

1-45
Я
5282
Серія докторских диссертаций, допущенных къ защитѣ
въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи
въ 1858—1899 учебномъ году.

№ 78.

О ВЛІЯНІИ
НЕЙТРАЛЬНЫХЪ СОЛЕЙ
НА ПРОГОРКАЕМОСТЬ ЖИРОВЪ.

Изъ фармацевтической лаборатор. проф. С. А. Пржебытска.

ДИССЕРТАЦІИ
НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ
Я. Г. ЯКИМЕНКО.

64104
Цензорами диссертации, по порученію Конференціи, были профессора:
А. П. Діашкинъ и С. А. Пржебытскъ, приватъ-доцентъ Д. А. Каженскій.

БІБЛІОТЕКА
Харківського Медич. Інституту
№ 5282.
Шифр

ПРОВЕРЕНО
1936

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Дома Прииртвѣнія Малолибнскихъ Взднхлх. Лиговская ул., № 26.

1899.

Поступление
06.03.1950

№ 100

1-100

4046

Серия докторских диссертаций, допущенных къ защитѣ
въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи
въ 1898—1899 учебномъ году.

№ 78.

О ВЛІЯНІИ
НЕЙТРАЛЬНЫХЪ СОЛЕЙ
НА ПРОГОРКАЕМОСТЬ ЖИРОВЪ.

Изъ фармацевтической лаборатор. проф. С. А. Пржибытска.

ДИССЕРТАЦІИ
НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ
Я. Г. ЯКИМЕНКО.

Цензорами диссертации, по порученію Конференціи, были профессора:
А. П. Давыдовъ и С. А. Пржибытскъ, приватъ-доцентъ Д. А. Каменскій.

БІБЛІОТЕКА
Харьківского Медицинскаго Института
№ 5282
Шифр 2-45
Перечислен
1966 г.

Илл. 15
НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
1-го Харьк. Мед. Института

ХАРЬКОВЪ.
Типографія Дома Препарицій Малоазбныхъ Бѣднхъ. Инговекая ул., № 26.
1899.

1956

Переучет-60

7 - ноя 2012

Докторскую диссертацию лекаря Якова Григорьевича Ишименко под заглавием „О влиянии нейтральных солей на прогоркаемость жиров“ печатать разрешается, с тем, чтобы по отпечатанн. было представлено из Конференцию ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академии 500 экземпляров диссертации (125 экземпляров диссертаций и 300 отдельных оттисков краткого резюме (выводов) — в Канцелярию, и 375 экземпляров в академическую библиотеку). С.-Петербург, Апрель 3-го дня 1899 года.

Ученый Секретарь. Ординарный Профессор А. Давыдов.

70149

В виду большого значения жиров в обмене веществ у человека и довольно значительного применения жиров и масел в технике, неудивительно, что изучением природы их, физических и химических свойств исследователи занимались и занимаются уже 120 лет (с 1779 г. Scheele) и постепенно, начиная с Chevreul'я (1810—1825), ¹⁾ который первый остановился на научной разработке этого вопроса, горизонт знаний в этой области все расширяется и, благодаря работам главным образом немецких и французских химиков, мы в настоящее время обладаем довольно значительными знаниями по данному предмету, хотя еще многое остается не вполне разъясненным. Позволю себе вкратце представить в главных чертах современное научное состояние этого предмета и несколько подробнее остановлюсь на одной из еще не вполне разрешенных частных вопросов данного вопроса — прогоркаемости жиров.

Встречающиеся в природе жиры, как животного, так и растительного происхождения, хотя и разнообразны по своим физическим свойствам, но по химическому своему составу они близки между собою и представляют по преимуществу глицериновые эфиры различных жирных кислот, следующих шести рядов: предельный ряда $C_n H_{2n} O_2$, непердельный ряда $C_n H_{2n-2} O_2$, ряда $C_n H_{2n-4} O_2$, ряда $C_n H_{2n-6} O_2$ и ряда $C_n H_{2n-8} O_2$.

Предельные $C_n H_{2n} O_2$.

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Масляная $C_8 H_{16} O_2$ | 10. Пальмитиновая $C_{16} H_{32} O_2$ |
| 2. Валериановая $C_9 H_{18} O_2$ | 11. Стеариновая $C_{18} H_{36} O_2$ |
| 3. Капроновая $C_{12} H_{24} O_2$ | 12. Арахидиновая $C_{20} H_{40} O_2$ |
| 4. Энантовая $C_7 H_{14} O_2$ | 13. Медуллиновая $C_{21} H_{42} O_2$ |
| 5. Каприловая $C_8 H_{16} O_2$ | 14. Бегевоная $C_{22} H_{44} O_2$ |
| 6. Пезаргоновая $C_9 H_{18} O_2$ | 15. Карнаубовая $C_{24} H_{48} O_2$ |
| 7. Каприоновая $C_{10} H_{20} O_2$ | 16. Геновая $C_{25} H_{50} O_2$ |
| 8. Лауриновая $C_{12} H_{24} O_2$ | 17. Церотиновая $C_{27} H_{54} O_2$ |
| 9. Миристиновая $C_{14} H_{28} O_2$ | 18. Мелиссовая $C_{30} H_{60} O_2$ |
| | 19. Теобромнивая $C_{31} H_{62} O_2$ |

Непредельные $C_n H_{2n-2} O_2$

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1. Кротоновая $C_6 H_{10} O_2$ | 4. Олеиновая $C_{18} H_{34} O_2$ |
| 2. Ангеликовая $C_8 H_{14} O_2$ | 5. Долинговая $C_{17} H_{32} O_2$ |
| 3. Гипогейная $C_{11} H_{20} O_2$ | 6. Эруковая $C_{22} H_{40} O_2$ |

$C_n H_{2n-2} O_2$

Глицериновая $C_{18} H_{34} O_2$

$C_n H_{2n-2} O_2$

Льняная $C_{18} H_{32} O_2$

$C_n H_{2n-2} O_2$

Линолеиновая $C_{18} H_{32} O_2$ и друг.

$C_n H_{2n-2} O_2$

Изокаддиновая $C_{18} H_{34} O_2$

Прежде всего нужно сказать, что из сравнительно большого числа этих кислот преимущественное значение имеют только кислоты стеариновая, пальмитиновая и олеиновая, так как эти именно кислоты встречаются в наибольших количествах и наибольшее число жиров. Кислоты малого частичного вѣса, как масляная и другія, хотя и входят в состав жировъ, но далеко не многих и притомъ в ограниченномъ количествѣ, большей частью не превышающѣмъ 2—5%, и эти кислоты растворимы в водѣ и растворимость ихъ в водѣ уменьшается постепенно вмѣстѣ съ увеличеніемъ частичного вѣса ихъ. Жиры представляютъ изъ

себя нейтральныя по реакціи вещества, удѣльный вѣсъ ихъ меньше удѣльного вѣса воды, а именно 0,905—0,970 при 15° С, и бываютъ или твердые или жидкіе, причемъ разница въ консистенціи ихъ обуславливается большимъ или меньшимъ количествомъ стеарина, пальмитина и олеина, причемъ въ твердыхъ жирахъ преобладаетъ стеаринъ и пальмитинъ, въ жидкихъ олеинъ. Въ составѣ мы знаемъ большинство жировъ безъ запаха, при продолжительномъ храненіи они измѣняются и приобретаютъ особенный имъ свойственный неприятный запахъ; жиры, химически чистые, не имѣютъ рѣзко выраженного вкуса, отгукъ, присутіи жиравъ, обуславливается имѣющимся въ нихъ примѣсями бѣлковыхъ и другихъ экстрактивныхъ веществъ. Подъ вліяніемъ воздуха они, поглощая въ большемъ или меньшемъ количествѣ кислородъ атмосфернаго воздуха, или частью разлагаются и окисляются, «прогоркаютъ», или же претерпѣваютъ болѣе глубокія измѣненія, превращаясь въ твердое вещество «линоксинъ». На свойствѣ жировъ высыхать основано дѣленіе маселъ на высыхающія и невысыхающія, а на чемъ основано различіе, почему одни масла твердѣютъ, а другія нѣтъ, еще неизвѣстно и извѣстно пока только то, что названныя свойства находятся въ прямой связи съ поглощеніемъ кислорода при выдѣленіи большого количества углекислоты.

Определеніе сущности и причинъ прогоркаемости жировъ, причемъ всякое масло, все равно принадлежитъ ли оно къ ряду высыхающихъ или невысыхающихъ, будучи предоставлено свободному доступу воздуха, постепенно измѣняется, приобретаетъ острый вкусъ и своеобразный, неприятный, рѣзкій запахъ, было предметомъ многочисленныхъ изслѣдованій, но сущность этого процесса и тѣ измѣненія, которыя происходятъ при процессѣ прогорканія, еще окончательно не выяснены.

Сущность вопросовъ, которые ставили себѣ изслѣдова-

тели, занимавшиеся изучением вопроса о прогоркаемости маселъ, сводились къ тому, чтобы узнать причину разложения и химическій составъ продуктовъ разложения, можетъ ли одинъ кислородъ воздухъ вызвать прогорканіе, нуженъ ли для этого солнечный свѣтъ, играетъ ли роль и какую влага, какое значеніе имѣетъ температура, имѣетъ ли вліяніе углекислота воздуха, можно ли приписать разложение жировъ или всецѣло или отчасти микроорганизмамъ, какіе именно продукты разложения образуются при этомъ процессѣ, обусловлено ли это образованиемъ летучихъ и свободныхъ жирныхъ кислотъ и какиихъ, выделяется ли глицеринъ и подвергается ли онъ послѣдовательному окисленію, есть ли прогорканіе процессъ гидратации или окисленія, или оба эти процесса идутъ одновременно, на какіе процессы нужно смотрѣть, какъ на причину прогоркаемости и на какіе процессы нужно смотрѣть, какъ на второстепенные. Для разработки этихъ вопросовъ работали многіе, ограничусь перечисленіемъ болѣе важныхъ работъ.

Berthelot *) думаетъ, что процессъ прогорканія есть процессъ окисленія, при которомъ жиръ подвергается окисленію кислородомъ воздуха.

Max Gröger **) пришелъ къ заключенію, что процессъ прогорканія нужно себѣ представить такъ, что жиры подъ вліяніемъ воды разлагаются на жирныя кислоты и глицеринъ, изъ этихъ продуктовъ распада жирныя кислоты, подвергаясь дѣйствию кислорода воздуха, превращаются въ кислоты съ меньшимъ содержаніемъ углерода и большимъ содержаніемъ кислорода, принадлежащая частью къ ряду одноосновныхъ жирныхъ кислотъ, а частью къ ряду щавелевой кислоты, а второй продуктъ разложения — глицеринъ — тоже подвергается измѣненію, такъ какъ онъ въ свободномъ состояніи не могъ быть добаванъ.

Цѣлая группа изслѣдователей, а именно Reichenberg,

Flugge, Schulz, Nencki **), Ludy **), Fr. Müller и v. Klecki ?) приписываютъ главную роль при прогорканіи микроорганизмамъ.

Duclaux **), работавшій много надъ этими вопросами, отрицаетъ дѣятельность микроорганизмовъ, какъ причину прогоркаемости и приписываетъ главную роль кислороду воздуха и силѣ свѣта.

