣющей широкое отверстіе. Дистиллатъ, который всегда содержитъ немного вліотныхъ жирныхъ кислотъ, фильтруется въ стеклянку, вмѣстимостію въ 50 к. с., чрезъ смоченную фильтру. Профильтрованъ около 30 к. с., онъ сливается назадъ въ колбу для продолженія перегонки, которая тотчасъ же кончается, когда стеклянка будетъ содержать его какъ-разъ 50 к. с. Наконецъ перегнанная жидкость, при не быстрой перегонкѣ прозрачная какъ вода, титруется по прибавленіи 4-хъ капель лакмусовой настойки децинормальнымъ натромъ до болѣе или менѣе долго остающагося снлаго цвѣта.

Ходъ анализа.

При опредѣленіи содержанія летучихъ кислотъ я слѣдовалъ вполнѣ методу Рейхерта, но вмѣсто 2 грм. масла, я бралъ 5 грм. его, и по прибавленіи 2 грм. ѣдкого кали и 50 к. с. спирта, варилъ мыло. Мыло разводитъ 100 к. с. воды, по раствореніи въ которой разлагать его 40 к. с.

¹⁾ Heintz. Zeitschr. f. anal. Ch. 17, 50.

²⁾ Perkins. *ibid.* 19, 238 aus The Analyst 1879, p. 142.

¹⁾ Reichert. Zeitschr. f. anal. Ch. 18, 68. Meissl. Dingl. pol. s. 233, 229. Medicus und Seherer. Zeitschr. f. an. Ch. 19, 159.

разведенной сѣрной кислоты, а жидкость перегонял по способу вышеуказанному. Дистиллатъ, въ количествѣ 100 к. с., титровался децинормальнымъ растворомъ бѣлаго натра, при чемъ летучія кислоты высчитывались на масляную кислоту. Въ качествѣ индикатора и употреблялъ 2% растворъ въ спиртѣ розовой кислоты, 5—6 капель которой производили подъ конецъ реакціи титрованія интенсивно-розовое окрашивание, остающееся болѣе или менѣе долгое время.

Для предупрежденія разбрызгиванія жидкости при перегонкѣ, по совѣту Мейселя, я прибавлялъ къ ней кусочки немзы, величиной въ конопляное зерно, причѣмъ дѣль достигалась вполне.

Результаты выше-изложенныхъ анализовъ, имѣющихъ дѣлю опредѣленіе количества жирныхъ кислотъ въ маслахъ, привожу въ ниже-слѣдующей таблицѣ:

Таблица 1:

НАЗВАНІЕ МАСЛѢ И МѢСТО ИХЪ ПОЛУЧЕНІЯ.	Основная кислота, въ %.	Твердая кислота, въ %.	Сумма всѣхъ не-перенормальныхъ кислотъ, въ %.	Отношеніе между твердыми кислотами и кислотой олеиновой.	Летучія жирныя кислоты, въ %.
Масло льняное, изъ склада русскаго общ. торговли аптекарскими товарами . . .	95,75	7,18	102,93	1:13	0,10
М. Конопляное, изъ склада Губковуса и Гольва . . .	95,88	8,02	103,90	1:12	0,08
М. Восковое, изъ склада русскаго общ. торговли аптекарскими тов.	76,29	24,60	100,89	1: 3	0,10

Изъ этой таблицы видно: 1) Жирныя кислоты во всѣхъ трехъ родахъ масла содержатся различно; всего ближе другъ къ другу по содержанію жидкихъ и твердыхъ кислотъ стоятъ первыя два масла — льняное и конопляное. Вообще, во всѣхъ испытанныхъ нами маслахъ олеиновая кислота есть преобладающая составная часть; даѣе, содержаніе летучихъ кислотъ въ нихъ доходитъ до минимальныхъ величинъ. Со-

держаніе твердыхъ кислотъ въ маслахъ весьма неодинаково; въ льняномъ и конопляномъ маслахъ содержаніе ихъ крайнѣе ограничено; всего больше находится ихъ въ масле подсолнечника.

2) Общее количество жирныхъ кислотъ во всѣхъ случаяхъ превышаетъ такое же количество первоначально взятаго для изслѣдованія масла. Къ точно такимъ же результатамъ пришелъ Кенигъ ¹⁾, за нимъ Бекъ ²⁾ и др. при анализѣ другихъ растительныхъ маселъ.

Очевидно, что причины столь невѣроятно высокаго содержанія жирныхъ кислотъ заключаются въ свойствахъ самихъ кислотъ, въ ихъ высокой способности поглощать кислородъ воздуха. Чтобы убѣдиться, въ какой степени на приращеніе вѣса жирныхъ кислотъ вліяетъ поглощеніе кислорода воздуха, я прибѣгнулъ къ весьма простому опыту, состоящему въ слѣдующемъ: чистую и освобожденную отъ гигроскопической воды, олеиновую кислоту, предварительно взвѣшенную, я ставилъ подъ эксикаторъ надъ сѣрной кислотой, представивъ ее свободному доступу находящагося въ эксикаторѣ воздуха и отъ времени до времени взвѣшивая ее. Опытъ во все время производился при 17°С., причѣмъ оказалось: при всякомъ повторномъ взвѣшиваніи олеиновой кислоты получалась прибыль въ вѣсѣ ея, но прибыль эта шла не вдругъ, а медленно и постепенно. Такъ, отвѣшенная 12 ноября 1882 года олеиновая кислота, въ количествѣ 4,5680 грм. при повторныхъ взвѣшиваніяхъ дала:

черезъ 1 день 4,5700 грм. слѣдов. прибыль въ вѣсѣ получ. 2 миллигр.
2 " 4,5720 " " " " " 4 " "
4 " 4,5760 " " " " " 8 " "
8 " 4,5816 " " " " " 13,6 " "
16 " 4,6017 " " " " " 33,7 " "
32 " 4,6370 " " " " " 69 " "
64 " 4,6982 " " " " " 130,2 миллигр.

противъ первоначальнаго вѣса.

¹⁾ König. Chemie der menschlichen Nahrung und Genussmittel, s. 248.

²⁾ Becke. Zeitschr. f. anal. Ch. 19, 295.

БІБЛІОТЕКА
Харьківського Медич. Інституту
№
Шифр

Изъ приведенныхъ цифръ видно 1, что олеиновая кислота, предоставленная свободному доступу воздуха, прибываетъ въ вѣсѣ постоянно, ежедневно. 2, Приращение вѣса ея подѣ влияніемъ кислорода воздуха и при обыкновенной температурѣ идетъ въ высшей степени равномерно; среднимъ числомъ, ежедневная прибавка ея въ вѣсѣ не превышаетъ двухъ миллиграммовъ. Здѣсь уже кстати замѣтить, что тому же самому закону постепеннаго приращенія въ вѣсѣ подѣ влияніемъ доступа воздуха и при обыкновенной температурѣ подчиняются и твердыя жирныя кислоты, опять съ которыми, во избѣжаніе повтореній, здѣсь не приводится. Негольшая олеиновая кислота и твердыя жирныя кислоты, но и сами по себѣ масла, подвергнутыя вліянію воздуха, удерживаютъ выше-описанный характеръ по отношенію къ прибавкѣ вѣса ихъ, съ той только разницей, что прибавка въ вѣсѣ масла происходитъ несравненно медленнѣе, чѣмъ самихъ кислотъ въ составъ ихъ входящихъ. При этомъ замѣчено, что чѣмъ выше температура окружающаго воздуха, тѣмъ приращеніе въ вѣсѣ масла шло скорѣе и больше; дагбѣ, приращеніе въ вѣсѣ при прочихъ равныхъ условіяхъ неодинаково для разныхъ маселъ, такъ, всего труднѣе прибываютъ въ вѣсѣ конопляное и льняное масла, гораздо скорѣе первыхъ идетъ прибавка вѣса подсолнечнаго масла. 3) Въ виду того, что выше-названная прибавка въ вѣсѣ олеиновой кислоты все-таки не можетъ быть достаточной для покрытія того напѣшка, который влчается при анализѣ, то мы для объясненія названнаго явленія должны искать еще другія какія-либо причины. Безъ сомнѣнія, эти причины главнымъ образомъ заключаются въ продолжительномъ дѣйствіи на олеиновую кислоту высокой температурѣ во время выпариванія изъ нея эфиръ, особенно остатковъ его; дагбѣ, въ способѣ высушиванія кислоты, которое производится не при низкой температурѣ и т. д.

Опредѣленіе количества глицерина.

Для опредѣленія содержанія глицерина въ жирныхъ маслахъ существуетъ нѣсколько методовъ; все они, какъ и опредѣленіе жирныхъ кислотъ, основаны на разложеніи масла посредствомъ ѣдкихъ щелочей (омыленіе), или металлическихъ окисей (образованіе пластмассъ).

Въ прежніе время глицеринъ получался посредствомъ обработки масла окисью свинца, съ пригнѣвомъ воды, причѣмъ жирныя кислоты, отдѣляясь отъ глицерина, образуютъ со свинцомъ нерастворимыя въ водѣ соли, а глицеринъ, сдѣлавшись свободнымъ, остается въ растворѣ. Для удаленія свинца, попадающаго въ водный растворъ глицерина, на растворѣ дѣйствовали сѣроводороднымъ газомъ, послѣ чего онъ профильтровывался, выпаривался и высушивался до полученія постояннаго вѣса глицерина.

И по настоящее время описанный способъ добыванія глицерина практикуется многими химиками и врачами, конечно со всеми возможными видоизмѣненіями его. Гоппэ-Зейлеръ¹⁾, напримѣръ, при полученіи глицерина поступалъ точно такимъ же образомъ, съ той лишь разницей, что профильтрованный растворъ глицерина отъ образующагося осадка сѣрнистаго свинца онъ выпаривалъ до тѣхъ поръ, пока температура его не достигнетъ до 160° Ц.

Неговоря уже о томъ, что для опредѣленія количества глицерина существуетъ много лучшихъ методовъ, названнаго способъ заслуживаетъ порицанія по ниже-слѣдующимъ причинамъ: 1) известно, что сѣроводородъ на воздухѣ окисляется, съ выдѣленіемъ сѣры по реакціи: $\text{SH}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$; по сему, если анализъ на глицеринъ производится безъ должной предосторожности противъ окисленія, что большей частью и бываетъ за недостаткомъ лабораторныхъ средствъ, тогда сѣра, выдѣляясь не въ кристаллическомъ, но въ аморф-

¹⁾ Руководство къ физиолого и патолого-химическому анализу 1876. Перев. Щербякова.