Ritsert *) держится того взгляда, что прогоркаемость жировъ не вызывается бактеріями, ни аэробными, ни анаэробными, такъ какъ жиры, защищенные отъ свѣта и воздуха, остаются долгое время неизмѣненными; по его взгляду нельзя предположить и дѣйствія ферментовъ, такъ какъ стерилизованный нѣсколько часовъ при 140° въ закрытомъ сосудѣ жиръ подъ вліяніемъ свѣта и воздуха прогоркаетъ; влага не есть необходимое условіе, по его мнѣнію, такъ какъ сухой жиръ сильнѣе прогоркаетъ, чѣмъ содержащій воду; прогоркаемость есть чисто окислительный процессъ, идетъ быстрѣе пропорціонально дѣйствию свѣта; кислородъ при отсутствіи свѣта и одинъ свѣтъ безъ кислорода не дѣйствуютъ на жиры, (жиры не прогораютъ въ томъ и другомъ случаѣ); въ темнотѣ жиръ замѣтно противостоитъ прогорканію; углекислота воздуха поглощается жиромъ при свѣтѣ и темнотѣ въ небольшомъ количествѣ и она не служитъ причиною прогоркаемости маселъ, а придаетъ жиру салыный видъ; азотъ и водородъ и при свѣтѣ и при темнотѣ индифферентны къ жирамъ; на прогорклыхъ жирахъ могутъ жить и анаэробныя и аэробныя бактеріи, но только не при большомъ количествѣ свободныхъ жирныхъ кислотъ; главнымъ условіемъ сохраненія жировъ отъ прогоркаемости, по его мнѣнію, служитъ чистота.

Thun **) пришелъ къ заключенію, что при прогоркаемости не освобождается масляная кислота, какъ принято думать.

Bondzynsky и Ruffi **) приписываютъ прогоркаемость маселъ не летучимъ, а свободнымъ нерастворимымъ жирнымъ

кислотамъ, а летучія кислоты, по ихъ мнѣнію, образуются только въ дальнейшей стадіи разложенія.

Kleski приписываетъ протгоркаемость совокупности дѣйствія многихъ факторовъ—свѣта, воздуха и др., а кислотность, по его мнѣнію, есть результатъ дѣйствія бактерий и меньше всего зависитъ отъ дѣйствія свѣта и воздуха.

Fahriou¹²⁾ считаетъ главной причиною измѣненій, которымъ подвергаются растительныя масла съ большимъ іоднымъ числомъ, кислородъ воздуха и полимеризацію жирныхъ кислотъ.

Spaeth¹³⁾ думаетъ, что прогорканіе есть процессъ окисленія, вызванный дѣйствіемъ кислорода воздуха и свѣта; при прогорканіи непредѣльныя жирныя кислоты измѣняются такъ, что изъ нихъ образуются кислоты съ меньшимъ молекулярнымъ вѣсомъ, т. е. бѣдныя углеродомъ и болѣе богатыя кислородомъ; при прогорканіи несомнѣнно увеличены летучія кислоты; при прогорканіи происходитъ замѣтное уменьшеніе іоднаго числа, что объясняется тѣмъ, что наиболѣе распространенная въ жирахъ олеиновая кислота и другія непредѣльныя кислоты подвергаются распаденію, служа матеріаломъ для образования свободныхъ жирныхъ кислотъ, почему жиры, прогоркая, дѣлаются болѣе кислотными и становятся въ тоже время менѣе способными присоединять іодъ, т. е. обнаруживаютъ меньшія іодныя числа. Но основываясь на болѣе позднихъ своихъ опытахъ, при которыхъ оказалось, что въ прогорклыхъ жирахъ процентное отношеніе стеариновой и пальмитиновой кислоты къ процентному содержанію олеиновой кислоты такое же, какъ и въ свѣжихъ жирахъ, думаетъ, что въ образованіи свободныхъ жирныхъ кислотъ на ряду съ непредѣльными принимаютъ участіе и предѣльныя кислоты, (такого мнѣнія держится какъ и Sahriou, Samuelson и Thum), а уменьшеніе способности прогорклыхъ жировъ присоединять іодъ зависитъ отъ полимеризаціи непре-

дѣльныхъ кислотъ и доказывается это тѣмъ, что такіе окисленные жиры показываютъ въ рефрактометрѣ болѣе значительное отклоненіе сравнительно съ нормальнымъ.

Hugo Schmidt¹⁴⁾ старался выяснитъ какимъ измѣненіямъ въ смыслѣ запаха и вкуса, кислотности и содержанія бактерий подвергается коровье масло при доступѣ и безъ доступа воздуха, свѣта, въ теплотѣ, на холоду и пришелъ къ слѣдующимъ выводамъ: содержаніе зародышей увеличивалось сильно, между 20—40 днемъ достигало maximum'a, а потомъ болѣе или менѣе быстро падало, но при условіи доступа солнечнаго свѣта число зародышей уменьшалось съ самаго начала и на 35-й день отъ нихъ не оставалось и слѣда, почему онъ и пришелъ заключенію, что данные результаты находятъ себѣ объясненіе въ соотвѣтственномъ увеличеніи содержанія кислотъ въ маслѣ. Количество кислотъ увеличивается съ каждымъ днемъ, вначалѣ медленно, а потомъ быстрее и когда оно дойдетъ до извѣстной величины, то число зародышей должно уменьшиться, потому что кислое масло не годится для ихъ роста, а при дѣйствіи солнца, не нужно даже и дѣйствія кислотъ, такъ какъ въ этомъ случаѣ зародыши погибаютъ отъ свѣта и отъ теплоты. Кривыя паденія зародышей въ соленомъ маслѣ такія же, но значительно ниже ихъ. Въ теплотѣ содержаніе зародышей и увеличеніе кислотности было меньше, нежели при свѣтѣ, въ ледникѣ меньше, чѣмъ въ термостатѣ. Сильнѣе всего прогоркаетъ при сохраненіи на солнечномъ свѣтѣ, потомъ въ термостатѣ при 23° въ темнотѣ, меньше всего въ ледникѣ.

Докторъ Никитинъ¹⁵⁾ пришелъ къ слѣдующимъ выводамъ: жиры и животнаго и растительнаго происхожденія, подъ вліяніемъ совмѣстнаго дѣйствія кислорода воздуха и свѣта, способны подвергаться пѣлому ряду измѣненій и прогоркать; кислородъ безъ свѣта и свѣтъ безъ кислорода не вызываютъ прогорканія жировъ; степень измѣненія жировъ подъ влія-

нием действия кислорода и света прямо пропорциональна: а) продолжительности действия этих факторов, б) температурой окружающей среды и в) силе света; хлористый натрий препятствует прогорканию жиров; борная кислота не обладает свойствами задерживать прогоркание жиров; прогоркание жиров сопровождается усиленным образованием в них свободных кислот и в незначительной степени летучих кислот и при этом происходит и полимеризация непредельных кислот; показатель преломления жиров прямо пропорционален: а) содержанию непредельных кислот, б) степени измѣнения при прогоркании и в) обратно пропорционален колебаниям температуры, при которых производится исследование жира; увеличение показателя преломления жиров при их прогоркании, по всей вероятности, есть следствие полимеризации непредельных кислот.

Alfr Mjober ¹⁶⁾ работал над этим вопросом, имея в виду вызвать возможно большія измѣнения в сравнительно короткое время путем подогрѣвания, и замѣтил, что іодное число падает, число омыления и кислотное число поднимается, причем наблюдал соотношение между іодным числом и кислотным и нашел зависимость этого соотношения от того, идет ли разложение в струѣ воздуха или при действии солнечнаго света, в первомъ случаѣ кислотность поднимается меньше сравнительно с падением іоднаго, а при действии прямых солнечных лучей очень замѣтно поднимается кислотное число (въ 3—4 дня кислотность увеличивается до 14, а іодное число не измѣнилось), почему оно приходится къ заключенію, что при солнечномъ светѣ происходит другой родъ окисления. На основаніи измѣнения окраски маселъ, стоявших на солнечномъ светѣ, сильно напоминающей окислительный процессъ разныхъ продуктовъ растительнаго царства, дѣлаетъ предположеніе о дѣйствии оксидозовъ. Бактеріи на свѣжіе жиры, по его мнѣнію, не дѣй-

ствуютъ, но не отрицаетъ того, что они могутъ играть извѣстную роль въ дальнѣйшемъ теченіи, когда процессъ разложения начался. Температура имѣетъ значеніе, свѣтъ играетъ значительную роль, но не необходимъ при окисленіи жировъ.

Изъ всего сказаннаго выше видно, что на процессъ прогорканія существуетъ много различныхъ и часто противоположныхъ взглядовъ, такое же противорѣчіе во взглядахъ существуетъ и у тѣхъ изслѣдователей, которые работали надъ вопросомъ объ увеличенномъ количествѣ въ жирахъ свободныхъ жирныхъ кислотъ и отношеніи ихъ къ прогоркаемости. Еще Kottsterfer ¹⁷⁾ въ 1879 году доказывалъ, что процессъ прогорканія сопровождается усиленнымъ образованиемъ свободныхъ жирныхъ кислотъ и что степень прогорклости вполнѣ пропорциональна содержанию въ нихъ свободныхъ жирныхъ кислотъ, такого же мнѣнія былъ и Stockmeier ¹⁸⁾, но другіе изслѣдователи, какъ Sendtner ¹⁹⁾, Fischer и нѣкоторые другіе наоборотъ отрицаютъ всякую связь прогорканія жировъ съ увеличеннымъ образованиемъ свободныхъ жирныхъ кислотъ. Они доказывали, что жиры, при значительномъ содержаніи свободныхъ жирныхъ кислотъ, оставались не прогорклыми и, наоборотъ, часто, при ничтожной кислотности, запахъ и вкусъ жировъ доказывали очень глубокія измѣненія. А нѣкоторые, какъ König, допускаетъ зависимость количества свободныхъ жирныхъ кислотъ и прогорклости только для жировъ животнаго происхожденія, а въ растительныхъ жирахъ и въ свѣжемъ ихъ состояніи есть много свободныхъ жирныхъ кислотъ. Sendtner и П. Левинъ ²⁰⁾ на основаніи своихъ изслѣдованій утверждаютъ, что при оцѣнкѣ жировъ нельзя руководствоваться только количествомъ свободныхъ жирныхъ кислотъ, а нужно брать во вниманіе и запахъ и вкусъ жировъ.

Такое же разпорѣчіе во взглядахъ существуетъ и у изслѣдователей и относительно того, какую степень кислот-

ности, как показателя прогорклости жиров, слѣдует считать нормой, так Kottstorfer ее опредѣляетъ въ 8° , Kleckl $3-4^\circ$, Общество Австрійскихъ Химиковъ 12° , Общество Швейцарскихъ 20° , Schwessinger ²¹⁾ $25-40^\circ$, а другіе какъ Kayser и Bremer рекомендуютъ не руководствоваться при опредѣлѣннѣ жировъ степенью ихъ кислотности, а только хорошимъ вкусомъ и запахомъ. Въ Петербургской городской лабораторіи, гдѣ производится сравнительно много анализовъ маселъ различнаго происхожденія, не устанавливаютъ никакого предѣла кислотности, такъ какъ бываютъ и бывали случаи, когда масла хорошо сохранившіяся по наружному виду и степень кислотности которыхъ была мала, отъ $2,65-3,55^\circ$, на вкусъ были горьки и были признаны негодными къ употребленію и, наоборотъ, часто масла, имѣвшія значительно высшую кислотность, были на вкусъ хороши и были признаны годными къ употребленію.

Изъ представленнаго краткаго и неполнаго литературнаго очерка видно, что результаты всѣхъ работъ не представляютъ собою вполнѣ законченнаго дѣла и что придется еще не мало работать надъ окончательнымъ рѣшеніемъ этого вопроса, подходя къ нему съ разныхъ сторонъ и освѣщая его съ разныхъ точекъ зрѣнія.