ном видѣ, чрезвычайно трудно поддается выдѣленію ея изъ глицерина, а при опредѣленіи небольшихъ количествъ послѣдняго ея почти бываетъ не возможно выдѣлать. 2) Выдѣляясь въ мельчайшемъ видѣ, сѣра захватываетъ съ собою часть сѣринистыхъ соединений, въ видѣ PbS , нерѣдко окрашивающихъ ее въ темный и даже черный цвѣтъ. Въ такихъ именно случаяхъ, не смотря на многократное фильтрование воднаго раствора глицерина чрезъ многослойную фильтру, въ полученномъ глицеринѣ всегда встрѣчается часть сѣры, содержащей слѣды свинца, что легко обнаруживается посредствомъ нагреванія платиновой пластинки съ валоженымъ на нее глицериномъ. 3) Способъ выпариванія воднаго раствора глицерина при $100^{\circ} C.$ и выше, заслуживаетъ безусловнаго запрещенія на томъ основаніи, что въ силу быстро и сильнаго испаренія воды при названной температурѣ, часть глицерина, увлекаемаго водяными парами, непременно терлется.

Кенигъ при анализѣ растительныхъ маселъ получалъ глицеринъ одновременно съ жирными кислотами; слѣдовательно онъ предварительно обрабатывалъ масло также, какъ и Гошэ-Зейлеръ, окисью свинца, о чемъ уже подробно сказано при количественномъ опредѣленіи жирныхъ кислотъ по сп. Кенига.

Послѣ того, какъ верхній, прозрачный слой оставшейся не выпаренной воды, сливался съ омыленной массой (свинцевый пластырь), возобновляясь новыми порціями ея, съ дѣлю промыванія осадка, вся собранная вода, предварительно отфильтрованная, выпаривалась на слабомъ огнѣ. Остатокъ содержалъ глицеринъ. Чтобы очистить его отъ легко проходящей чрезъ фильтру окиси свинца, Кенигъ по окончаніи выпариванія растворялъ глицеринъ въ алкоголь, затѣмъ фильтровалъ, вновь выпаривалъ на умеренномъ огнѣ и взвѣшивалъ. Чтобы узнать, не содержится ли еще глицеринъ въ остаткѣ хлористаго свинца, образующагося при разложеніи соляной кислотой стеарино и пальмитино кислаго свинца, извлекаемаго потомъ эфиромъ, Кенигъ послѣ пред-

варительной нейтрализаціи свободной соляной кислоты окисью свинца или мѣди, остатокъ выпаривалъ до суха и обрабатывалъ алкоголемъ, затѣмъ алкоголь, слитый въ отдѣльный сосудъ, испарялся, а остатокъ отъ него испытывался на глицеринъ.

Когда, испытавъ всѣ неудобства способа полученія глицерина, описаннаго Гошэ-Зейлеромъ, я перешелъ къ способу Кенига, то совершенно неожиданно встрѣтился съ слѣдующими затрудненіями: 1) продолжая анализъ на глицеринъ по способу Кенига, по окончаніи анализа я почти всегда встрѣчалъ слѣды свинца въ глицеринѣ. Въ присутствіи свинца меня убѣждали постоянно остающіеся слѣды при сжиганіи извѣстныхъ количествъ глицерина на платиновой пластинкѣ, дагбѣ черное или темное окрашиваніе раствора глицерина при пропусканіи въ него сѣводорода.

Появленіе свинца въ глицеринѣ можно объяснить слѣдующимъ образомъ: глицеринъ по способу Кенига получается обработкой масла окисью свинца, но такъ какъ по его способу приготовленіе мыла требуетъ продолжительнаго разогрѣванія сѣмбѣ, при чемъ окись свинца берется въ двое большею противъ масла количествъ и непременно въ присутствіи воды, потому есть основаніе предполагать, что часть свободной окиси свинца при вышеуказанныхъ условіяхъ превращается въ гидроокись— $Pb(OH)_2$, которая не только растворима въ водѣ, но и въ спиртѣ, хотя и трудно. Вотъ почему свинецъ, хотя и въ видѣ слѣдовъ, появлялся во всѣхъ продѣланныхъ нами по способу Кенига опытахъ. Съ другой стороны не слѣдуетъ забывать, что глицеринъ способенъ уже самъ по себѣ растворять ¹⁾ или способствовать растворенію въ различныхъ жидкостяхъ (щелочныхъ) многихъ оксидовъ металловъ, въ томъ числѣ и окиси свинца. ²⁾

¹⁾ Гошэ-Зейлеръ. Рук. къ физиологу и патологу - химическому анализу. 1876 г. стр. 141.

²⁾ Lowe. 3. технич. общества. Кіевъ. 1872. т. II. в. 5, стр. 421; перев. Скачкова.

2) Определение количества глицерина по способу Кенига, сравнительно съ другими нижеописанными способами, много затруднительнѣе: кромѣ извлеченія глицерина изъ воднаго фильтрата, остающагося послѣ промывки свинцоваго мыла, необходимо также испытывать на глицеринъ остатокъ хлористаго свинца, и въ случаѣ присутствія его въ немъ, извлекать изъ этого остатка. Послѣ сказаннаго понятно, что вмѣсто одной непрерывно идущей операціи, мы встречаемся при опредѣленіи глицерина по опыту Кенига, съ двумя операціями, отдѣльно другъ отъ друга стоящими.

3) По способу Кенига количество получаемаго глицерина всегда меньше дѣйствительнаго. Это мнѣніе подтверждается не только Рахенбергомъ, Гоффманомъ, Штольманомъ и др., но и такими сторонниками воззрѣній Кенига, какъ Кизонъ, Аригеймъ, Бекъ и проч. По выраженію послѣдняго, омыленіе свинцемъ, которое употребляетъ Кенигъ и др., совершенно недостаточно для полученія всего находящагося въ жирахъ глицерина, и только омыленіе посредствомъ ѣдкаго кали ведетъ къ цѣли. Въ доказательство сказаннаго, Бекъ приводитъ цѣлый рядъ сравнительныхъ опытовъ съ омыленіемъ одного и того же жирнаго вещества посредствомъ окиси свинца, ѣдкаго кали и ѣдкой извести. Изъ ряда полученныхъ имъ цифръ видно, что количество глицерина при омыленіи ѣдкимъ кали почти во всехъ случаяхъ получается больше, нежели при омыленіи окисью свинца или ѣдкой известью. Явленіе это съ своей стороны Бекъ объясняетъ тѣмъ, что различные агенты вліяютъ на природу жировъ весьма различно, особенно по отношенію къ глицерину.

На основаніи сказаннаго, методъ Генера, омыляющаго жирныя вещества посредствомъ ѣдкаго кали, заслуживаетъ полного предпочтенія. О производствѣ способа омыленія по методу Генера нами подробно сказано раньше, при опредѣленіи жирныхъ кислотъ; здѣсь слѣдовательно остается описать дальнѣйшій ходъ полученія глицерина изъ калийнаго мыла, который въ частностяхъ различными авторами описывается различно. Послѣ того, какъ водный растворъ мыла

разлагается сѣрной или соляной кислотой и вся смѣсь сливается въ наполненную до половины водой фильтру, то все нерастворимыя жирныя кислоты остаются на фильтрѣ, а чрезъ послѣднюю свободно стекаютъ растворимыя кислоты и весь глицеринъ. Чтобы выдѣлать изъ фильтрата, содержащаго въ избыткѣ сѣрную кислоту, глицеринъ возможно чистымъ, предварительно нейтрализовать кислоту посредствомъ разведенной ѣдкой щелочи или углекислаго кали (Бекъ), затѣмъ фильтратъ выпариваютъ то на слабомъ огнѣ, то при болѣе или менѣе высокой температурѣ и наконецъ извлекаютъ глицеринъ изъ полученнаго послѣ выпариванія остатка алкогелемъ или алкогольнымъ эфиромъ.

Высушиваніе глицерина, полученнаго различными способами, производится тоже неодинаково: одинъ, по выпариванію до суха воднаго раствора глицерина на водяной банѣ, высушиваютъ послѣдній или подъ эксикаторомъ надъ сѣрной кислотой, или въ воздушной банѣ при 100° Ц. и выше. Другіе, какъ Бекъ, предварительно разводятъ готовый глицеринъ водой, съ цѣлью убѣдиться въ прозрачности его; затѣмъ растворъ выпариваютъ на маломъ огнѣ, но возбѣжаніе потери глицерина, выпариваніе не доводятъ до конца, а еще съ остаткомъ невыпаренной воды переносятъ его подъ эксикаторъ надъ сѣрной кислотой, гдѣ и заканчиваютъ высушиваніе.

Ходъ анализа.

Въ колбу, вместимостію въ 500 к. с., съ 10—15 гр. подлежащаго испытанію масла, я вливаю около 100—150 к. с. 70% спирта, съ прибавленіемъ ѣдкаго кали, въ количествѣ 8—10 грм., послѣ чего по способу Генера варить мыло. Спиртнйй растворъ мыла выпаривался до сиропообразной консистенціи, а остатокъ разводился водою приблизительно въ 300—500 к. с. По раствореніи мыла въ водѣ оно разлагалось разведенной сѣрной кислотой, въ

пропорции, какъ 1:10, до сильно кислой реакціи; далье, смѣсь сливалась на смоченную водой фальтру, на которой и оставались всё не растворимыя въ водѣ жирныя кислоты, а весь глицеринъ проходилъ въ фильтратъ. Для нейтрализаціи кислотъ, перешедшихъ въ фильтратъ вмѣстѣ съ глицериномъ, я пользовался разведеннымъ растворомъ йодка кали въ пропорціи, какъ 1:20, при чемъ о концѣ реакціи судилъ съ одной стороны по остающейся нейтральной лакмусовой настойкѣ при прибавленіи къ ней нѣскольکو капель раствора глицерина; съ другой же стороны — по отсутствію розоваго окрашиванія отъ прибавленія къ извѣстному количеству глицерина нѣскольکو капель 2% спиртнаго раствора розовой кислоты. По окончаніи нейтрализаціи кислотъ, растворъ глицерина выпаривался на водяной банѣ на маломъ огнѣ до половины или одной трети всей жидкости, послѣ чего онъ вновь испытывался на лакмусовую настойку и розоловую кислоту. Въ заключеніи, медленное выпариваніе глицериноваго раствора шло до конца, пока не перестануть болѣе выдѣляться кристаллы сѣрно-кислаго кали. При этомъ замѣчалось выдѣленіе особеннаго, приятно-пахучаго вещества при изслѣдованіи всѣхъ маселъ, за исключеніемъ подсолнечнаго, прекращеніе котораго до извѣстной степени совпадало съ окончаніемъ выпариванія. Тогда, давъ время осадку охладиться, на послѣдній наливался холодный алкоголь въ 95%, который по тщательномъ перемѣшиваніи съ осадкомъ и послѣдующемъ отстаиваніи фильтровался во взвѣшенный тигель; операція отдѣленія глицерина отъ сѣрниокислаго кали посредствомъ прибавленія холоднаго алкоголя повторалась до 3—4 разъ и болѣе. Профильтрованный выше-названнымъ способомъ спиртный растворъ глицерина вновь выпаривался на водяной банѣ, но еще съ болѣею осторожностію, отсюда не доводя воду ея до кипѣнія, до тѣхъ поръ, пока не получится густая, сиропообразная жидкость. Наконецъ тигель съ глицериномъ ставился подъ эксикаторъ надъ сѣрною кислотой и по мѣрѣ высыханія его, быстро взвѣшивался до полученія постояннаго вѣса.

Полученный выше-названнымъ способомъ глицеринъ представлялъ густую сиропообразную жидкость, сладкаго вкуса, нейтральной реакціи, въ высшей степени гигроскопическую, съ водой и спиртомъ смѣшивающуюся во всѣхъ пропорціяхъ, нерастворимую въ эфирѣ, прозрачную, но всегда слегка окрашенную цвѣтомъ того масла, изъ котораго онъ получался. При высокомъ жарѣ глицеринъ видимо разлагался, выдѣляя такъ-называемый акролеинъ, пары котораго характеризовались пронизательнымъ и рѣзкимъ запахомъ.

Опредѣленіе количества холестерина въ маслахъ.

Открытый въ 1875 г. въ желчныхъ камняхъ, холестеринъ первоначально изслѣдованъ былъ Шеврелемъ¹⁾. Затѣмъ его мало по малу стали находить и въ растительномъ царствѣ; такъ Бенекъ нашелъ его въ оливковыхъ плодахъ и маслѣ, Линденмейеръ — въ миндальномъ маслѣ, Гоппа-Зейлеръ — въ кукурузѣ и зернахъ миндаля; дальне его находили въ зернахъ раки, пшеницы, ячменя и мн. др. сѣменахъ. Со времени изслѣдованія холестерина Верло, полученнаго изъ него эфиры кислотъ — уксусной, масляной, стеариновой и проч., на холестеринъ стали смотрѣть, какъ на спиртъ, который и по настоящее время признается за атомный: $C_{25}H_{42}O + H_2O$.

Въ масла холестеринъ безъ сомнѣнія понадеетъ изъ тѣхъ частей растенія, изъ которыхъ онъ извлекаются, находясь въ нихъ въ видѣ эфировъ различныхъ жирныхъ кислотъ.

Полученіе холестерина основано, какъ и прочихъ составныхъ частей маселъ, на способѣ омыленія, посредствомъ котораго съ одной стороны происходитъ разложеніе масла на жирныя кислоты и глицеринъ, съ другой же — на тѣже кислоты и холестеринъ, дѣлающійся свободнымъ.

По Гоппа-Зейлеру и др., спиртный растворъ мыла, по-

¹⁾ Ann. de Chim. 1815; ann. de Chim. et de Phys. 1816.

лученнаго вареніемъ масла съ ѣдкимъ кали, подвергаютъ выпариванію; остающуюся массу разводятъ возможно большимъ количествомъ воды, затѣмъ прибавляютъ эфиръ, смѣсь тщательно взбалтывая. Если воды прибавлено было много, то эфирная вытяжка будетъ содержать лишь одинъ холестеринъ, потому что глицеринъ въ эфирѣ нерастворяется. Операция оканчивается слѣтнемъ эфира во взвѣшенный сосудъ и обыкновеннымъ выпариваніемъ.

Ходъ анализа.

При опредѣленіи содержанія холестерина я поступалъ такъ: отвѣшивалъ 15—20 грм. подлежащаго изслѣдованію масла и по способу Генера, съ соответственнымъ количествомъ ѣдкаго кали и 70% спирта, омыляя его въ колбѣ, вмѣстимостью въ $\frac{1}{2}$ литра до 1 литра. По вывареніи спирта и разбавленіи остающагося мыла возможно большимъ количествомъ воды, къ водному раствору его прибавлялъ эфиръ, тщательно смѣшивая его съ мыломъ, затѣмъ оставляя смѣсь въ покой до тѣхъ поръ, пока не образуются два совершенно отдѣльныхъ слоя: нижній слой, содержащій въ себѣ водный растворъ мыла и верхній, состоящій изъ холестерина, раствореннаго въ эфирѣ. Тогда верхній слой сливался въ заранее приготовленную колбу, а извлеченіе холестерина повторялось такимъ же способомъ еще 3—4 раза. Собранный въ особый сосудъ, эфиръ съ раствореннымъ въ немъ холестериномъ перегонялся, остатокъ его сливался во взвѣшенную колбочку, которая въ свою очередь освобождалась отъ остатка эфира, наконецъ холестеринъ высушивался подъ эксикаторомъ надъ серной кислотой. Полученный такимъ способомъ холестеринъ никогда не получался чистымъ, а содержалъ въ себѣ избытокъ красящихъ и другихъ веществъ; почему послѣ предварительной промывки горячей водой, затѣмъ холоднымъ 70% спиртомъ, онъ вновь растворялся въ эфиръ, изъ котораго уже окончательно выкристаллизовывал-

ся, при добавленіи къ эфирному раствору его небольшихъ количествъ 95% алкоголя.

Очищенный такимъ путемъ, холестеринъ представлялъ игольчатые кристаллы, нерастворимые въ водѣ и холодномъ спиртѣ, но легко растворимые въ горячемъ спиртѣ, эфирѣ и хлороформѣ. Кромѣ того, онъ не имѣлъ ни запаха, ни вкуса; реакцію показывалъ нейтральную и видимому оставался, неизмѣняясь даже при температурѣ около 140° Ц. Подтверженіемъ того, что мы имѣли предъ собой холестеринъ, а не что либо иное, служила намъ цвѣтотваля проба: растворяя холестеринъ въ хлороформѣ и затѣмъ прибавляя равный объемъ концентрированной серной кислоты, мы получили быстрое окрашиваніе смѣси въ кровавый цвѣтъ, съ послѣдующимъ переизмѣненіемъ цвѣтовъ.

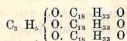
Результаты анализовъ на глицеринъ и холестеринъ приводятся въ нижеслѣдующей таблицѣ:

Таблица 2.

НАЗВАНІЕ МАСЛЪ.	Глицеринъ, въ %.	Холестеринъ, въ %.
Масло льняное изъ склада русскаго общества торговли аптекарскими товарами.	9,87	0,82
Масло конопляное, изъ магазина Рудьковскіе и Гольмъ.	10,03	0,64
Масло подсолнечное, изъ русскаго общества торговли аптекарскими товарами.	9,04	Слѣды.

Изъ этой таблицы видно 1), что содержаніе глицерина во всѣхъ трехъ маслахъ не одинаково; вообще, съ повышеніемъ содержанія жирныхъ кислотъ въ маслахъ (табл. 1) повышается въ нихъ и количество глицерина. 2) Такъ какъ на 100 частей жира, по расчету, нужно отъ 8 до 10%

глицерина для образования нейтральных глицеридов, то найденных количество его оказывается вполне достаточно для образования съ жирными кислотами среднего или нейтрального жира, т. е. такого, въ которомъ всѣ три водорода гидроксильной группы глицерина замѣнены радикаломъ одноосновной кислоты, въ нашихъ маслахъ по большей части кислоты олеиновой, но нижеслѣдующей формулѣ:



При этомъ не слѣдуетъ опускать изъ вида того излишка жирныхъ кислотъ, который неизбежно получается при анализѣ, вслѣдствіе поглощенія ими кислорода воздуха. 3) Содержание холестерина встрѣчается не во всѣхъ маслахъ, причѣмъ оно въ нихъ крайнѣ ограничено.

Заключеніе, что льняное, конопляное и подсолнечное масла представляютъ собой, подобно животнымъ жирамъ, нейтральные жиры, важно какъ само по себѣ, такъ и потому еще, что въ недавнее время, Кенигъ, за нимъ Кизовъ, Аригеймъ и др., старались доказать совершенно противоположное животнымъ жирамъ, растительныя масла, въ противоположность животнымъ жирамъ, содержатъ такъ мало глицерина, что его далеко не достаточно для образования нейтральныхъ глицеридовъ съ соответственнымъ количествомъ жирныхъ кислотъ. Мнѣніе это они подтверждаютъ рядомъ цифръ, показывающихъ дѣйствительныя количества жирныхъ кислотъ и глицерина въ различныхъ маслахъ. Вѣкъ въ своемъ трактатѣ, хотя и находитъ цифры полученные Кенигомъ для глицерина слишкомъ малыми, но также держится того мнѣнія, что растительныя масла, за недостаткомъ глицерина, содержатъ въ себѣ много свободныхъ кислотъ.

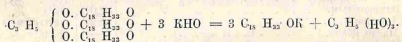
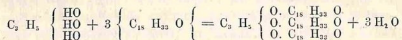
Нижеприлагаемая таблица наглядно показываетъ количества глицерина, найденныя въ различныхъ маслахъ разными авторами, причѣмъ для сравненія привожу % содержания глицерина, полученное мною въ русскихъ маслахъ.

Таблица Э.