Проф. С. А. Пржебытекъ предложилъ мнѣ заняться вопросомъ о вліяніи нейтральныхъ солей на прогорклость маселъ. Для изслѣдованія были взяты слѣдующіе жиры: коровье масло, свиной жиръ, горчичное, миндальное и подсолнечное масла и соли: хлористый натрій, хлористый калий, азотнонатріевая соль, азотнокислая соль и сѣрнонатріевая соль, безводная и водная. Соли эти, прежде чѣмъ были употреблены въ дѣло, были подвергнуты анализу и результаты анализа были таковы: 1) Хлористый натрій. Соль дала прозрачный безцвѣтный растворъ, нейтральной реакціи, онъ не далъ осадка и не потемнѣлъ отъ сѣроводорода

и сѣрнистаго аммонія. Примѣсь сѣрно-, — азотно- и азотисто-кислыхъ солей не обнаружено. Для опредѣленія влаги (сушеніемъ при 100° до постояннаго вѣса) была взята навѣска $2,0178$ грм., оказалось (въ %) $-0,210$. Для опредѣленія SiO_2 , $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, CaO , MgO была взята навѣска $9,9718$, SiO_2 , $Al_2O_3 + Fe_2O_3 - 0,00$, $CaO - 0,085$, $MgO - 0,044$. Для опредѣленія хлора навѣска $0,1215$, хлора $-60,564$. Для опредѣленія KCl (въ видѣ хлороплатината) навѣска $1,1794$ — не обнаружено. Итого: влаги $-0,0210$, $CaCl_2 - 0,169$, $MgCl_2 - 0,104$, хлористаго натрія (по хлору) $99,497$.

2) Хлористый калий. Продажная соль была перекристаллизована, высушена при 100° , растерта въ порошокъ и помещена въ склянку съ хорошо прилафированной пробкой. Соль давала прозрачный, безцвѣтный растворъ, нейтральной реакціи. Растворъ не давалъ осадка и не темнѣлъ съ сѣроводородомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ. Присутствія сѣрно-, — азотно- и азотисто-кислыхъ солей не обнаружено. Воды (сушеніемъ при 120° до постояннаго вѣса) при навѣскѣ $7,2240 - 0,041$, $SiO_2 - 0,011$, $Al_2O_3 + Fe_2O_3 - 0,00$, $CaO - 0,076$, $MgO - 0,028$. Хлора при навѣскѣ $0,1354 - 47,614$. KCl при навѣскѣ $0,2646$ по хлороплатинату $99,647$, слѣд. составъ соли въ %: воды $-0,041$, $KCl - 99,647$. $Si_2 - 0,011$, $CaCl_2 - 0,150$, $MgCl_2 - 0,067$.

3) Азотнонатріевая соль. Соль была перекристаллизована, высушена (при 100°), растерта въ порошокъ и помещена въ склянку съ хорошо прилафированной пробкой. Съ водой давала прозрачный безцвѣтный растворъ, нейтральной реакціи. Растворъ не давалъ осадка и не темнѣлъ съ сѣроводородомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ. Примѣсь сѣрно-, азотисто-кислыхъ и хлористыхъ солей не обнаружено. Навѣска $7,560$; влаги (сушеніемъ при 120°) $-0,026$, SiO_2 , $Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 0,000$, $CaO - 0,051$, $MgO - 0,023$, отсюда: составъ этой перекристаллизованной соли слѣдующій: влаги $0,026$, $Ca(NO_3)_2 -$

0,149, Mg(NO₃)₂—0,085, NaNO₃ (изъ разности) 99,740.

4) Азотнокалевая соль.

Соль была перекристаллизована, высушена при 100°, растерта въ порошокъ, помѣщена въ склянку съ хорошо пришлифованной пробкой. Съ водой давала прозрачный безцвѣтный растворъ, нейтральной реакціи. Растворъ не давалъ осадка и не темнѣлъ съ сѣрводородомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ. Присутствія сѣрно-, азотистокислыхъ и хлористыхъ солей не обнаружено. Результаты анализа: навѣска 11,9438. влаги (сушеніемъ при 120°) 0,030, SiO₂—0,020, Al₂O₃+Fe₂O₃—0,00, CaO—0,031, MgO—0,015, отсюда составъ соли въ%: Воды—0,030, SiO₂—0,020, Ca(NO₃)₂—0,091, MgO(NO₃)₂—0,056 KNO₃ (изъ разности) 99,803.

5) Сѣрнонатріевая соль кристаллическая.

(Na₂SO₄+10H₂O). Соль была перекристаллизована, полученные мелкіе кристаллы были хорошо отжаты пропускной бумагой, разсыпаны тонкимъ слоемъ на пропускную бумагу, покрыты листомъ такой же бумаги и въ такомъ видѣ оставлены на 24 часа, послѣ чего соль была помѣщена въ склянку съ хорошо пришлифованной пробкой. Съ водой соль давала прозрачный безцвѣтный растворъ, нейтральной реакціи, растворъ не давалъ осадка и не темнѣлъ отъ сѣрводорода и сѣрнистаго аммонія. Приѣсь хлористыхъ,—азотно—и азотистокислыхъ солей не обнаружено. Результаты анализа: навѣска 2,6472, влаги (сначала сушеніемъ при низкой температурѣ, затѣмъ при болѣе высокой и подъ конецъ осторожнымъ прокалываніемъ до постояннаго вѣса) 55,81. Навѣска—11,6994. SiO₂, Al₂O₃+Fe₂O₃=0,00, CaO—0,004, MgO=0,013, навѣска 0,7686, SO₃—24,839, слѣд. составъ соли въ%: Воды 55,810, CaSO₄—0,0097, MgSO₄—0,039, Na₂SO₄ (по сѣрной кислотѣ) 44,035.

6. Сѣрно натріевая соль безводная (Na₂ SO₄ Sicc.) Соль не была перекристаллизована. Съ водой давала прозрачный

почти безцвѣтный растворъ, нейтральной реакціи. Отъ сѣрнистаго аммонія растворъ замѣтно темнѣлъ. Приѣсь хлористыхъ, азотно и азотистокислыхъ солей не обнаружено. Результаты анализа: навѣска 3,8192, влаги (осторожнымъ прокалываніемъ до постояннаго вѣса) 0,040, навѣска, 0,2858, сѣрной кислоты SO₃—56,312, навѣска 9,1622, SiO₂—0,00, Al₂ O₃ Fe₂ O₃—0,016, CaO—0,049, MgO—0,026, слѣд. составъ соли въ % сѣрнокислыхъ солей желѣза и алюминія (считая на алюминій) около 0,054, Ca SO₄—0,119, Mg SO₄ 0,078, воды 0,040, Na₂ SO₄ (по сѣрной кислотѣ)—99,670.

Что соли не поглощали іода, это доказано было по способу Нубля, подробно описанному ниже.

Послѣ сдѣланнаго анализа я приступилъ къ заготовкѣ пробъ маселъ.

1-рядъ опытовъ. Было взято 150 эрменеверовскихъ емкостью въ 300—400 к. с. колбъ и въ 120 такихъ колбъ было точно отвѣшено 95 грм. жира и 5 грм. соли по 4 образца каждой соли и параллельно съ ними было поставлено 30 колбъ съ образцами маселъ безъ солей, масла растительныя предварительно были профильтрованы, а коровье масло и свиной жиръ были расплавлены при возможно низкой температурѣ (45—47°) и потомъ профильтрованы, колбы были закрыты ватными пробками; изъ первыхъ 120 колбъ были отдѣлены колбы, въ которыхъ были коровье масло и свиной жиръ и они не были подвергнуты стерилизации, а остальные колбы съ масломъ миндальнымъ и подсолнечнымъ были подвергнуты стерилизации въ аппаратѣ Коха при 100° въ течение 3 дней по ½ часа каждый разъ, а колбы съ горчичнымъ масломъ были подвергнуты такой же стерилизации въ воздушной банѣ; изъ остальныхъ 30 колбъ половина была стерилизована, а половина нестерилизована, стерилизация послѣднихъ 15 колбъ со всеми мас-

лами было произведена в аппаратъ Коха, за исключениемъ 3 съ горчичнымъ масломъ, которая были стерилизованы въ воздушной банѣ. Всѣ колбы были оставлены въ свѣтломъ помѣщеніи при доступѣ воздуха, средняя температура помѣщения была 15°.

2-й рядъ опытовъ. Миндальное, горчичное и коровье масла были взяты въ точно отвѣщеномъ количествѣ 47 1/2 грм. масла и 2 1/2 грм. каждой соли и помѣщены въ эрленмейеровскія емкости въ 200 куб. с. колбы, по 1 образцу каждой соли, колбы были закрыты ватными пробками и тѣ, въ которыхъ были помѣщены миндальное и горчичное масло, были подвергнуты стерилизаціи въ такомъ же видѣ, какъ и прежнія, а колбы съ коровьимъ масломъ не были подвергнуты стерилизаціи и параллельно съ этими образцами маселъ съ солями были поставлены образцы маселъ безъ прибавленія солей, какъ стерилизованные, такъ и нестерилизованные. Всѣ эти колбы были поставлены подъ воздушный колоколь, помѣщенный на плотно прилафированной стеклянной доскѣ; въ шейкѣ этого колокола было сдѣлано отверстие, плотно закрытое каучуковой пробкой, чрезъ которую проходили 2 стекляныя трубки, изъ нихъ одна, доходящая почти до дна, предназначалась для доступа воздуха, лишеннаго влаги и не содержащаго углекислаго газа (при помощи сѣрной кислоты и натриевой извести), и другая, болѣе короткая, предназначена для выхожденія этого воздуха и имѣла въ верхней своей части стеклянный кранъ и соединялась съ аспираторомъ время отъ времени, все остальное время трубки были закрыты каучуковой трубкой. Колбы были поставлены подъ воздушнымъ колоколомъ въ два ряда на особо сдѣланной для этого металлической рамѣ съ отверстиями. Цѣль постановки этихъ колбъ была выяснитъ, на сколько масла съ солями и безъ солей, при доступѣ сухаго и не содержащаго углекислаго газа воздуха, дадутъ измѣненія въ своемъ составѣ и насколько

2
10740

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
1-го Харьк. Мед. Института

эти измѣненія будутъ отличаться отъ тѣхъ измѣненій, которыя получатся въ маслахъ, поставленныхъ на такое же время, но поставленныхъ при условіи доступа обыкновеннаго воздуха, не лишеннаго влаги.

При производствѣ стерилизаціи въ аппаратѣ Коха нѣкоторое количество влаги проникло чрезъ ватныя пробки и въ колбахъ внизу подъ слоемъ масла образовалось небольшое количество воды (5—7 к. с. приблизительно), вода эта такъ и оставалась все время до окончанія опытовъ, соль же оставалась не вполне растворенной тоже до окончанія опытовъ; въ колбахъ же, подвергавшихся стерилизаціи въ воздушной банѣ, воды не замѣчалось, а соль была также часть не вполне растворенной.

Масла, поставленныя подъ воздушный колоколь, оставались стоять 11 мѣсяцевъ, а остальные масла были подвергнуты анализу чрезъ 6, 9 и 11 мѣсяцевъ (съ солями), а масла безъ солей чрезъ 7 и 11 мѣсяцевъ.