НАЗВАНІЕ МАСЛЪ.	Глицеринъ въ % по Кенигу.	Глицеринъ въ % по Вэку.	Глицеринъ въ % по Русск. мас.
Коровье масло	—	10,59	—
Оливковое м.	2,01	6,41	—
Льняное м.	5,20	6,20	9,87
Масло кокао.	—	5,99	—
Сурьбиное масло.	—	4,58	—
Маисовое м.	6,46	—	—
Овсяное м.	2,80	—	—
Ржаное м.	1,30	—	—
Масло кормового горошка	1,60	—	—
М. конопляное	—	—	10,03
М. подсолнечное	—	—	9,04

На основаніи этой таблицы мы убѣждаемся 1) до какой степени существуетъ рѣзкая разница въ опредѣленіи содержанія глицерина между Кенигомъ, Кизовымъ и Аригеймомъ съ одной стороны и между Вэкомъ—съ другой, получившимъ въ некоторыхъ маслахъ, напримѣръ, оливковомъ, втрое большее количество глицерина противъ показаннаго у Кенига. Причина такого явленія, по мнѣнію Вэка, пользующагося при своихъ анализахъ на глицеринъ ѣдкимъ кали, заключается въ недостаточной способности окиси свинца омылять многіе жиры, о чемъ уже было сказано раньше. 2) Разница въ содержаніи глицерина является еще рѣзче при сравненіи количества его, найденныхъ Кенигомъ и Вэкомъ съ такими же—въ русскихъ маслахъ. Къ сожалѣнію, за исключеніемъ льнянаго масла, мы нигдѣ не встрѣчали въ литературѣ анализомъ на глицеринъ ни коноплянаго, ни подсолнечнаго масла, почему полного сравненія цифровыхъ результатовъ сдѣлать не можемъ. Но чѣмъ объяснить выше-названную столь рѣзкую разницу? Ошибки въ изслѣдованіи мы допустить не могли, потому что сумма полученныхъ количество отдѣльныхъ продуктовъ омыленія у насъ болѣе или менѣе точно соответствуетъ всему употребленному для анализа количеству масла, при чемъ полученный излишекъ большей

частью зависит от поглощения oleиновой кислотой кислорода воздуха и еще от восприимчивости при омылении масла воды, которое может быть выражено ниже-следующей формулой:



И такъ столь рѣзкую разницу въ содержаніи глицерина въ однородныхъ маслахъ со стороны разныхъ авторовъ остается объяснить какими либо другими причинами; въ числѣ послѣднихъ главнаго вниманія заслуживаютъ: климатическія и почвенныя условія, при которыхъ произрастаютъ масличныя растенія, степень созрѣванія сѣмянъ, время уборки и проч. Для примѣра возьмемъ ленъ: онъ есть, какъ извѣстно, чисто масличное, но прядильно-масличное растеніе; слѣдовательно въ тѣхъ районахъ, гдѣ о льнѣ заботятся болѣе съ прядильной цѣлю, нежели для сбора сѣмянъ, тамъ дѣйствуютъ прямо въ ущербъ достоинству сѣмянъ, не дозволяя послѣднимъ дозрѣвать или допуская ихъ до перезрѣванія. Въ мѣстахъ холодныхъ, какъ Архангельская губернія, ленъ попреимуществу идетъ на пряжу и др. подѣлки, а сѣмя является какъ побочный продуктъ, такъ какъ оно, по причинѣ скоро наступающихъ холодовъ, не имѣетъ времени поспѣвать. Въ Германіи ленъ, въ противоположность нашему отечеству, употребляется чаще всего съ фабричной цѣлю, для выдѣлки разныхъ тканей и проч. Все сказанное о причинахъ различнаго содержанія глицерина въ маслахъ, какъ нельзя болѣе, находитъ подтвержденіе въ изслѣдованіяхъ Рахенберга, который рядомъ опредѣленій свободныхъ кислотъ въ маслахъ, посредствомъ титрованія ихъ по способу Гоффмана, пришелъ къ слѣдующимъ выводамъ:

1) Растительныя масла, подобно животнымъ жирамъ, нейтральны.

2) Количество свободныхъ кислотъ въ нихъ весьма незначительно, иногда лишь слѣды.

3) Свободныя жирныя кислоты, если только онѣ встрѣчаются въ избыткѣ въ маслахъ, есть такое явленіе, которое обозначаетъ степень перехода, степень распадаія нейтральныхъ жировъ.

4) Смена незрѣлыя, а также и перезрѣлыя всегда содержатъ много свободныхъ кислотъ, которыя исчезаютъ по мѣрѣ поспѣванія сѣмянъ, а также и по мѣрѣ большаго или меньшаго пребыванія снятаго незрѣлаго сѣмени при обыкновенной и кромѣ того равномерной температурѣ окружающаго воздуха.

Безошибочность выведенныхъ Рахенбергомъ результатовъ видна уже изъ того, что масла служація ему объектомъ изслѣдованія, онъ приготовлялъ самъ, извлекая ихъ петролеумъ-эфиромъ изъ сѣмянъ разной жатвы, обладающихъ различными качествами и разной давности.

Опредѣленіе количества воды, красящихъ и др. веществъ, примѣшанныхъ къ масламъ.

Хотя вода, именно гигроскопическая, и не составляетъ существенной принадлежности жирныхъ маселъ, но мы останавливаемся на ней единственно потому, что незначительная ея часть бываетъ постоянно примѣшана къ масламъ, растворяясь въ послѣднихъ.

Опредѣленіе количества воды производилось мной посредствомъ простаго отвѣшиванія масла, въ количествѣ 4—5 гр., въ небольшомъ тиглѣ, затѣмъ тигель съ масломъ помещался въ воздушную баню, гдѣ оно и высушивалось при температурѣ, не превышающей 110° Ц. Убыль вѣса масла противъ первоначально взятаго указывала намъ на количество содержащейся воды въ маслахъ. Заслуживаетъ вниманія фактъ, замѣченный при высушиваніи масла, состоящій въ слѣдующемъ: убыль въ вѣсѣ масла, высушиваемого названнымъ способомъ, продолжалась непрерывно всего

въ теченіи 3—4 часовъ, послѣ чего постоянно замѣчалось уже приращеніе вѣса, хотя и крайнѣе незначительное, продолжающееся во все время послѣдующаго высушиванія.

Опредѣленіе количества красящихъ веществъ вообще не поддается изслѣдованію; химическая натура большей части ихъ тоже не известна. Такъ какъ жирныя начала сами-по-себѣ всегда прозрачны и безцвѣтны, посему разная окраска маслъ зависитъ именно отъ примѣси къ нимъ различныхъ красящихъ веществъ. Изъ красящихъ веществъ растительнаго происхожденія больше всего вѣдѣтвенъ хлорофиллъ, характеризующійся зеленымъ окрашиваніемъ растений и своей растворимостію въ спиртѣ, эфирѣ и соляной кислотѣ. Это красящее вещество, по видимому, находится въ подсолнечномъ маслѣ, о чемъ можно судить, кромѣ способности хлорофилла растворяться въ спиртѣ и эфирѣ, по зеленому окрашиванію мыла, приготовленнаго изъ масла подсолнечника, по такому же окрашиванію олеиновой кислоты и др. составныхъ частей масла; очень можетъ быть, что хлорофиллъ находится и въ льняномъ и конопляномъ маслахъ, но въ смѣси съ другими красящими тѣлами. Кромѣ хлорофилла и т. п. веществъ, переходящихъ въ масла изъ различныхъ частей растений, многія красящія начала суть настоящія смолы, находимыя, напримеръ, въ сѣменахъ хлопчатника и т. д. Всѣ красящія вещества, полученныя изъ нашихъ маселъ, нерастворимы въ водѣ, растворяются въ спиртѣ и эфирѣ, въ мыльныхъ растворахъ, въ жирныхъ и эфирныхъ маслахъ. На этомъ основаніи отдѣленіе красящихъ веществъ отъ маселъ, въ которыхъ онѣ находятся въ растворенномъ видѣ, чрезвычайно затруднительно. Способъ выдѣленія ихъ костнымъ и т. п. углемъ, въ которомъ онѣ задерживаются, тоже негодится, потому что вмѣстѣ съ ними въ порахъ угля задерживаются и сама масела. Кромѣ легкой растворимости красящихъ веществъ въ жирныхъ маслахъ, онѣ способны одинаково легко растворяться и въ отдѣльныхъ, составныхъ частяхъ маселъ, какъ-то: въ глицеринѣ, олеиновой кислотѣ и проч.

Въ столь легкой растворимости красящихъ веществъ въ отдѣльныхъ составныхъ частяхъ маселъ очевидно заключается главная причина, почему присутствіе ихъ обнаруживается при анализѣ каждой составной части и отъ которыхъ освободить ихъ безъ ущерба для анализа, большей частью не представляется никакой возможности.

Красящія вещества обладаютъ значительной стойкостью, какъ по отношенію къ температурѣ, такъ и къ другимъ вѣншимъ вліяніямъ: отъ прибавленія въ избыткѣ соляной кислоты, онѣ хотя и обезцвѣчиваются, но не вполне, впоследствии возвращаясь къ своему первоначальному цвѣту. Подвергнутыя дѣйствию высокой температуры, около 90—100° Ц., красящія вещества быстро чернѣютъ. При дѣйствіи менѣе высокой температуры, около 50—60° Ц., названное извѣщеніе въ цвѣтѣ происходитъ медленно и не вполне. Не смотря на постоянное присутствіе красящихъ веществъ въ отдѣльныхъ составныхъ частяхъ маселъ, можно уже а priori допустить, что анализъ маселъ отъ этого ни сколько не пострадаетъ, съ одной стороны потому, что нѣтъ основанія приписывать красящимъ веществамъ сколько-нибудь значительный вѣсъ, такъ какъ для эффекта окрашиванія сравнительно большихъ количествъ жидкостей часто бываетъ достаточно самой ничтожной частицы ихъ; съ другой стороны, если даже допустимъ, что содержаніе красящихъ началъ въ маслахъ настолько значительно, что не остается безъ вліянія на прибавку вѣса отдѣльно взятыхъ составныхъ частей маселъ, то и тогда получаемая ошибка должна проходить чрезъ весь рядъ цифръ, вследствие чего она сама-собой уничтожается.

Полный анализъ маселъ привожу въ ниже-слѣдующей таблицѣ:

Место льняное, из склада Рус. общ. торг. инт. тов.	Место конопляное, из склада Рязанской и Голланд.	Место подсолнечное, из склада Рус. общ. торг. инт. тов.
0,985	0,984	0,925
Полно-жирного пр., прозрач- ное.	Тово же цвета, выделенного из отрубей, жир- ное.	Желтое жир- ное, прозрачное.
0,444	—	—
0,8475	0,8488	76,29
Твердые кислоты, в %.	—	24,00
7,18	8,02	100,89
102,93	103,90	1,3.
1,13.	1,12	—
0,10	0,08	0,10
0,87	10,03	0,04
0,82	0,84	0,84
0,08	0,09	0,05

Т а б л и ц а

На основании приведенного в табл. 4 анализа маселъ, мы приходим къ слѣдующимъ главнымъ выводамъ:

1) Все масла, какъ льняное и конопляное, такъ и подсолнечное, въ томъ ихъ видѣ, въ какомъ онѣ получены и изслѣдованы нами, суть чистѣйшіе жиры, безъ всякихъ значительныхъ къ нимъ примѣсей; или, выражаясь иначе, онѣ состоятъ, за весьма малыми исключениями, изъ однихъ только глицериновыхъ эфировъ различныхъ жирныхъ кислотъ, съ небольшимъ количествомъ эфира холестерина. Присутствие воды и красящихъ веществъ, постоянно встрѣчающееся въ самыхъ чистыхъ маслахъ, не противорѣчить сказанному, такъ какъ въсовое количество ихъ настолько мало само по себѣ, что имъ можно смѣло пренебречь.