Исслѣдованіе касалось содержанія свободныхъ жирныхъ кислотъ, всѣхъ кислотъ вообще и способности маселъ присоединять іодъ, а въ коровьемъ маслѣ опредѣлялось и содержаніе летучихъ жирныхъ кислотъ.

При опредѣленіи количества свободныхъ жирныхъ кислотъ титрованіемъ помѣщалось во взвѣшенную предварительно эрленмейеровскую колбу 8—9 грам. жира и точно опредѣлялся вѣсъ взятаго жира, вливалось въ колбу 20 к. с. сѣрнаго эфира и, послѣ растворенія жира въ эфирѣ, прибавлялось еще 10 к. с. 95% спирта и, какъ индикаторъ, 1 к. с. спиртового (1:1000) раствора фенолѣ фталена и производилось титрованіе 1/10 спиртовымъ растворомъ йодкаго кали (5, 6 граммъ йодкаго кали на 1 литръ 95% спирта) до полученія розоваго окрашиванія: одновременно съ этимъ, въ виду способности спиртоваго раствора йодкаго кали сравнительно скоро измѣнять свой титръ, такъ какъ титръ пони-

БИБЛИОТЕКА
Харьковского Медицинскаго Института
№ 5282

жается вследствие окисления винного спирта воздухом и образования некоторого количества кислоты, определялось отношение этого децинормального спиртового раствора йодкаго кали къ болѣе постоянному $\frac{1}{10}$ нормальному водному раствору соляной кислоты.

Коэффициентъ кислотности жира высчитывается изъ расходаванного числа куб. сант. раствора йодкаго кали, помножая ихъ на титръ раствора (для перечисления на нормальный растворъ) и раздѣляя на вѣсъ взятаго масла. Полученное число (коэффициентъ кислотности) выражаетъ число миллиграммовъ йодкаго кали, необходимыхъ для нейтрализаціи свободныхъ жирныхъ кислотъ въ одномъ граммѣ жира (кислотное число данного жира въ градусахъ по Burstyn'y)

При первоначальномъ изслѣдованіи взятыхъ жировъ были определены въ среднемъ слѣдующія кислотныя числа:

Кислотное число въ градусахъ по Burstyn'y.
Нестерилизов. Стерилизов.

| | | |
|---------------------------------|------|-------|
| 1. Сливочное масло | 1.68 | 1.81. |
| 2. Свиной жиръ | 3.49 | 3.64. |
| 3. Подсолнечное масло | 3.54 | 3.57. |
| 4. Миндальное масло | 8.87 | 8.92. |
| 5. Горчичное масло | 1.43 | 1.49. |

Содержаніе всѣхъ вообще кислотъ въ жирѣ выражается числомъ омыленія Kottstorfer'a, означающаго количество миллиграммовъ йодкаго кали, необходимаго для полного омыленія одного грамма жира или для полного насыщенія всѣхъ жирныхъ кислотъ изъ одного грамма жира. Для опредѣленія числа омыленія необходимо имѣть два совершенно точно установленныя титрованныхъ раствора, а именно растворъ титрованной соляной кислоты и титрованный же спиртовой растворъ йодкаго кали, оба раствора крѣпостью полунормальные, растворъ йодкаго кали 28 граммовъ на 1 литръ 95% спирта, соляной кислоты 18.25 граммъ на 1 литръ воды.

Опредѣленіе ведется такъ: навѣска отфильтрованного жи-

ра помѣщается во взвѣшенную предварительно эрленмейеровскую колбу, потомъ туда наливаютъ 25 к. с. $\frac{1}{10}$ нормального спиртового раствора йодкаго кали, колба закупоривается плотно пробкой, въ отверстіе которой вставляется изогнутый конецъ обратно поставленнаго холодильника и подъ соединенную такимъ образомъ съ холодильникомъ колбу подводилась горячая водяная баня, ожидаютъ момента нагреванія жидкости въ колбѣ до кипѣнія и, начиная съ этого времени держать ее въ банѣ 15 минутъ, взбалтывая время отъ времени, въ теченіе этого времени жиръ весь омыляется, колба вынимается, слегка охлаждается, приливается 1 к. с. спиртового (1.1000) раствора фенолт-фталеина и жидкость титруется полунормальнымъ воднымъ растворомъ соляной кислоты до исчезновенія розоваго окрашенія. Одновременно съ этимъ въ виду вмѣшляющагося титра йодкаго кали опредѣлялось отношеніе этихъ растворовъ. Разница между количествомъ миллиграммовъ йодкаго кали, содержащихся въ 25 к. с. спиртового раствора, прибавленныхъ вначалѣ, и количествомъ миллиграммовъ йодкаго кали, оставшихся свободнымъ и опредѣляемыхъ при обратномъ титрованіи, составить расходъ йодкаго кали на обмыливаніе взятой навѣски жира. Пересчитывая этотъ расходъ йодкаго кали въ миллиграммахъ на 1 граммъ жира, находятъ коэффициентъ обмыливанія его, или данное Бѣтсторфера.

Коефф. обмыливанія въ среднемъ
Масла. у меня у другихъ
Нестерил. Стерилизов.

| | | | |
|---------------------------------|--------|--------|--------|
| 1. Сливочное масло | 229.26 | 227.72 | 227. |
| 2. Свиной жиръ | 199.86 | 199.75 | 195. |
| 3. Подсолнечное масло | 194.45 | 194.48 | 194. |
| 4. Миндальное масло | 195.12 | 195.23 | 195. |
| 5. Горчичное масло | 181.23 | 181.95 | 175,3. |

Непредѣльныя кислоты, входящія въ составъ жировъ, способны поглощать іодъ и такъ какъ въ различныхъ маслахъ количество ненасыщенныхъ жирныхъ кислотъ различно,

то различные масла и присоединяют различные количества йода; въ коровьемъ масѣ кислотъ предѣльнаго ряда около 66%, а непредѣльныхъ 34%, между которыми преобладаютъ олеиновая кислота, въ свиномъ жирѣ по изслѣдованіямъ въ послѣднее время Farnsteiner'a²³⁾ кислотъ предѣльнаго ряда 42, 2%, олеиновой 39, 2%, кислотъ, которыхъ баритовыя соли растворимы въ бензолѣ (линолевой) 13,9%, въ горчиномъ, миндальномъ и подсолнечномъ маслахъ (какъ и всѣхъ другихъ растительныхъ жирахъ) рядомъ съ олеиновой могутъ быть и другія непредѣльныя кислоты. (Farnsteiner нашелъ 5,97% линолевой въ миндальномъ и 4% линолевой и 4,5% линолевой въ горчиномъ), почему йодное число различныхъ маселъ различно, въ растительныхъ большее число непредѣльныхъ кислотъ, большая непредѣльность, почему въ нихъ и йодное число больше сравнительно съ животными жирами. Прежде опредѣляли количество непредѣльныхъ кислотъ при помощи брома, но такъ какъ йодъ изъ галлоидовъ оказался пригоднѣе, такъ какъ и самъ по себѣ онъ довольно индифферентенъ и реагируетъ энергично только въ спиртовомъ растворѣ хлорной ртути, почему и опредѣляютъ количество непредѣльныхъ кислотъ при помощи йода. Обшираспрошенная въ настоящее время метода йодирования жировъ разработана Гюблемъ и ею опредѣляется йодное число, или то количество йода, которое присоединяется 100 частями жира или свободныхъ жирныхъ кислотъ, т. е. количество присоединяющагося йода въ %. Способъ его основанъ на томъ, что спиртовой растворъ йода реагируетъ въ присутствіи двухлористой ртути съ непредѣльными кислотами и ихъ эфирами при обыкновенной температурѣ, причемъ непредѣльныя соединенія чрезъ присоединеніе хлора и йода переходятъ въ предѣльныя. Вѣроятная при этомъ происходящая реакція та, что хлоръ сдѣлаетъ и частью йодъ прямо соединяются съ непредѣльнымъ веществомъ, свободное же сродство ртути

насыщается йодомъ съ образованіемъ йодной ртути; образующаяся при этомъ йодъ — хлоръ — стеариновая кислота, при дальнѣйшей реакціи, переходитъ въ присутствіи йода и йодистаго калия въ ди — йодъ — стеариновую кислоту²²⁾.

Для опредѣленія йоднаго числа пужны слѣдующіе растворы:

1) Растворъ йода.

Растворяютъ 25 граммъ йода въ 500 куб. с. 95% спирта и 30 граммъ двухлористой ртути въ такомъ же количествѣ и такой же крѣпости спирта и полученная смѣсь можетъ быть употреблена въ дѣло не раньше 12—24 часовъ въ виду быстрого измѣненія титра.

2) Растворъ сѣрноватистонатріевой соли.

Растворъ долженъ содержать 24 грамма соли въ литрѣ воды; титръ этой соли устанавливается по возгнанному йоду, для чего отвѣшивають на часовое стекло около 0,2 граммъ очищеннаго возгонкой йода, растворяютъ его приблизительно въ 10 граммахъ воды, въ которой предварительно былъ растворенъ 1 граммъ йодистаго калия, послѣ того, какъ йодъ совершенно растворится, приливаютъ растворъ сѣрноватистонатріевой соли до полученія слабо-желтаго цвѣта, затѣмъ прибавляютъ 1 к. с. (1:100) крахмального раствора, отъ прибавленія этого раствора жидкость синѣетъ и титрованіе продолжается до уничтоженія синяго цвѣта; парасходованное число куб. с. раствора сѣрноватистонатріевой соли дѣлятъ на взятую навѣску и это число будетъ означать титръ раствора сѣрноватистонатріевой соли, т. е. количество йода, которое вступаетъ въ реакцію съ 1 к. с. раствора сѣрноватистонатріевой соли.

3) Хлороформъ. Употребляется для растворенія навѣски взятаго жира и долженъ быть безусловно чистъ. Чистоту его проверяють, смѣшавая 20 куб. с. его съ 20 куб. с. раствора йода и по прошествіи 2½ часовъ опредѣляютъ титрованіемъ количество йода какъ въ этой смѣси, такъ и въ отдѣльно взя-

тых 20 к. с. раствора йода без прибавки хлороформа. Если хлороформ чистъ, то расходъ сѣрноватисто-натріевой соли титрованіемъ въ обоихъ случаяхъ будетъ одинаковъ.

4) Растворъ іодистаго калия, готовится крѣпостью 10 ч. на 100 воды.

5) Растворъ крахмала. 1 часть крахмала растворяется въ 100 ч. воды, причемъ вода приливается малыми порціями. Молочнообразная жидкость при помѣшиваніи нагревается до кипѣнія, причемъ она становится прозрачной.

Для опредѣленія іодныхъ чиселъ нужно брать для изслѣдованія высыхающихъ маселъ 0,2—0,3 грм., невысыхающихъ 0,3—0,4, твердыхъ 0,8—1,0 грам.