2) Съ выше-названной точки зрѣнія, все масла представляютъ наибольшее сходство между собой, отличааясь одно отъ другаго только относительнымъ содержаніемъ составныхъ частей, входящихъ въ составъ жира.

3) По относительному содержанію составныхъ частей всего ближе стоятъ другъ къ другу масла — льняное и конопляное. Подсолнечное масло, по причинѣ найденнаго въ немъ сравнительно большого количества твердыхъ жирныхъ кислотъ и отчасти по отсутствію холестерина, рѣзко отличается отъ первыхъ двухъ маселъ, во всехъ прочихъ отношеніяхъ представляя тожь большое сходство.

4) Преобладающая составная часть маселъ есть олеиновая кислота, чѣмъ масла рѣзко отличаются отъ другихъ животныхъ жировъ.

5) Количество летучихъ кислотъ въ нихъ представляеть минимальныя величины.

6) Подобно большей части животныхъ жировъ, изслѣдованными нами масла суть нейтральные жиры, или нейтральные глицериды.

7) Что касается красящихъ началъ, то подсолнечное масло, повидимому, содержитъ въ себѣ одинъ только хлорофиллъ; тогда какъ въ маслахъ — льняномъ и конопляномъ онѣ вѣроятнo находится въ смѣси съ другими красящими

веществами, которые придают маслам большей частью густую, темноватую и даже бурю окраску.

III.

Если мы возьмем какое-нибудь масло, все равно, будет ли оно из высыхающих или невысыхающих, представив его свободному доступу воздуха, то заметим, что оно мало по малу изменяется, принимая рвзкій запах и неприятный прогорклый вкус. Вопросъ объ измененіи масла подъ влияніемъ доступа воздуха давно занималъ ученыхъ; такъ еще Вертоде, изучая процессъ высыхания масла, пришелъ къ тому убъжденію, что названный процессъ находится въ причинной связи съ поглощеніемъ маслами кислорода. Фуркруза, а за нимъ и другіе, процессомъ окисленія между прочимъ пытались объяснить даже такіа измененія масла, которая происходятъ при дъйствиіи на нихъ щелочей и металлическихъ окисей. Сосюръ¹⁾; кажется, первый произвелъ тщательныа изслъдованія надъ количествомъ поглощаемого маслами кислорода. Надъ ртутной ванной, поверхъ которой былъ налитъ слой оръхового масла, онъ опрокидывалъ градуированный стаканъ, наполненный кислородомъ. Результаты его изслъдованій были слъдующіе: по прошествіи 8 мѣсяцевъ масло поглотило около 5 равныхъ своему объемовъ газа; по истеченіи 10 мѣсяцевъ и 10 дней количество потребленнаго кислорода дошло до 145 объемовъ, при чемъ образовался 21 объемъ углекислоты. Слъдовательно окисленіе оръхового масла послѣ 8 мѣсяцевъ пошло гораздо быстрее.

Несмотря однако-жъ на эти и т. п. изслъдованія, рѣшеніе вопроса о сущности измененій масла, подвергнутыхъ дъйствию кислорода воздуха, долго не подвигалось впередъ и только сравнительно въ недавнее время стало извѣстно, въ чемъ состоитъ порча масла, предоставленнаго свобод-

ному доступу воздуха, какія измененія онѣ претерпѣваютъ при этомъ, какіе продукты измененія ихъ образуются и пр.

Въ настоящее время, подъ названіемъ порчи или прогорклости масла, отъ какихъ бы причинъ она не происходила, понимается такое состояніе масла, при которомъ происходитъ образованіе въ нихъ свободныхъ кислотъ, съ преваллирующими кислотами—летучими, составляющими нѣшіе гомологи жирнаго ряда: масляной, капроновой, каприновой, каприловой и проч.

И такъ, степенъ прогорклости или порчи масла можетъ быть выражена тѣмъ количествомъ летучихъ жирныхъ кислотъ, которыя при извѣстныхъ благоприятныхъ условіяхъ развиваются въ маслахъ. Съ точки зрѣнія выше сказаннаго, ясно, что первоначальное измененіе масла подъ влияніемъ доступа воздуха есть явленіе въ высшей степени аналогичное съ изменіемъ масла при дъйствиіи на нихъ щелочей или металлическихъ окисей, съ той только разницей, что въ первомъ случаѣ масла, предоставленныа кислороду воздуха, сперва разлагаются на жирныа кислоты высшего порядка, въ свою очередь дающія новыа продукты разложенія—летучія жирныа кислоты, и на глицеринъ; во второмъ же случаѣ образуются щелочныа соли жирныхъ кислотъ и тоже глицеринъ, во уже безъ послъдующаго развитія летучихъ кислотъ. Тождество того и другаго явленія, т. е. распадаенія масла подъ влияніемъ кислорода воздуха и щелочей, еще видно изъ того, что не только масла, но и сами по себѣ мыла подъ влияніемъ воздуха въ высокой степени измѣнчивы; но крайней мѣрѣ допускается многими, что не только амміачное мыло, но и такіа мыла, какъ калиныа, свинцовыа и проч., предоставленныа доступу воздуха, тоже способны разлагаться, при развитіи большаго количества жирныхъ кислотъ ниснаго порядка.

Кромѣ кислорода воздуха на порчу масла вѣроятнo влияют и многіе другіе дѣятел. Опытъ давно показалъ, что съ повшеніемъ температуры масла горкнутъ скорѣе и легче. Нѣтъ никакого сомнѣнія, что многія органическіа ве-

¹⁾ Encyclopedie Roret. Huiles vegetales et animales, 1866, p. 326.

щества, попадающія въ масла или извѣт, или изъ тѣхъ частей растенія, изъ которыхъ онѣ извлекаются. также не остаются безъ вліянія на разложеніе маслъ.

Къ сожалѣнію точныхъ изслѣдованій въ названномъ направленіи нѣтъ ни въ иностранной, ни въ отечественной литературѣ; между тѣмъ какъ всѣ эти изслѣдованія въ высшей степени важны не только въ смыслѣ заготовленія, сбереженія маслъ, какъ пищевыхъ продуктовъ и т. д., но и въ отношеніи рыночнаго контроля ихъ.

Желая прослѣдить, въ какой степени воздухъ, температура и ми. др. физическіе агенты вліяютъ на измѣненіе маслъ, мной были предприняты цѣлый рядъ опытовъ, которые я раздѣлил на три серіи: въ первую серію вошли всѣ опыты, касающіеся вліянія воздуха на измѣненіе маслъ; во вторую—такіе же опыты, относящіеся къ дѣйствию на масла разныхъ температуръ и наконецъ въ третью и послѣднюю серію включены изслѣдованія касательно вліянія бѣлковыхъ веществъ на масла, причѣмъ за мѣрило порчи маслъ во всѣхъ случаяхъ принималось количество развивающагося въ данное время летучихъ жирныхъ кислотъ. Объектомъ для изслѣдованія мы брали только одно льняное масло, предварительно испытанное на содержаніе летучихъ кислотъ, которое вплоть до анализа сохранялось герметически закупореннымъ въ прохладномъ мѣстѣ. Ни роноцианого, ни подсолнечнаго масла мы не употребляли для анализа, такъ какъ всѣ онѣ во первыхъ стоятъ весьма близко другъ къ другу по своему составу, во вторыхъ ми не располагали извѣстномъ времени, необходимымъ для опытовъ.

1-я серія опытовъ: для изслѣдованія степени развитія летучихъ жирныхъ кислотъ въ льняномъ маслѣ подѣ вліяніемъ кислорода воздуха, мы брали сразу 8 пронумерованныхъ колбъ, вмѣстимостію въ 200 или 300 к. с.; въ каждую колбу отвѣшивали приблизительно по равному количеству льнянаго масла въ 4—5 грм.; когда отвѣшываніе было кончено, то закрывъ отверстие каждой колбочки плотно прикрытую бумагой отъ окружающей пыли, ставили ихъ я

открытое для доступа воздуха мѣсто, гдѣ средняя температура постоянно держалась въ предѣлахъ 27° Ц., съ колебаніями въ ту или другую сторону, не превышающими 1° . Названными колебаніями температуры мы считали возможнымъ пренебречь во первыхъ за наимѣншее лучшихъ и болѣе удобныхъ приспособленій, во вторыхъ потому, что онѣ немогли пренатствовать главной цѣли нашихъ опытовъ. Далѣе, мы поступали слѣд. образомъ: по прошествіи ровно двухъ сутокъ мы брали первыя двѣ колбы, смѣшивали ихъ съ опредѣленнымъ количествомъ спиртнаго раствора фдсаго кали [1:25], варили мыло, спиртъ вымаривали, мыло разводили водой, разлагали сѣрной кислотой, перегоняли и титровали титомъ—въ точ., какъ это было подробно описано во 2-й главѣ при опредѣленіи летучихъ кислотъ. По истеченіи ровно 4-хъ сутокъ брались вторыя двѣ колбы, съ которыми поступали точно также, какъ и съ двумя первыми; чрезъ 6 сутокъ— снова двѣ и т. д. Прибавленіе вѣса летучихъ кислотъ въ маслѣ, предоставленномъ доступу воздуха въ теченіи 2—4—6—8 дней, служило намъ мѣриломъ степени порчи его.

2-я серія опытовъ: она велась точно такимъ же образомъ, какъ и первая, съ той лишь разницей, что отвѣшенныя порціи льнянаго масла ставились въ теплое мѣсто при 30° Ц., съ колебаніями температуры тоже не свыше 1° . Здѣсь уже кетати считаемъ нелишнимъ сдѣлать одно указаніе по части производствъ опытовъ, съ цѣлью опредѣленія летучихъ кислотъ, а именно: такъ какъ мыла, подобно масламъ, обладаютъ значительной способностію разлагаться подѣ вліяніемъ воздуха и высокой температуры, то вареніе мыла, вымариваніе спирта и послѣдующая перегонка должны производиться непрерывно, въ противномъ случаѣ цифры летучихъ кислотъ получаются выше действительныхъ, что ведетъ къ неправильнымъ заключеніямъ.