Взятая навѣска помѣщается въ колбу съ притертой пробкой, емкость которой приблизительно 300 к. с., растворяется взятый жиръ прибавленіемъ 20 к. с. чистаго хлороформа и потомъ, когда жиръ растворился, приливають 30—40 к. с. іодно-ртутнаго раствора и смѣсь остается въ свѣтломъ помѣщеніи на 2½ часа и взбалтывается время отъ времени. По прошествіи 2½ час. въ колбу приливается 25 к. с. 10% воднаго раствора іодистаго калия, жидкость сильно взбалтывается и приливается 100 к. с. дистиллированной воды и производится титрованіе растворомъ сѣрноватисто-натріевой соли до полученія слабо желтаго окрашиванія, теперь прибавляется 1 к. с. 1% раствора крахмала, жидкость принимаетъ буровато чернѣе цвѣтъ, который затѣмъ при дальнѣйшемъ титрованіи переходитъ въ фіолетовый и титрованіе заканчивается при исчезновеніи слабо фіолетоваго отбѣлка. При каждомъ опредѣленіи опредѣляется вѣ отношеніи іоднаго раствора и раствора сѣрноватисто-натріевой соли, для чего въ такую же склянку съ притертой пробкой наливалось 25 к. с. хлороформа и 30—40 к. с. іоднаго раствора и титрованіе производилось описаннымъ выше способомъ. Разность въ куб. сантиметрахъ воднаго раствора сѣрноватисто-натріевой

соли, израсходованныхъ при титрованіи колбы съ навѣской жира и безъ навѣски жира, указываетъ на количество поглощеннаго жиромъ іода, полученное число умножается на титръ сѣрноватисто-натріевой соли и потомъ на 100 для опредѣленія искомаго числа въ 100 грамм. жира и полученное произведеніе дѣлится на навѣску взятаго жира, полученное частное и будетъ выражать іодное число даннаго жира.

| | Іодное число | | Нестерил. у другихъ. |
|-------------------------|--------------|---------|-------------------------|
| | Нестерил. | Стерил. | |
| | у меда | | |
| Сливочное масло . . . | 36.53 | 36.40 | 26—35.1. |
| Свиное сало | 57.49 | 56.23 | 56,0—60,0. |
| Подсолнечное масло. | 134.25 | 133.54 | 129. |
| Миндальное масло . . . | 94.87 | 93.90 | 96,2—101,9. |
| Горчичное масло | 102.06 | 101.53 | 96. |

Опредѣленіе содержанія летучихъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ было мною производимо по методу Рейхерть-Мейсля-Волли. Методъ Рейхерта основывался на опредѣленіи количества щелочи, расходуемаго на насыщеніе этихъ кислотъ, выдѣленныхъ изъ опредѣленной навѣски жира. Данное Рейхерта выражаетъ такимъ образомъ число куб. сантиметр. дециormalнаго раствора щелочи, которое расходуется на насыщеніе выдѣленныхъ изъ 2,5 грм. жира летучихъ кислотъ. Его способъ состоитъ въ томъ, что 2,5 грм. жира нагревалось въ колбѣ съ 1 грам. твердаго ѣдка кали и 20 к. с. 80% спирта при постоянномъ помѣшиваніи, пока не получится всплывающаяся, тягучая масса, затѣмъ, по удаленіи спирта, мыло растворяется въ 50 к. с. воды, разлагается 20 к. с. разбавленной (1 : 10) сѣрной кислоты и перегоняется, причемъ для уничтоженія толчковъ при вливаніи пропускали чрезъ жидкость слабую струю воздуха. Дистиллатъ изъ холодильника собирали въ колбу, предварительно фильтруя чрезъ смоченный водой фильтръ, помѣщенный въ воронку для задержанія на немъ увлеченныхъ нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ, прибавляли 4 капли феноль-фталена или 4 к. ф.

тинктуры лакмуса и титровали децинормальнымъ растворомъ йодаго кали или йодаго натра до тѣхъ поръ, пока цвѣтъ жидкости даже при долгомъ стояніи не остается синимъ. Мейссль измѣнилъ эту методу тѣмъ, что беретъ навѣску въ 5 грм. съ цѣлью уменьшенія ошибки при титрованіи, для обмыливанія беретъ болѣе слабый спиртъ, чтобы избѣжать потери летучихъ кислотъ вслѣдствіе ихъ этерификаціи и кромѣ того для болѣе спокойнаго кипѣнія онъ кладетъ при перегонкѣ небольшіе куски пемзы. Воллинъ, имѣя въ виду нѣкоторыя несовершенства этой методы, заключающіяся, главнымъ образомъ, въ потерѣ летучихъ кислотъ во время омыленія, вслѣдствіе образования ими въ присутствіи алкоголя сложныхъ эфировъ, видоизмѣнилъ этотъ способъ введеніемъ при омыленіи обратнаго холодильника и титрованіемъ, вмѣсто йодаго натра, децинормальнымъ воднымъ растворомъ йодаго барія, какъ болѣе постояннымъ.

По способу Рейхертъ-Мейссль-Воллинъ опредѣленіе летучихъ жирныхъ кислотъ производится такъ: 5 грм. сливочнаго масла помѣщается въ колбу, емкостью въ 300 к. с., прибавляется 1 грм. йодаго натра въ видѣ насыщеннаго воднаго раствора, обливается 10 к. с. 95% спирта, смѣсь кипитъ ¼ часа на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ и послѣ полнаго омыленія спиртъ отгоняется на водяной банѣ до полнаго исчезновенія спиртнаго запаха, полученное мыло растворялось въ 100 к. с. воды, разлагалось 50 к. с. (1 : 10) разведенной сѣрной кислоты, въ колбу прибавляется нѣсколько кусочковъ пемзы ва избѣжаніе толчковъ при нагреваніи и жидкость перегоняется, отгонялось 110 к. с., омыливалось только 100 к. с., прибавлялось 1 к. с. спиртоваго раствора (1 : 1000) феноль-фталена и производилось титрованіе децинормальнымъ воднымъ растворомъ йодаго барія до полученія не исчезающаго розоваго окрашиванія. Израсходованное при титрованіи ко-

личество куб. с. щелочи, перечисленное на все количество дестиллата т. е. на 110 к. с. и будетъ выражать

необходимое для насыщенія летучихъ кислотъ изъ 5 грм. масла количество щелочи т. е. число Рейхертъ-Мейссль-Воллинъ. Для сливочнаго масла это число у Рейхерта—25,0, Benedict—28,0, Мейссль 28,8, Вахтель 28,0, Никитина 26,5, у меня въ среднемъ 27,81.

Всѣ заготовленные образцы маселъ было изслѣдованы по указаннымъ выше способамъ, причѣмъ изъ маселъ, сохранившихся при доступѣ—обыкновеннаго, не лишенаго влаги воздуха, и поставленныхъ съ солями, подсолнечное, миндальное и горчичное были изслѣдованы чрезъ 1, 6, 9 и 11 мѣсяцевъ, коровье масло и свиное сало чрезъ 6, 9 и 11 мѣсяцевъ, а образцы маселъ этой же группы безъ прибавленія солей, какъ стерилизованные, такъ и нестерилизованные были изслѣдованы чрезъ 7 и 11 мѣсяцевъ. Коровье масло приняло бѣлый цвѣтъ и запахъ сала, всѣ растительныя масла нѣсколько измѣнили свой нормальный цвѣтъ, сдѣлались блѣдые, и образцы маселъ съ солями были очень тягучи, съ трудомъ вытекали изъ пипетки, измѣненій въ смыслѣ запаха, кромѣ указаннаго коровьяго масла, не было замѣтныхъ. Результаты изслѣдованій приведены въ таблицахъ 1, 2, 3, 4, 5 и 6.

При разсмотрѣніи 1-й таблицы видно, что сливочное масло съ прибавленіемъ солей подвергалось замѣтнымъ измѣненіямъ, выразившимся въ уменьшеніи йодаго числа, увеличеніи кислотности и числа Кэтсторфера; при каждомъ изслѣдованіи измѣненія постепенно увеличиваются, но не идутъ одинаково для всѣхъ солей, такъ какъ тѣ образцы маселъ, къ которымъ были прибавлены соли азотнатріевая, азоткалиевая и хлористый натрій дали меньшія измѣненія, а образцы съ прибавленіемъ остальныхъ солей дали болѣшія измѣненія, хотя не безъ нѣкоторыхъ исключеній, какъ это видно

изъ таблицы. Если сравнить цифры, полученные для образцовъ маселъ съ солями, съ цифрами, полученными для образцовъ маселъ безъ солей, то здѣсь найдены будутъ болѣе значительныя уклоненія и эти цифры показываютъ, что масла безъ солей подверглись сравнительно большимъ измѣненіямъ.

Таблица № 1.

Предварительное изслѣдованіе. Свѣжее. Одное число 36.53.
Стерилизованное " " 36.40.

| Какия соли прибавлены. | NaCl | | | | KCl | | | | NaNO ₃ | | | |
|------------------------|--------------|--------------|--------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------------|---------------------|-------------------|--------------|--------------------|---------------------|
| | Одное число. | Кислотность. | Число Катеторфера. | Число Р.-М. Волинн. | Одное число. | Кислотность. | Число Катеторфера. | Число Р.-М. Волинн. | Одное число. | Кислотность. | Число Катеторфера. | Число Р.-М. Волинн. |
| Черезъ 6 мѣсяцевъ. | 34,46 | 3,99 | 234,52 | 29,02 | 34,34 | 2,96 | 231,92 | 27,70 | 32,21 | 2,79 | | |
| Черезъ 9 мѣсяцевъ. | 32,54 | 4,12 | 236,27 | 29,74 | 31,35 | 3,27 | 232,82 | 28,22 | 31,81 | 3,12 | | |
| Черезъ 11 мѣсяцевъ. | 31,62 | 4,44 | 237,22 | 29,89 | 30,74 | 4,73 | 236,47 | 29,74 | 31,06 | 4,18 | | |

При разсмотрѣніи 2-й таблицы здѣсь замѣтна и постепенность въ измѣненіи состава маселъ при каждомъ послѣдующемъ изслѣдованіи и замѣтно болѣе рѣзко отличіе дѣйствія разныхъ солей, тѣже соли, какъ и въ коровьемъ маслѣ, стоять на первомъ мѣстѣ, а остальные на второмъ, но

цифры даютъ болѣе значительную разницу, а также болѣе рѣзко выражается и сравненіе образцовъ съ солями съ образцами безъ солей, хотя и здѣсь не безъ уклоненій. Также можно сказать и о сравненіи образцовъ жира безъ солей стерилизованныхъ и нестерилизованныхъ.

Сливочное масло.

Кислотность 1.68. Число Катеторфера 229.26. Число Р.-М. Волинн 27.81.
" 1.81. " " 227.72. " " " 27.30.

| | | | | KNO ₃ | | Na ₂ SO ₄ | | Na ₂ SO ₄ +10 H ₂ O | | | | | |
|--------------------|---------------------|--------------|--------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|--------------|--|---------------------|--------------|--------------|--------------------|---------------------|
| Число Катеторфера. | Число Р.-М. Волинн. | Одное число. | Кислотность. | Число Катеторфера. | Число Р.-М. Волинн. | Одное число. | Кислотность. | Число Катеторфера. | Число Р.-М. Волинн. | Одное число. | Кислотность. | Число Катеторфера. | Число Р.-М. Волинн. |
| 229,12 | 28,10 | 32,28 | 3,49 | 230,98 | 28,04 | 34,82 | 2,82 | 233,09 | 28,02 | 34,37 | 2,95 | 230,01 | 27,55 |
| 231,43 | 28,67 | 31,72 | 3,62 | 232,47 | 28,92 | 33,62 | 3,14 | 235,17 | 28,67 | 32,24 | 3,17 | 233,07 | 28,04 |
| 234,35 | 29,02 | 31,12 | 4,14 | 235,48 | 29,90 | 30,12 | 4,72 | 238,02 | 29,92 | 30,44 | 4,84 | 237,45 | 29,87 |

Въ общемъ первыя двѣ таблицы даютъ картину не особенно значительнаго измѣненія жировъ, а разсматривая таблицу № 3, видно, что подсолнечное масло въ общемъ довольно значительныя колебанія сравнительно съ данными предварительнаго изслѣдованія, колебанія эти особенно отра-

| Характеристика сезона | NaCl | | KCl | | NaNO ₂ | | KNO ₃ | | Na ₂ SO ₄ | | Na ₂ SO ₄ +10H ₂ O | | | | | | | | | | | | |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|---|-------------------|-------|------|--------|-------|------|--------|-------|------|--------|---|---|
| | Иодное число. | Кислотность. | Иодное число. | Кислотность. | Иодное число. | Кислотность. | Иодное число. | Кислотность. | Иодное число. | Кислотность. | Иодное число. | Кислотность. | | | | | | | | | | | |
| Предварительное издользование. Октябрь. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | | | | | | | | | | | |
| Кремниевое | " | " | " | " | " | " | " | " | " | " | " | " | | | | | | | | | | | |
| | 67.48 | 3.49 | 67.48 | 3.49 | 66.23 | 3.61 | 66.23 | 3.61 | 66.23 | 3.61 | 199.86 | 199.75 | | | | | | | | | | | |
| Чрез 0 месяц. | 51.49 | 3.92 | 307.65 | 49.82 | 8.52 | 300.16 | 56.40 | 6.48 | 805.82 | 33.39 | 5.00 | 2038.35 | 51.77 | 6.80 | 307.84 | 51.03 | 5.85 | 307.55 | | | | | |
| Чрез 9 месяц. | 50.56 | 6.14 | 326.54 | 43.24 | 3.08 | 307.94 | 53.73 | 6.02 | 296.03 | 51.72 | 5.87 | 266.44 | — | — | — | — | — | — | 50.71 | 6.34 | 326.65 | | |
| Чрез 11 месяц. | 49.72 | 6.97 | 200.23 | 46.74 | 9.25 | 200.67 | 50.74 | 6.87 | 207.84 | 48.65 | 7.62 | 208.02 | 16.42 | 8.14 | 210.17 | 46.28 | 8.35 | 209.77 | — | — | — | — | — |

Таблица № 2. — Свиное сало.

| Характеристика сезона | Na ₂ SO ₄ +10H ₂ O | | Na ₂ SO ₄ | | NaCl | | KCl | | CaNO ₂ | | CaK | | CaK | | Характеристика сезона |
|---|---|-------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------------|
| | Иодное число. | Кислотность. | Иодное число. | Кислотность. | Иодное число. | Кислотность. | Иодное число. | Кислотность. | Иодное число. | Кислотность. | Иодное число. | Кислотность. | Иодное число. | Кислотность. | |
| Предварительное издользование. Октябрь. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. | Число Кэторгфера. |
| Кремниевое | " | " | " | " | " | " | " | " | " | " | " | " | " | " | |
| | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | |
| Чрез 0 месяц. | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | |
| Чрез 9 месяц. | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | |
| Чрез 11 месяц. | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | 194.45 | 3.57 | |

Таблица № 3. — Свиное сало.

Предварительное издользование. Октябрь. Иодное число 67.48. Кислотность 3.49. Число Кэторгфера 199.86. Кремниевое " " 66.23. " " 3.61. " " 199.75.

зились по уменьшенію іоднаго числа, которое съ 134 уменьшилось до 117—112 для образцовъ съ солями и до 108—107 для образцовъ безъ солей, а кислотность и число Эсторфера сравнительно немного измѣнились. И здѣсь наблюдается также послѣдовательность измѣненій маселъ вообще при каждомъ изслѣдованіи и также послѣдовательность измѣненій масла съ тѣми или другими солями и также разница въ цифрахъ для образцовъ съ солями и для образцовъ безъ солей и опять не въ пользу образцовъ безъ солей.

Данныя для миндалянаго масла, помѣщенные въ таблицѣ № 4, даютъ картину не такого рѣзкаго паденія іоднаго числа и въ общемъ масло не особенно значительно измѣнилось, хотя и есть нѣкоторый плюсъ въ пользу тѣхъ же солей, но этотъ плюсъ не даетъ такихъ убѣдительныхъ цифръ, и масло съ разными солями немногимъ отличается другъ отъ друга, также нерѣзко выражено и различіе между образцами съ солями и образцами безъ солей нестерилизованными, а для стерилизованныхъ разница болѣе значительная.

Горчичное масло, данныя котораго помѣщены въ таблицѣ № 5, дало сравнительно незначительныя измѣненія какъ по сравненію съ образцами безъ солей, такъ и по сравненію образцовъ съ солями между собою, но послѣднее изслѣдованіе дало значительно большія цифры, что можетъ быть отчасти поставлено въ зависимость отъ того, что образцы всѣхъ маселъ на послѣдніе 2 мѣсяца были поставлены, какъ я уже упоминалъ, въ комнату, гдѣ $t=22$ съ цѣлью вызвать большія измѣнія, хотя это обстоятельство не отразилось такъ замѣтно на другихъ маслахъ; быть можетъ въ зависимость сравнительно незначительнаго измѣненія горчичнаго масла можетъ быть приведено то обстоятельство, что оно было стерилизовано въ воздушной банѣ, а не въ аппаратѣ Коха.

Таблица № 4. — Миндальное масло.

| Время изслѣдованія. | NaCl | | KCl | | NaNO ₃ | | KNO ₃ | | Na ₂ SO ₄ | | Na ₂ SO ₄ + 10 H ₂ O | | | | | | | | |
|---------------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|---------------------------------|--------------|---|--------------|-------|------|--------|-------|------|--------|---|
| | Число Катторфера. | Кислотность. | Число Катторфера. | Кислотность. | Число Катторфера. | Кислотность. | Число Катторфера. | Кислотность. | Число Катторфера. | Кислотность. | Число Катторфера. | Кислотность. | | | | | | | |
| Черезъ 1 мѣсяцъ. | 94,40 | 8,90 | 195,59 | 94,65 | 8,90 | 195,43 | 95,10 | 8,94 | 195,44 | 95,08 | 8,98 | 195,30 | 94,55 | 8,95 | 191,86 | 14,91 | 9,02 | 195,08 | |
| | 90,96 | 9,12 | 190,40 | 89,0 | 9,02 | 195,02 | 90,39 | 9,60 | 197,29 | 90,28 | 9,63 | 199,20 | 89,75 | 9,60 | 185,19 | 94,20 | 9,42 | 195,15 | |
| Черезъ 6 мѣсяцъ. | 85,63 | 9,72 | 200,79 | 88,57 | 9,70 | 196,14 | 88,01 | 9,86 | 195,44 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 87,12 | 10,22 | 202,14 | 86,75 | 10,57 | 203,74 | 87,63 | 10,19 | 199,87 | 87,02 | 10,42 | 202,57 | — | — | — | — | — | — | — |
| Черезъ 9 мѣсяцъ. | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Черезъ 11 мѣсяцъ. | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

Предварительное изслѣдованіе. Свѣжее. Іодное число 94,87. Кислотность 8,87. Число Катторфера 195,19.

Стерилизованное " 93,90. " 8,92. " " " 195,23.

За 2½ мѣсяца предъ послѣднимъ анализомъ поставленныхъ образцовъ маселъ проф. С. А. Прибытекъ предложилъ имѣть поставить мѣсяца на 2—3 образцы свиного сала и подсолнечнаго масла съ хлористымъ аммоніемъ и хлористымъ калиемъ, имѣя въ виду прослѣдить дѣйствіе этихъ солей на

вергнута стерилизації. Параллельно было поставлены и образцы маселъ безъ солей, какъ стерилизованные, такъ и нестерилизованные. Изъ солей хлористый калий оставшійся отъ первыхъ образцовъ, былъ употребленъ въ дѣло, а хлористый аммоній былъ подвергнутъ неполному анализу: водный ра-

Т а б л и ц а № 6.

| | Сливочное масло. | | | | Свиное сало. | | | | Подсолнечное масло. | Миндальное масло. | | | | Горчичное масло. | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------|-------------------|-------------------|---------------|---------------|-------------------|-------------------|---------------|---------------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------|-------------------|-------------------|---------------|--------------|-------------------|-------------------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|------|--------|--------|------|--------|
| | Нестерилизов. | | Стерилизован. | | Нестерилизов. | | Стерилизован. | | | Нестерилизов. | | Стерилизован. | | Нестерилизов. | | Стерилизован. | | | | | | | | | | | | | | | |
| Иодное число. | Кислотность. | Число Кетстюрфера | Число Р.М. Волли. | Иодное число. | Кислотность. | Число Кетстюрфера | Число Р.М. Волли. | Иодное число. | Кислотность. | Число Кетстюрфера | Число Р.М. Волли. | Иодное число. | Кислотность. | Число Кетстюрфера | Число Р.М. Волли. | Иодное число. | Кислотность. | Число Кетстюрфера | Число Р.М. Волли. | | | | | | | | | | | | |
| Предварительное исследование. | 36,54 | 1,68 | 229,26 | 27,81 | 36,40 | 1,81 | 227,27,30 | 57,49 | 3,49 | 199,86 | 56,23 | 3,63 | 199,75 | 134,25 | 3,4 | 194,45 | 133,54 | 3,57 | 194,49 | 94,87 | 8,87 | 195,19 | 93,90 | 8,92 | 195,23 | 102,06 | 1,43 | 181,23 | 101,58 | 1,49 | 181,95 |
| Черезъ 7 мѣсяцевъ. | — | — | — | — | — | — | — | 50,52 | 5,95 | 204,95 | 49,04 | 5,40 | 201,18 | 123,75 | 5,4 | 204,53 | 113,75 | 4,98 | 203,52 | 89,69 | 8,88 | 195,43 | 82,83 | 11,62 | 203,90 | 101,23 | 1,85 | 182,73 | 100,72 | 1,71 | 181,86 |
| Черезъ 11 мѣсяцевъ. | 27,94 | 5,12 | 289,47 | 31,14 | 26,52 | 5,43 | 240 17,32,69 | 45,17 | 8,73 | 211,14 | 44,23 | 9,12 | 213,45 | 108,67 | 6,6 | 206,94 | 107,49 | 6,24 | 208,43 | 85,14 | 11,34 | 207,23 | 79,45 | 12,77 | 210,74 | 93,07 | 2,44 | 194,07 | 91,77 | 2,89 | 198,15 |

измѣненія маселъ, причемъ, съ дѣлью вызвать большія измѣненія, масла были помѣщены въ комнату, гдѣ средняя $t = 22^{\circ}$. Образцы подсолнечнаго масла съ солями были подвергнуты стерилизації, какъ прежнія, въ аппаратъ Коха при 100° и три дня по ½ часа каждый разъ, свиное сало не было под-

створъ его имѣлъ остросоленый видъ и нейтральную реакцію, не далъ осадка и не потемнѣлъ отъ сероводорода, и при прибавленіи къ нему 8 капель раствора желтой кровяной соли не получилось тотчасъ синяго окрашиванія.

Т а б л и

ца № 7.