Результаты произведенныхъ наблюденій надѣ измѣненіемъ маслъ подѣ вліяніемъ доступа воздуха и разныхъ температуръ приводятся въ слѣдующей таблицѣ:

Таблица Б.

Число дней, в течении которых масло находилось под влиянием доступа воздуха и температуры.	Льняное масло, съ содержанием летучих кислот 0.10 %	
	17° Ц.	30° Ц.
Через 2 дня	0,20	—
„ 4 „	0,26	0,36
„ 6 „	0,31	0,45
„ 8 „	0,38	0,52

Изъ этой таблицы ясно видно 1), что воздухъ, слѣдовательно кислородъ его, есть могущественный дѣйтель, производящій разложеніе маслъ. 2) Степень разложенія маслъ подъ вліяніемъ воздуха прямо пропорціональна продолжительности дѣйствія его. 3) Чѣмъ выше температура окружающаго воздуха, тѣмъ разложеніе маслъ идетъ быстрее.

По общепринятому мнѣнію, бѣлковыя вещества, встрѣчающіяся въ маслахъ, не индифферентны для послѣднихъ. Извѣстно, что сѣмена и др. части растений, дающія масло, содержатъ въ себѣ значительныя количества растительнаго альбумина, вмѣстѣ съ сѣменной и т. п. слизью. По изслѣдованіямъ Вуссенго ¹⁾ въ 100 частяхъ льнянаго сѣмени содержится около 20,5 частей протейнаго вещества. По Эндерсону ²⁾, въ конопляномъ сѣмени насчитывается растительнаго альбумина, вмѣстѣ съ слизью и нѣкоторыми др. веществами, до 32.72%. Всѣ эти вещества, т. е. бѣлковыя, слизистыя и др., находясь въ тѣсной сѣмѣ съ жирными маслами, такъ сильно связываютъ ихъ со скелетомъ сѣмени, что для извлеченія маслъ необходимо бываетъ при бѣгать къ раздавліванію и растиранію сѣмянъ, съ послѣдующимъ прессованіемъ послѣднихъ. Въ Россіи чаще всего практикующійся способъ прессованія сѣмянъ состоитъ въ холодномъ

¹⁾ Техническая энциклопедія, отд. подъ ред. Менделѣева, вып. 6, масляное производство, стр. 25.

²⁾ Тамъ же, стр. 26.

ихъ выжиманію, безъ предварительнаго нагрѣванія, производящаго свертываніе бѣлковыхъ веществъ. Понятно, что этимъ способомъ даются наиболѣе благоприятныя условія для полученія масла, хотя и болѣе пріятнаго на вкусъ, за то всегда почти съ примѣсью бѣловыхъ и слизистыхъ веществъ. На основаніи всего сказаннаго, на бѣлковыя вещества въ русскихъ маслахъ мы должны смотрѣть, какъ на примѣсь постоянную, неизбежную. Несмотря даже на то, что бѣловыя вещества не растворимы въ маслахъ, находясь въ нихъ въ видѣ суспензіи, такъ сказать, висятъ въ жидкости, почему онѣ безъ особаго труда отстаиваются въ прохладномъ мѣстѣ, а затѣмъ сливаются, все таки часть бѣлковъ и большая часть слизистыхъ веществъ постоянно остается въ маслахъ.

3-я серия опытовъ, съ примѣсью бѣловыхъ веществъ къ масламъ, состояла въ слѣдующемъ: подобно тому, какъ было въ предѣдущихъ опытахъ, я сразу бралъ 20 колбъ, вмѣстимостію въ 300—500 к. с., отвѣсивая въ нихъ отъ 4 до 5 грам. льнянаго масла. Далѣе, въ каждую колбу съ масломъ прибавлялъ, неотлагая опытовъ, сыраго куринаго бѣлка, въ количествѣ ровдо 1%, предварительно загниваго; затѣмъ крѣпко закупоривъ колбы, размѣщаль ихъ такимъ образомъ, что первыя десять колбъ ставилъ при 17° Ц., остальные же десять—при 30° Ц., съ колебаніями температуры, непревыщающими 1°.

Куриный бѣлокъ пріготовлялся такъ: свѣже-выпущенный изъ яйца бѣлокъ, тщательно отдѣленный отъ желтка, дѣлился на двѣ равныхъ порціи: первая порція, имѣющая цѣлью опредѣленіе безводнаго бѣлка въ первоначально взятомъ сыромъ, сперва взвѣшивалась въ небольшомъ тиглѣ, потомъ высушивалась въ воздушной банѣ—не выше 100° Ц, и вторично взвѣшивалась до полученія постоянно одинаковаго вѣса бѣлка. Такимъ образомъ по количеству испарившейся воды мы судили о содержаніи во взятомъ нами сыромъ бѣлкѣ безводнаго бѣлка. Вторая порція сыраго бѣлка, приведенная къ опредѣленному объему, тоже взвѣшивалась, затѣмъ въ градуированномъ цилиндрѣ разбавлялась водой въ

пропорция, какъ 1 : 10, наконецъ достаточно защищенная отъ пыли, ставилась на 4—5 дней въ теплое мѣсто около 30—40° Ц. По истеченіи названнаго времени бѣлокъ изслѣдовался подъ микроскопомъ, въ подлѣ зрѣнія котораго появляющаяся бактерія большей частью бисинтообразной формы, нерѣдко также и сферическія и даже палочкообразныя, ясно указывали на начавшееся разложеніе бѣлковъ. Вслѣдъ за тѣмъ, замѣнивъ количество испарившейся за 4—5 дней воды новымъ, растворъ загниваго бѣлка, предварительно взболтанный, я переливалъ въ провѣренную, градуированную бюретку, съ дѣлениями не менѣе $\frac{1}{10}$, откуда бѣлокъ уже по известному расчету прибавлялся къ испытываемому маслу. Во всѣхъ нашихъ опытахъ куринный бѣлокъ употреблялся одинъ и тотъ же, причемъ 1 сантиметръ его, до разведенія водой, ровно содержалъ въ себѣ 0,0016 грм. безводнаго бѣлка.

Прибавку къ масламъ сыраго бѣлка, въ количествѣ 1%, съ цѣлью разложенія ихъ на свободныя кислоты, я считалъ вполне достаточнымъ, такъ какъ съ одной стороны, въ виду постояннаго отстаиванія масла для освобожденія ихъ отъ растительныхъ бѣлковъ, нельзя было и рассчитывать на большое количество примѣшанныхъ къ нимъ бѣлковыхъ веществъ; съ другой стороны, мы выходили изъ того предположенія, что загнившій бѣлокъ, будучи примѣшанъ къ масламъ, дѣйствуетъ на нихъ подобно ферменту, въ малыхъ количествахъ производя неизмѣримо большой эффектъ.

Послѣ того, какъ колбы съ масломъ и примѣсью бѣлковъ, достаточно защищенныя отъ доступа свѣжаго воздуха, размѣщены каждая въ своемъ мѣстѣ и при известной температурѣ, тогда по прошествіи ровно двухъ сутокъ, сразу брались 4 колбы,—двѣ колбы, находившіяся при 17° и двѣ такія же—при 30° Ц.; затѣмъ, способомъ равные указаннымъ, изъ масла варилось мыло, послѣдне выпаривалось, разлагалось и т. д., а летучія кислоты опредѣлялись по способу титрованія ихъ, высчитывалась на масляную кислоту. Черезъ четыре дня брались вновь 4 колбы, въ томъ же названномъ

порядкѣ, изъ масла вновь варилось мыло и проч. Точно такимъ же образомъ, ни въ чемъ не отступая отъ выше-сказаннаго, опыты велись черезъ 6, 8 и 10 дней.

Результаты изслѣдованія касательно вліянія примѣшанныхъ бѣлковыхъ веществъ на измѣненіе масла, привожу въ слѣд. таблицѣ:

Таблица Б.

Число дней, въ теченіи которыхъ масло находилось подъ вліяніемъ примѣшанныхъ къ нему загнившихъ бѣлковъ.	Льняное масло, съ сод. 0.10% летучихъ кислотъ, смѣшанное съ 1% загниваго сыраго бѣлка.	
	17° Ц.	30° Ц.
Черезъ 2 дня	0.18	0.31
„ 4 „	0.23	0.35
„ 6 „	0.29	0.41
„ 8 „	0.34	0.45
„ 10 „	—	0.54

Изъ ряда приведенныхъ цифръ мы видимъ, что развитіе летучихъ жирныхъ кислотъ въ маслахъ, смѣшанныхъ съ загнившимъ бѣлкомъ, уступаетъ такому же при дѣйствіи на нихъ свободнаго доступа воздуха (ср. таб. 5). Очень возможно, что причина такого уменьшенія кислотъ зависитъ отъ воспрепятствованнаго доступа воздуха къ смѣшаннымъ съ бѣлками масламъ, и что часть остающагося въ колбѣ кислорода его, кромѣ своего прямаго дѣйствія, расходуется на дальѣйшее окисленіе самихъ же бѣлковъ.

Въ виду того, что въ нашихъ опытахъ мы не исключили вполне дѣйствія на масло воздуха, который полностью оставался въ закупоренныхъ колбахъ, мы прежде чѣмъ сдѣлать какія либо положительныя заключенія о вліяніи бѣлковъ на измѣненіе масла, считали необходимымъ продолжать рядъ контрольных опытовъ, состоящихъ въ слѣдующемъ:

брались 12 порцій льняного масла, в'єсомъ не болѣе 4—5 грм., изъ нихъ шесть порцій смѣшивались съ загнившимъ бѣлкомъ, въ количествѣ 1% сыраго бѣлка, а другія шесть—оставлялись безъ всякой перемѣны. Всѣ 12 колбъ размѣщались съ такимъ расчетомъ: первыя двѣ колбы—одна съ чистымъ масломъ, другая же съ примѣсью бѣлка оставались ровно на одни сутки при температурѣ въ 17° Ц., точно также на одни сутки оставлялись слѣдующія двѣ колбы съ бѣлкомъ и безъ бѣлка, но уже при температурѣ въ 30° Ц. Слѣдующія 4 колбы, въ совершенно такомъ же порядкѣ, оставались ровно на двое сутокъ, а послѣднія четыре—на трое сутокъ. Всѣ колбы, какъ съ чистымъ масломъ, такъ и смѣшаннымъ съ бѣлками плотно закупоривались. По истеченіи названнаго времени стонія колбъ, масло каждой колбы извѣстнымъ порядкомъ изслѣдовалось на содержаніе летучихъ кислотъ, которое видѣне всего изъ ниже—слѣдующей таблицы:

Таблица 7.