Результаты исследования через II месяцев, масло, находящееся под воздушным колоколом.

| Прибавлены къ масламъ соли. | Южное число. | Кислотность. | Число Катгстор-фера. | Число Р.-М.-Возли. |
|---|--------------|--------------|----------------------|--------------------|
| Сливочное масло. | | | | |
| NaCl. | 32,14 | 4,39 | 236,12 | 29,12 |
| KCl | 31,29 | 4,65 | 236,95 | 29,62 |
| NaNO ₂ | 31,79 | 4,05 | 235,22 | 29,00 |
| KNO ₂ | 31,89 | 4,04 | 236,14 | 29,38 |
| Na ₂ SO ₄ | 30,42 | 4,57 | 237,29 | 29,75 |
| Na ₂ SO ₄ +10H ₂ O | 30,72 | 4,43 | 237,29 | 29,47 |
| Миндальное масло. | | | | |
| NaCl | 88,74 | 9,70 | 202,75 | — |
| KCl | 87,12 | 10,04 | 203,64 | — |
| NaNO ₂ | 88,92 | 9,82 | 203,02 | — |
| KNO ₂ | 89,02 | 9,97 | 202,97 | — |
| Na ₂ SO ₄ | 86,43 | 10,57 | 203,75 | — |
| Na ₂ SO ₄ +10H ₂ O | 87,45 | 10,62 | 203,97 | — |
| Горчичное масло. | | | | |
| NaCl | 96,14 | 2,17 | 189,12 | — |
| KCl | 95,43 | 2,47 | 191,19 | — |
| NaNO ₂ | 97,42 | 2,02 | 190,33 | — |
| KNO ₂ | 96,47 | 1,98 | 191,04 | — |
| Na ₂ SO ₄ | 94,37 | 2,37 | 192,73 | — |
| Na ₂ SO ₄ +10H ₂ O | 93,94 | 2,42 | 193,64 | — |

| Без прибавленія солей. | Южное число. | Кислотность. | Число Катгстор-фера. | Число Р.-М.-Возли. | |
|-------------------------------|-----------------|--------------|----------------------|--------------------|-------|
| Сливочное масло. | | | | | |
| Предварительное исследование. | Нестерилизов. | 36,53 | 1,68 | 229,26 | 27,81 |
| Исследование | Стерилизован. | 36,40 | 1,81 | 227,72 | 27,30 |
| через II месяцев. | Нестерилизован. | 29,85 | 4,97 | 238,59 | 29,64 |
| | Стерилизован. | — | — | — | — |
| Миндальное масло. | | | | | |
| Предварительное исследование. | Нестерилизов. | 94,87 | 8,87 | 195,19 | — |
| Исследование | Стерилизован. | 93,90 | 8,92 | 195,23 | — |
| через II месяцев. | Нестерилизован. | 86,84 | 10,14 | 203,22 | — |
| | Стерилизован. | 83,72 | 10,97 | 204,97 | — |
| Горчичное масло. | | | | | |
| Предварительное исследование. | Нестерилизов. | 102,06 | 1,43 | 181,23 | — |
| Исследование | Стерилизован. | 101,53 | 1,49 | 181,95 | — |
| через II месяцев. | Нестерилизован. | 95,79 | 2,05 | 190,14 | — |
| | Стерилизован. | 94,14 | 2,23 | 193,42 | — |

Масла были взяты въ такомъ же количествѣ, какъ и въ первой сериі опытовъ, и поставлены были въ колбахъ съ водными пробками при доступѣ обыкновеннаго комнатнаго воздуха, но въ комнатѣ, въ которой, какъ я уже сказалъ, средняя $t=22$. Предварительный анализъ маселъ былъ сдѣланъ при постановкѣ опытовъ и окончательный чрезъ 2½ мѣсяца, результаты помѣщены въ таблицѣ № 8, откуда видно, что масла стерилизованныя и при первомъ уже изслѣдованіи дали цифры, показывающія большія измѣненія, сравнительно съ нестерилизованными, и при изслѣдованіи чрезъ 2½ мѣсяца цифры были болѣе рѣзки. Сравненіе измѣненій маселъ съ солями даетъ право сдѣлать заключеніе, что задерживающее дѣйствіе хлористаго аммонія на процесъ прогорканія сильнѣе сравнительно съ дѣйствіемъ хлористаго калия и съ другой стороны образцы съ солями менѣе измѣнились, чѣмъ образцы безъ солей.

Разсматривая результаты, полученные изъ приложенныхъ таблицъ, видно, что степень измѣненія маселъ находится въ прямой связи отъ времени, что доказывается постепеннымъ увеличеніемъ данныхъ измѣненія маселъ съ каждымъ послѣдующимъ анализомъ, также видна и зависимость отъ температуры, при которой хранятся масла, что видно изъ сравнительно большого измѣненія маселъ при изслѣдованіи чрезъ 9 и 11 мѣсяцевъ, причемъ послѣдніе 2 мѣсяца масла сохранились въ комнатѣ, гдѣ температура была не 15°, и 22°, изъ таблицъ видно и дѣйствіе стерилизаціи, которая вызываетъ измѣненія въ маслахъ довольно замѣтныя при первомъ и особенно при окончательномъ изслѣдованіи, гдѣ цифры болѣе рѣзки; изъ сравненій таблицъ видно и задерживающее вліяніе солей на прогоркаемость, такъ какъ масла безъ прибавленія солей измѣнялись сильнѣе, чѣмъ тѣ масла, къ которымъ были прибавлены соли; о различномъ по силѣ задерживающемъ вліяніи уже было говорено выше. Что касается зави-

Таблица № 8й.

| | Подсолнечное масло. | | | | Свиное сало. | | | |
|-------------------------------|---------------------|--------------|------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|--------------|
| | Свѣжее. | | Стерилизованное. | | Свѣжее. | | Стерилизованное. | |
| | Число Кат. | Кислотность. | Число Кат. | Кислотность. | Число Кат. | Кислотность. | Число Кат. | Кислотность. |
| Время изслѣдованія. | 134,10 | 4,64 | 187,62 | 133,92 | 4,83 | 186,24 | 133,92 | 4,83 |
| Предварительное паслѣдованіе. | 131,45 | 4,96 | 189,97 | 139,97 | 5,07 | 190,44 | 131,45 | 5,17 |
| Чрезъ 2½ мѣсяца. | 130,72 | 4,99 | 190,64 | 138,12 | 5,12 | 191,18 | 130,72 | 5,14 |
| Прибавлены соли. | | | | | | | | |
| Время паслѣдованія. | | | | | | | | |
| Чрезъ 2½ мѣсяца | | | | | | | | |

... (text continues from previous page)

симости прогоркания жировъ отъ времени, температуры и стерилизаціи, то данныя литературнаго краткаго очерка, приведеннаго мною въ началѣ работы, даютъ подтвержденіе этому, относительно же дѣйствія солей на прогоркаемость, мною найдены указанія и то относительно только хлористаго натрія и борной кислоты въ работѣ доктора Никитина и другихъ литературныхъ указаній мнѣ не пришлось встрѣтить.

Какъ видно изъ упомянутаго литературнаго очерка, причина и сущность прогорканія жировъ объясняется различными исследователями различнымъ образомъ, но все они согласны въ томъ, что прогорканіе сопровождается распаденіемъ жировъ на свои составныя части, глицеринъ и жирныя кислоты, о дальнейшей же судьбѣ этихъ веществъ существуютъ разные взгляды напр. Duclaux утверждаетъ, что жирныя кислоты подъ вліяніемъ свѣта и воздуха переходятъ въ окисленную кислоту, затѣмъ въ муравьиную и, наконецъ, въ угольную кислоту и что глицериды летучихъ жирныхъ кислотъ скорѣе и легче подвергаются этимъ измѣненіямъ, чѣмъ глицериды нелетучихъ кислотъ. Bondzynsky и Ruffi объясняютъ прогорканіе жировъ образованіемъ въ нихъ свободныхъ жирныхъ кислотъ, но безъ участія летучихъ кислотъ Ritsert думаетъ, что освободившіяся жирныя кислоты при помощи кислорода воздуха переходятъ въ окислители, Gröger говоритъ, что жирныя кислоты распадаются при этомъ на кислоты съ меньшимъ содержаніемъ углерода и болѣе богатія кислородомъ Kottstorfer и многіе другіе высказываются за увеличенное образованіе свободныхъ жирныхъ кислотъ. Spaeth доказываетъ несомнѣнное увеличеніе летучихъ жирныхъ кислотъ при прогорканіи жировъ.

Сущность измѣненій взятыхъ мною маселъ состояла въ увеличеніи всѣхъ кислотъ вообще, увеличеніи свободныхъ жирныхъ кислотъ, увеличеніи летучихъ жирныхъ кислотъ и уменьшеніи способности маселъ присоединить іодъ и дав-

ныя литературы, хотя и расходятся въ объясненіяхъ, но представляютъ въ общемъ тоже.

Обращаясь теперь къ общему дѣйствию солей на процессъ прогорканія маселъ, видно, что соли, по крайней мѣрѣ въ условіяхъ моихъ опытовъ, при доступѣ воздуха, а слѣдовательно и воды, дѣйствуютъ на процессъ прогорканія задерживающимъ образомъ, хотя и не особенно сильно, такъ какъ во всѣхъ изученныхъ мною случаяхъ наблюдалось, что масла съ прибавкой соли, прогоркали менѣе, чѣмъ масла безъ прибавленія соли. По своей способности задерживать прогорканіе соли могутъ быть расположены въ слѣдующемъ порядкѣ: болѣе всего задерживающія прогорканіе NaNO_3 , NaCl , KNO_3 , KCl и менѣе всего сѣрнокислый натръ.

Чтобы обобщить эту зависимость и попытаться найти объясненіе такому ихъ дѣйствию, слѣдуетъ замѣтить, что прогорканіе масла ведетъ къ образованію въ немъ свободныхъ кислотъ и главнымъ образомъ тѣхъ, которыя были въ немъ въ видѣ сложныхъ эфировъ, слѣдовательно надо предположить, что процессъ прогорканія идетъ главнымъ образомъ благодаря дѣйствию воды (воздуха) на глицериды, которыя и распадаются на глицеринъ и свободныя жирныя кислоты (рядомъ съ этой реакціей гидратации совершаются и другія реакціи—окисленіе, полимеризація непредѣльныхъ кислотъ и др.). Если это такъ, то присутствіе въ жирахъ веществъ, связывающихъ воду, напр. солей, будетъ задерживать процессъ гидратации сложныхъ эфировъ, изъ которыхъ и состоятъ жиры т. е. будетъ задерживать прогорканіе масла.

Обратимся теперь къ физическимъ и химическимъ свойствамъ ²⁴⁾ солей, примѣненныхъ въ опытѣ съ жирами. Относительно сѣрнатривевої соли нужно замѣтить, что, хотя безводная глауберова соль и обладаетъ способностью поглощать воду и давать $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ т. е. об-

разу различные гидраты, но гидраты эти в твердом видѣ непрочны, легко теряютъ свою кристаллизационную воду, а другія перечисленныя соли какъ напр. NaNO_3 , NaCl не даютъ твердыхъ гидратовъ, прочныхъ при обыкновенной температурѣ. Эти свойства солей быть можетъ находятся въ связи съ кажущимся противорѣчьемъ между дѣйствіемъ сѣрнонатріевой соли и дѣйствіемъ NaNO_3 и NaCl .

Изъ другихъ свойствъ рассматриваемыхъ солей по отношенію къ водѣ нужно отмѣтить пониженіе упругости пара воды. При 100° въ растворахъ, заключающихъ на 1000 граммъ воды 1 граммъ молекулу соли пониженіе упругости пара слѣдующее: NaCl —27, Na_2SO_4 —26, NaNO_3 —25, KCl —24, KNO_3 —22. По опытамъ проф. Д. Юновалова ²⁰⁾ пониженіе упругости амміака при 60° (принимая давленіе его при этомъ = 100) отъ введенія солей выражается слѣдующими цифрами: NH_4Cl —63.1, NaNO_3 —63.6, NaCl —65.5, KNO_3 —66.6, KCl —68.8, Na_2SO_4 —70.0.