Число дней, въ теченіи которыхъ масло находилось въ смѣси съ гниющими бѣлковыми веществами, или оставалось чистымъ.	Льняное масло, съ содержаніемъ летуч. вѣсл. 0,10%.			
	17° Ц.		30° Ц.	
	Масло чистое.	Масло подмѣшанное бѣлками, въ количествѣ 1% сыраго и загнишаго бѣлка	Масло чистое.	Масло подмѣшанное бѣлками, въ количествѣ 1% сыраго и загнишаго бѣлка
Черезъ 1 день	0,185	0,178	0,282	0,302
„ 2 „	0,247	0,267	0,310	0,416
„ 3 „	0,287	0,303	0,364	0,422

Изъ этой таблицы видно 1), что дѣйствіе загнившихъ бѣлковъ на измѣненіе масла по истеченіи первыхъ сутокъ,

не смотря на различную температуру окружающаго воздуха, ни въ чемъ не проявляется. 2) Примѣсь загнившихъ бѣлковъ къ маслу остается безъ всякаго замѣтнаго дѣйствія на нихъ и во всѣхъ слѣдующіе дни, но только при обыкновенной температурѣ, напротивъ при 30° Ц. содержаніе свободныхъ кислотъ за двое и за трое сутокъ значительно повышается. Къ сожалѣнію этихъ двухъ наблюденій, какъ стоящихъ одиноко посреди другихъ; слишкомъ недостаточно для того, чтобы вывести какое либо положительное заключеніе о роли гниющихъ бѣлковъ по отношенію къ маслу.

На основаніи сказаннаго, не отрицая того факта, что гниющія бѣлковые вещества не остаются безъ нѣкотораго вліянія на разложеніе маселъ, мы тѣмъ неменѣе полагаемъ, что окончательное рѣшеніе вопроса о степени измѣненія маселъ подъ вліяніемъ загнившихъ бѣлковъ, должно ожидать будущаго изслѣдованія

Выходя изъ того, что пыль носящаяся въ воздухѣ, обсаждающая въ жилищахъ на стѣны, мебель и разная др. мелкіе предметы, тоже содержитъ въ себѣ азотистыя, именно такъ называемыя бѣлковыя вещества, мы уже а priori можемъ предположить, что названная пыль при извѣстныхъ благоприятныхъ условіяхъ, находясь въ состояніи гніенія, можетъ вліять измѣняющимъ образомъ на масла.

Для изслѣдованія дѣйствія пыли на масла мы брали компанную пыль, раньше изслѣдованную д-ромъ К. П. Ковальковскимъ, который нашелъ въ ней:

азота	2,368%
амміака	2,876%
бѣлковъ	14,800%

1 сантиграммъ такой пыли равнялся 0.00148 грм. бѣлка.

Опыты велись совершенно также, какъ и при изслѣдованіи дѣйствія бѣлковъ на масла; пыль бралась по вѣсу и смѣшивалась въ количествѣ 1%, съ предварительного отвѣшеннымъ количествомъ льняного масла, не свыше 4—5 грм. Летучія кислоты опредѣлялись въ маслѣ способомъ раньше

указаннымъ. Повѣрочныхъ опытовъ на пыль, къ сожалѣнію, по причинамъ отъ насъ независящимъ, произведено не было.

Результаты изслѣдованія вліянія пыли на масла, съ приложеніемъ для сравненія, такихъ же—загнившихъ бѣлка, привожу въ нижепомѣщенной таблицѣ:

Таблица В.

Число дней, в теченіи которыхъ масло находилось въ смѣшеніи съ пылью или бѣлковыми веществами.	Льняное масло, съ содержаніемъ летучихъ кислотъ 0,10%.			
	17° Ц.		30° Ц.	
	Масло смѣшанное съ 1% загнившихъ бѣлковъ.	Масло смѣшанное съ 1% пыли.	Масло смѣшанное съ 1% загнившихъ бѣлковъ.	Масло смѣшанное съ 1% пыли.
Черезъ 2 дня	0,18	—	0,31	—
„ 4 „	0,23	0,25	0,35	0,31
„ 6 „	0,29	0,28	0,41	0,37
„ 8 „	0,34	0,30	0,45	0,43
„ 10 „	—	0,54	—	—

Изъ приведенныхъ цифръ видно, что дѣйствіе пыли, находящейся въ состояніи гніенія, на измѣненіе масла еще слабѣе, чѣмъ самихъ бѣлковъ; отсюда мы можемъ, повидимому, прямо заключить, что органическая пыль не въ состояніи оказывать никакого измѣняющаго дѣйствія на масла. Однакожь такое заключеніе нельзя считать безусловно вѣр-

нымъ, такъ какъ въ данномъ случаѣ причины уменьшеннаго, такъ сказать, ослабѣннаго дѣйствія пыли на разложеніе маселъ могли скрываться въ другомъ чѣмъ-нибудь, остающемся намъ неизвѣстнымъ; возможно, напримѣръ, что во взятой нами пыли, вѣдѣствіе давности ея, не смотря на удовлетворительный способъ сохраненія, бѣлокъ найденный задолго раньше нашихъ изслѣдованій, былъ близокъ при производствѣ опытовъ къ окончательному его распаденію на продукты, остающіеся безъ вліянія на составленіе маселъ.

Послѣ всего сказаннаго касательно порчи маселъ отъ различныхъ причинъ, обратимся къ нашимъ продажнымъ масламъ, именно къ лавочнымъ и прослѣдимъ 1) въ какихъ отношеніяхъ онѣ стоятъ къ выше-указаннымъ источникамъ порчи; 2) существуетъ ли нѣтъ разница между ними и взятыми нами образцами маселъ, въ смыслѣ вышеназваннаго измѣненія, съ образованіемъ свободныхъ кислотъ.

Для рѣшенія перваго вопроса достаточно одного простаго наблюденія, чтобы судить, что лавочныя масла находятся въ наиболѣе выгодныхъ условіяхъ для порчи. Въ самомъ дѣлѣ, стоитъ только представить себѣ частвременную раскупорку посуды, содержащей масло, при розничной продажѣ, неизбѣжную при этой послѣдней высокую температуру окружающаго воздуха, особенно въ лѣтнее время. Здѣсь уже кстати коснуться способа очищенія маселъ, практикуемаго нѣкоторыми маслоторговцами, состоящаго въ отстаиваніи масла, съ цѣлью отдѣленія осадка, въ теплоемъ или нагрѣтомъ мѣстѣ, около печи и проч., способа конечно крайнѣ нераціональнаго, заслуживающаго строгаго запрещенія. Далѣе, извѣстное пренебреженіе чистотой посуды, съ осѣдающей на внутренней стѣнкѣ ея вишней и комнатной пыли, и прочее,—все вмѣстѣ взятое, составляетъ по отношенію къ лавочнымъ масламъ явленіе постоянное, ежедневное.

Что же касается разныхъ примѣсей къ лавочнымъ масламъ, въ видѣ бѣлковыхъ веществъ, вмѣстѣ съ раститель-

ной слизью и др., то въ присутствіи ихъ, равно и въ количественномъ содержаніи мы убѣждались весьма простымъ способомъ: Кушленные изъ разныхъ мелочныхъ лавочекъ, различныхъ сортовъ и родовъ масла, предварительно взболтанные, вливались по отдѣльности въ высокой и узкой, градуированный цилиндръ, причемъ масла испытывались на удѣльный вѣсъ, цвѣтъ, прозрачность и т. д. Перелитое въ цилиндръ масло затѣмъ оставлялось въ покое въ тепломъ мѣстѣ—съ цѣлью ускоренія времени образованія осадка, на неопредѣленно долгое время, пока на дно сосуда не осадутъ всѣ находившіяся во взвѣшенномъ состояніи постороннія вещества. Тогда масло съ осадка снималось шпателькой, при чемъ всегда остающийся тонкій слой масла, прилежащій къ осадку, смѣшивался въ избытокъ съ эфиромъ, который по совершенномъ отстояніи осадка сливался, замѣняясь новымъ количествомъ, что продолжалось до тѣхъ поръ, пока капли или двѣ эфира неоставляли болѣе жирныхъ слѣдовъ на часовомъ стеклышкѣ. Въ заключеніи, осадокъ взбалтывался съ эфиромъ и переливался въ предварительно взвѣшенный тигель, а цилиндръ тщательно выполаскивался отъ пристающей къ стѣнкамъ его части осадка вторично эфиромъ, по слитіи котораго снова въ тигель, послѣдній сперва освобождался отъ эфира выпариваніемъ, наконецъ ставился въ воздушную баню, гдѣ и высушивался при температурѣ не выше 80° Ц., до полученія постоянного вѣса.

Чтобы убѣдиться, не содержится ли въ полученномъ вышеуказаннымъ способомъ осадкѣ бѣлковъ, брались по двѣ приблизительно одинаковыя по вѣсу порціи осадка, вновь высушивались и изслѣдовались на содержаніе въ нихъ бѣлковъ по способу Вилля и Варренграша, посредствомъ переведенія содержащагося въ нихъ азота на аммиакъ и опредѣленія количества послѣдняго по способу Пеллага, путемъ титрованія.

Результаты моихъ немногочисленныхъ изслѣдованій, касательно примѣси бѣлковыхъ и др. веществъ къ масламъ, привожу въ ниже-слѣдующей таблицѣ:

Названіе маслъ и мѣсто полученія.	Количество вытѣго масла, въ куб. с.	Вѣсъ полученнаго осадка.	Процентъ его въ маслѣ.	Проц. азота въ осадкѣ.	Проц. аммиака въ осадкѣ.	Проц. бѣлка въ осадкѣ.	Проц. бѣлковъ въ маслѣ.
Масло льняное, изъ мел. лавки, Выб. ч., Самс. пр., № 22	500	0,7543	0,161	2,986	3,580	18,980	0,030
М. льняное, изъ мел. лавки, Петерб. ст., б. Дворанской ул., № 8	640	0,0870	0,014	1,308	1,588	8,176	0,001
М. льняное, изъ мел. лавки, Бассейн. ул., № 46	500	0,1566	0,033	2,171	2,643	13,627	0,004
М. подсолнечное, изъ мел. лавки, Выб. ч., Нижегородск. уица, № 35	300	—	—	—	—	—	—
М. конопляное, изъ мел. лавки, Бас., ул., № 46	880	—	—	—	—	—	—
М. конопляное, изъ склада Арбатурска. Черн. пер. № 12	500	—	—	—	—	—	—

На основаніи этой табл., несмотря на ограниченное число наблюденій, мы тѣмъ не менѣе въ соотвѣстніи 1) точно констатировать фактъ, что въ продажныхъ маслахъ, именно лавочныхъ, дѣйствительно встрѣчаются, въ видѣ примѣси, бѣлковыя вещества, количество которыхъ не превышаетъ 0,03°.