Коэффициентъ расширенія водныхъ растворовъ въ зависимости отъ свойствъ соли непостояненъ, при низкихъ температурахъ (внизъ отъ комнатной до 0°) растворы солей расширяются сильнѣе, чѣмъ вода, съ повышеніемъ t коэффициентъ расширенія уменъшается и при опредѣленной t , различной для разныхъ солей, коэффициентъ расширенія ихъ растворовъ сравнивается съ коэффициентомъ расширенія воды, но не Heen эта t зависитъ отъ свойствъ соли, но не отъ концентрации и равна (t , при которой коэф. расширенія соляныхъ растворовъ—коэффициенту расширенія воды) NH_4Cl — 35° , KCl — 50° , NaCl — 55° , Na_2SO_4 — 60° , KNO_3 — 70° , NaNO_3 — 70° .

Обращая вниманіе на растворимость этихъ солей въ спиртѣ по С. Schiff при 15° въ спиртѣ съ содержаніемъ 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 вѣсовыхъ процентовъ, спирта растворяются слѣдующія количества солей, опредѣляя ихъ содержаніе въ 100 ч. раствора

| | 0° | 10° | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | 80° |
|---|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| KCl. | 24,6 | 19,8 | 14,7 | 10,7 | 7,7 | 5,0 | 2,8 | 0,45. |
| NaCl | 26,4 | 22,2 | 18,4 | 14,9 | 11,7 | 8,9 | 5,6 | 1,2. |
| KNO_3 | 20,5 | 13,2 | 8,5 | 5,6 | 4,3 | 2,8 | 1,7 | 0,4. |
| NaNO_3 | 45,9 | 39,5 | 32,8 | 26,2 | 20,2 | — | — | 10,2 27. |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. | 25,65 | 14,35 | 5,6 | — | 1,3 | — | — | — |

Изъ этихъ данныхъ видно, что соли по изложеннымъ физическимъ и химическимъ свойствамъ по отношенію къ водѣ располагаются приблизительно въ томъ же порядкѣ, какъ и при вслѣдованіи прогоркаемости маселъ. Наибольше задерживаютъ ее наибольше растворимыя въ водѣ соли, наибольше сильно понижающія упругость пара и наибольше сильно связывающія амміакъ въ растворахъ. Сѣрнатріевая соль безводная, соединяясь съ водой, хотя и выдѣляетъ тепло, но гидраты эти отличаются отъ гидратовъ другихъ солей тѣмъ, что они непрочны и разрушаются отъ прибавки спирта гораздо легче гидратовъ другихъ солей. Отличію ея въ этихъ свойствахъ отъ поименованныхъ солей отвѣчаетъ и наименьшее задерживающее дѣйствіе на скорость прогорканія жировъ.

Принимая во вниманіе результаты изслѣдованія маселъ за 11 мѣсяцевъ, поставленныхъ при описанныхъ выше условіяхъ, но не считая себя въ правѣ дѣлать какіе либо выводы за незначительнымъ количествомъ опытовъ, могу только привести главнѣйшіе результаты своихъ наблюденій:

1) Степень измѣненія жировъ находится въ прямой зависимости отъ времени, въ теченіе котораго жиры подвергались дѣйствію воздуха и свѣта.

2) Большія или меньшія измѣненія жировъ находятся въ зависимости отъ температуры, при которой сохраняются жиры.

3) Въ виду доказаннаго вліянія высокой t на степень измѣненія жировъ, стерилизація не можетъ быть рекомендована для ихъ консервированія, какъ это было предложено нѣкоторыми изслѣдователями.

4) Хлористый натрій, азотнатриевая и азоткалиевая соль могутъ считаться хорошими консервирующими средствами для жировъ, такъ какъ они довольно замѣтно задерживаютъ скорость прогорканія.

5) Измѣненія жировъ при прогорканіи заключаются въ увеличеніи общаго числа кислотъ, свободныхъ жирныхъ кислотъ и летучихъ жирныхъ кислотъ и въ уменьшеніи содержания непредѣльныхъ соединений.

6) Жиры, поставленные при условіи доступа воздуха, освобожденнаго отъ влаги и углекислоты, прогораютъ меньше сравнительно съ жирами, поставленными при доступѣ обыкновеннаго воздуха.

Заканчивая свою настоящую работу, считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить свою искреннюю благодарность многуважаемому Профессору Станиславу Александровичу Пржибытку, какъ за предложенную тему, такъ и за совѣты и указанія, которыми я пользовался при исполненіи своей работы.

Не могу не выразить своей благодарности лаборанту Петербургской городской лабораторіи П. И. Левину за его совѣты и помощь, которые я имѣлъ отъ него при производствѣ настоящихъ опытовъ.

Списокъ литературныхъ источниковъ, которыми я пользовался.

- Fremy. Encyclopedie Chimique, v. IV et X Paris 1888.
Л. Лидовъ. Руководство къ химическому изслѣдованію жировъ и восковъ. Харьковъ.
Benedict. Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1892.
1) Chevreul. Recherches sur les corps gras et particulièrement sur leur combinaison avec les alcalis. Ann. d. Chim. et de Phys. 1816—2, 1818—7; 1821—6.
2) Chemisches Central—Blatt. 1898.
3) Journal de Pharm. b. de Chim. (3 sér.) 27. 96.
4) Max Gröger. Ueber das Ranzigwerden der Fette. Zeitschrift für angewandte Chemie 1886 s. 62.
5) Органовъ. Диссерт., стр. 21.
6) Refer. Chem. Centralblatt 1889. I. 603. II, 295 Ueber die Spaltung des Fettes in den Geweben und das Vorkommen der freien Fettsäuren in denselben.
7) V. v. Kleckl. Untersuchungen über das Ranzigwerden und die Säurezahl der Butter. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1895. 635.
8) Duclaux. Annal. de l'Institut Pasteur. 1888.
9) Vierteljahresschrift d. Chem. d. Nahrungs—und Genussmittel 1890. Naturw. Wochenschrift 1890. s. 374. Deutsche Chem.—Zeitz. 1890 s. 331.
10) Zeitschrift f. angew. Chemie. 1890. s. 482
11) Bondzynsky u Kuffl. Zeitschr. f. anal. Chem. 1890. s. I.
12) Zeitschrift für angew. Chemie 1892. 172. Chem. Zeitung 1893. 434. 521.
13) Spaeth. Forschungs—Berichte über Lebensmittel. 1897. s. 197. Beiträge zur Kenntniss des Ranzigwerdens der Fette. Zeitschr. f. anal. Chem. 1896. s. 471. bis 493.
14) Hugo Schmidt. Ueber die Vorgänge beim Ranzigwerden und den Einfluss des Rahmpasteurisirens auf die Haltbarkeit der Butter. Zeitschrift f. Hygiene und Infektionskrankheiten 1898 28 B.
15) Докторъ Никитинъ. Къ вопросу о прогоркаемости маселъ. Диссертация. Петербургъ.
16) Dr. Alfred Mjoen. Zur Actiologie des Ranzigwerdens der Fette. Forschense—Berichte über Lebensmittel. 1897. Heft. 8, s. 195.

17) Untersuchung Landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe 393. König Zeitschr. f. anal. Chem. 1879. 18, 199. 431.

18) Stockmeier. Ueber die Ranzidität der Speisefette. Ber. über d. VIII. Vers. Bayer. Vertveter d. angew. Chem. Berlin. 1889. J. Spinger s. 85.

19) Zur Beurteilung verdohenen Butterfettes. Forschungs-Berichte über Lebensmittel 1895 s. 290—299.

Bericht über die vierzehnte Versammlung der Freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie in Bayreuth an 2 und 3 August 1895.

20) П. И. Левинъ. Коровые масло. Журналъ Русск. Общ. охр. народа. апреля 1895 г.

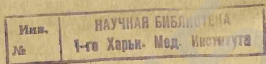
21) Forsch.-Berichte über Lebensmittel 1895, стр. 283.

22) П. Бузвчъ. Окисленіе диаллициклолевой кислоты. Изъ Лаб. проф. Зайцева.

23) Versuche über den Nachweis und die Trennung einzelner ungesättigter Säuren der Fette. Von K Farnsteiner. Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel. 1899 г. Январь, вып. I.

24) Lehrbuch der Allgemeinen Chemie. von Dr Wilh. Ostwald. 1885 г. I. B., 404. 394. 398 s. II B., 154. 164. 169. 175.

25) Проф. Д. Коноваловъ. Протокъ застѣваніа. Р. Ф. Химическаго Общества. 7 Января 1899 г.



ПОЛОЖЕНІЯ.

1) При употребленіи селитры, какъ консервирующаго для пищевыхъ продуктовъ средства, необходимо имѣть въ виду возможность побочнаго дѣйствія на организмъ человѣка.

2) Одно изъ средствъ, примѣненіе котораго при диабетѣ можетъ быть очень полезнымъ, это опій, назначаемый даже въ сравнительно большихъ дозахъ (до 0,5 грам., въ сутки).

3) Тонизирующее леченіе при блуждающей почкѣ можетъ быть рекомендовано, имѣя въ виду благоприятное дѣйствіе на общія нервныя явленія.

4) Каломель въ сравнительно большихъ дозахъ (по 0,3 грам. 3—4 раза въ день) является очень полезнымъ средствомъ при леченіи брюшнаго тифа, особенно въ началѣ болѣзни.

5) Желательно было бы введеніе въ земствахъ стационарной системы подаванія медицинской помощи населенію, а не разъѣздной.

6) Въ Пезенскихъ губерніяхъ необходимо увеличить число сельскихъ врачей и тѣмъ уменьшить величину ихъ участковъ, такъ какъ при существующихъ громаднхъ участкахъ сельскій врачъ не можетъ совершенно исполнить возложенныхъ на него обязанностей и дѣло леченія населенія находится въ рукахъ фельдшеровъ.

Curriculum vitae.

Яковъ Григорьевичъ Якименко изъ потомственныхъ дворянъ, православнаго вѣроисповѣданія родился въ 1858 году. Среднее образованіе получилъ въ Полтавской классической гимназій, отсюда по окончаніи курса въ 1878 г. поступилъ на медицинскій факультетъ ИМПЕРАТОРСКАГО Харьковскаго Университета. По окончаніи университетскаго курса въ 1894 — 1895 уч. году со степенью лекаря и званіемъ уѣзднаго врача поступилъ съ 15 марта 1885 г. на службу земскимъ врачомъ въ Хорольскій уѣздъ Полтавской губ., гдѣ служилъ до 1-го сентября 1896 г., а въ январѣ 1887 г. былъ назначенъ Мозырскимъ Минской губ. городovýmъ врачомъ, гдѣ состоялъ и штатнымъ врачомъ Мозырской прогимназій и отсюда въ октябрѣ 1896 г. былъ переведенъ на службу въ Петербургъ на должность участковаго врача Столичнаго Врачебно-Полицейскаго Комитета, въ каковой должности состоитъ и теперь. Экзамены на степень доктора медицины сдалъ въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи въ 1894, уч. году. Настоящую работу «о вліяніи нейтральныхъ солей на прогоркаемость жировъ» представляетъ въ качествѣ диссертации на степень доктора медицины.

О ПЕЧАТКѢ И.

| | | Напечатано: | Слѣдуетъ читать: |
|----|------|--|--|
| 4 | стр. | Текстолиновыя С ₁₄ Н ₂₄ О ₂ | Терациновыя С ₁₇ Н ₂₆ О ₂ |
| 45 | » | 9 » сверху | 1898 |
| | | | 1896 |