2) Бѣлковыя вещества всего чаще встрѣчаются въ льняномъ маслѣ, рѣже въ конопляномъ и почти никогда въ подсолнечномъ, что я заключаю по отсутствію осадка въ подслѣднемъ во всѣхъ мѣхъ извѣстныхъ случаяхъ.

Для рѣшенія втораго вопроса, именно: если условія для порчи лавочныхъ маселъ дѣйствительно существуютъ въ широкой степени, то въ какой мѣрѣ она на самомъ дѣлѣ проявляется въ нихъ, мы съ этой цѣлью изслѣдовали на сохраненіе летучихъ кислотъ болѣею частью тѣ же самыя

масла, которая испытывалась на бѣлки, частью же др. масла, при чемъ нашли:

Т а б л и ц а 10.

Название маселъ и мѣсть, откуда онѣ получены.	Удельный вѣсъ.	Цвѣтъ, прозрачность.	Проц. прѣкисшихъ бѣлковъ въ маслу.	Летучихъ жирныхъ кислотъ %
Масло льняное, изъ мел. лавки, Выборг. ч. Самс. пр., № 22.	0,936	Золотисто-желтаго цвѣта, слегка мутное.	0,030	0,18
М. льняное, изъ мел. лав., Петерб. ст., б. Двор. ул., № 8.	0,934	того же цвѣта, прозрачное.	0,001	0,24
М. льняное изъ мел. лав. Бассейн. ул., № 46.	0,936	Золотисто-желт. ил., мутн.	0,004	0,58
М. подсолнечное, изъ мел. лавки Выб. ч., Нижегородской ул., № 35.	—	Свѣтло-желтаго цв., прозрачное.	—	0,43
М. конопляное, изъ мел. лав. Бассейн. ул. № 46.	0,935	Зел.-бѣл. ил., мутное, сильно-вязкое.	—	0,89
М. конопляное, изъ скл. Арибутова, Черн. пер., № 12.	0,934	Тем.-желт. ил., переходящ. въ сѣр., прозрач.	—	0,10
М. льняное, изъ мел. лавки нап. Рыба.	—	Зел.-желт. ил., слегка мутное.	неиспытывано.	0,18
М. льняное, изъ скл. русск. общ. торг. агент. тов.	0,935	Темно-желтаго ил., прозрачное.	слѣды.	0,10
М. подсолнечное, изъ скл. того же общ.	0,925	Желтаго ил., прозрачное.	—	0,10
М. конопляное, изъ склад. Рубльк. и Гольмь.	0,934	Темно-желтаго ил., переходящій въ бурый, прозрачное.	слѣды.	0,08

Изъ этой таблицы мы убѣждаемся 1, что процентное содержание летучихъ кислотъ въ льняныхъ маслахъ значительно выше противъ маселъ, взятыхъ нами изъ разныхъ складовъ, вслѣдствіе начинающагося или уже наступившаго разложенія ихъ. 2) Количество летучихъ кислотъ, которое во всѣхъ нашихъ опытахъ колеблется между 0,08 до 0,894, повидимому, мало или совсѣмъ несоотвѣтствуетъ содержанию въ маслахъ бѣлковыхъ и др. веществъ. Но это послѣднее обстоятельство еще не даетъ намъ право игнорировать зна-

ченія бѣлковъ, въ смыслѣ дѣйствія ихъ на извѣстныя масла, если только припомнимъ, какъ много есть, кромѣ бѣлковыхъ веществъ, другихъ источниковъ порчи маселъ.

Изъ соображеній, изслѣдованія касательно содержанія летучихъ кислотъ въ льняныхъ маслахъ, производились нами зимой, въ лѣтнее же время, въ виду окружающей высокой температуры, условия для развитія кислотъ должны безъ сомнѣнія представляться наиболѣе выгодными.

Роль летучихъ жирныхъ кислотъ въ организмѣ еще не вполне выяснена, во всякомъ случаѣ излишнее развитіе ихъ въ маслахъ, вышеуказанной природою нормы 0,08—0,10%, не въ цѣляхъ организма. Прочно стояще въ наукѣ факты касательно дѣйствія летучихъ кислотъ при введеніи ихъ въ тѣло, суть слѣдующіе: 1) выринутия подъ кожу или принятыя внутрь, онѣ производятъ болѣе или менѣе раздражающее дѣйствіе на кожу и подкожную кѣлѣчатку, на слизистыя оболочки пищеварительныхъ путей и проч. Введенныя въ желудокъ въ большихъ количествахъ, или принимаемыя внутрь въ меньшихъ, но довольно продолжительное время, онѣ вызываютъ желудочно-кишечные катарры со всеми послѣдствіями, такъ или иначе вредно отражающимися на здоровьи.

2) Въ крови, какъ извѣстно, жирныя вещества не остаются *in statu quo*, но окисляются, онѣ разлагаются, при восстановленіи жирныхъ кислотъ высшаго порядка, въ свою очередь распадающихся на летучія жирныя кислоты, непосредственно выделяющіяся изъ тѣла путемъ различныхъ выдѣлений, или въ качествѣ окончательныхъ продуктовъ разложенія ихъ, въ видѣ углекислоты и воды.

Все сказанное достаточно убѣждаетъ насъ въ томъ, что летучія кислоты суть вещества, если не враждебныя, то ужь во всякомъ случаѣ ненужныя для организма, представляя собой продукты распада вводимыхъ или накопившагося въ тѣлѣ жира. Принимая за норму вводимыхъ въ тѣло летучихъ жирныхъ кислотъ при употребленіи маселъ равнымъ 0,08—0,10%, т. е. такое количество, которое содержится

во взятых нами образцах масел, интересно знать, насколько больше мы употребляем внутрь летучих кислот, производствуясь лавочными маслами. Если ежедневное среднее количество употребляемого в пищу жира, в виде масла, принять в 60 грам. ¹⁾, а среднее содержание летучих кислот в лавочных маслах равным — 0.4%, то легко будет вычислить ежедневное среднее количество вводимых внутрь летучих жирных кислот при употреблении лавочных масел, которое за одни сутки составит 0.24 грам., — это в зимнее время, летом же, когда процентное содержание их в лавочных маслах без сомнения увеличивается, при прочих равных условиях, по крайней мере вдвое, мы, питаясь лавочными маслами, будем ежедневно вводить в тело летучих кислот до 1/2 грам. Ясно, что продолжительное употребление столь значительных количеств кислот, как излишних для организма и действующих раздражающим образом на пищевые пути, не может оставаться без вреда для здоровья.

Изъ всего раньше сказанного о маслах и степени их изъмнения от различных причин необходимо вытекают следующие выводы:

1) растительные масла, благодаря своей химической природе, в высшей степени способны под влиянием кислорода воздуха и более или менее высокой температуры, а также в присутствии белковых, слизистых и др. веществ, приходить в известного рода брожение, результатом которого является выделение жирных кислот высшего порядка и глицерина, с последующим развитием превалирующих летучих кислот.

2) Так как жирная кислота, входящая в состав масла, сами по себе безцветны, прозрачны, не имеют ни запаха, ни вкуса, почему цвет, вкус, запах, вязкость и ии. др. характерные признаки, по которым одно масло отлича-

¹⁾ Фойт предлагает minimum жира в течении суток для неработающего арестанта 30 грам.

ется от другого, всецело зависит от посторонних примесей к ним различных веществ, как-то: красящих, слизистых, смолстых, белковых и ии. др.

3) Большая часть лавочных масел, по причине развития в них свободных кислот выше указанной нормы, доброкачеством своей значительно уступает маслам, получаемым из оптовых магазинов и разных др. масляных складов.

4) Чем больше причин, располагающих масла к порче, тем последние быстрее происходят в них, так сказать, вследствие взаимодействия названных причин. Потому в летнее время масла разлагаются быстрее и легче, чем зимой, вследствие одновременно действующих на них — воздуха, высокой температуры, пыли и проч.

5) За норму содержания летучих кислот в маслах мы ведь принимали то минимальное количество их, которое находится во взятых нами образцах масел. Но в смысле рыночного контроля, необходимо установить такую норму развития кислот, выше которой масла должны считаться негодными к употреблению, что ожидает будущих исследований.

6) Принимая во внимание постоянное отсутствие в подсолнечном масле осадка, его чистоту и прозрачность, оно заслуживает полного предпочтения пред льняным и конопляным маслами.

ПОЛОЖЕНІЯ.

- 1) Какъ источникъ развитія теплоты и силы въ животномъ тѣлѣ, растительныя масла не уступаютъ животнымъ жирамъ.
- 2) При отбѣжкѣ покусныхъ маселъ должны быть одновременно принимаемы въ расчетъ, какъ цвѣтъ, вкусъ, запахъ, консистенція маселъ, такъ и извѣстная степень чистоты и прозрачности, и количество осадка въ нихъ.
- 3) Вѣрнымъ обезпеченіемъ отъ порчи маселъ на неопредѣленно долгое время служить съ одной стороны прекращеніе свободнаго доступа къ нимъ воздуха; съ другой—ослабленіе первоначальнаго его дѣйствія, что проще всего достигается плотной закупоркой сосудовъ и сохраненіемъ послѣднихъ въ равнобѣрно холодномъ мѣстѣ, при температурѣ не достигающей однакожь точки замерзанія маселъ.
- 4) Главный недостатокъ русскаго военнаго раціона составляетъ бѣдное содержаніе въ немъ жировъ.
- 5) Въ ряду причинъ, производящихъ цингу, заслуживаетъ вниманія недостаточное введеніе съ пищей жирныхъ веществъ, или же затрудненное со стороны той же пищи усвоеніе послѣднихъ.
- 6) Крайне однообразное, такъ сказать заурядное, приговленье пищи въ тюрьмахъ, въ большей части больницъ, въ войскахъ и проч., заслуживаетъ серьезнаго вниманія со стороны администраціи и врачей, какъ несомнѣнно вредно отражающееся на питаніи тѣла.

Харк. Мѣд. Институтъ
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

БІБЛІОТЕКА
Харківського Медичного Інституту
№
Шифр