

6/5.2 доп. 6/4.3

№ 96.

150
8.

CURRICULUM VITAE.

Михаилъ Осиповичъ Заліевъ, онъ же Заліянцъ, армяно-григоріанскаго вѣроисповѣданія, родился въ 1862 г. въ г. Елизаветполѣ. По окончаніи курса средняго образованія сначала въ Елизаветпольской прогимназіи и затѣмъ въ Тифлисской 1-й классической гимназіи, поступилъ на медицинскій факультетъ Московскаго университета, въ которомъ окончилъ курсъ въ 1886 году со степенью лекаря и званіемъ уѣзднаго врача. Въ томъ же году поступилъ сверхштатнымъ ординаторомъ въ Тифлисскую Михайловскую больницу. Въ началѣ 1897-го года переѣхалъ въ Баку для частной практики. Весною 1899 года временно поселился, по семейнымъ обстоятельствамъ, въ Кубинскомъ уѣздѣ Бак. губ. Осенью 1890-го года вновь переѣхалъ въ Баку, гдѣ поступилъ сначала сверхштатнымъ, а въ скоромъ времени былъ назначенъ и штатнымъ, на правахъ старшаго, ординаторомъ мѣстной городской Михайловской больницы, завѣдывая женскимъ терапевтическимъ и всѣмъ венерическимъ отдѣленіями. Въ началѣ 1895 года, по собственному желанію, занялъ должность санитарнаго врача въ районѣ заводовъ и рабочаго квартала гор. Баку, а въ срединѣ 1897-го года былъ назначенъ завѣдующимъ вновь открывшейся Бакинскій городской бесплатной амбулаторіей, каковую должность занималъ до переѣзда, осенью 1898-го года, въ Петербургъ, для усовершенствованія въ медицинѣ.

Экзамены на доктора медицины сдалъ въ 1898—99 г.

Настоящую работу, подъ заглавіемъ: «О связи между діазореакціей мочи и раствореніемъ бѣлыхъ кровяныхъ шариковъ при брюшномъ тифѣ», представляетъ въ качествѣ диссертации для полученія степени доктора медицины.

КЪ ВОПРОСУ О СПОСОБАХЪ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДѢЛЕНІЯ СВОБОДНЫХЪ ЖИРНЫХЪ КИСЛОТЪ ВЪ ПРОГОРКЛЫХЪ ЖИРНЫХЪ МАСЛАХЪ.

Изъ фармацевтической лабораторіи профессора С. А. Пржибытеба.

ДИССЕРТАЦІЯ
НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ
Т. В. ПОПОВА.

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

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія «Съверъ», Пантелеймонская ул., д. № 21.

1900.

№ 88
К. В. ВОПРОСЫ
О СПОСОБАХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СВОБОДНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ
№ 10

Докторскую диссертацию лекаря **Тихона Васильевича Попова** под заглавием: «Къ вопросу о способахъ количественнаго опредѣленія свободныхъ жирныхъ кислотъ въ прогорклыхъ жирныхъ маслахъ» печатать разрѣшается, съ тѣмъ, чтобы по отпечатаніи было представлено въ Конференцію ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи 500 экземпляровъ диссертации (125 экземпляровъ диссертации и 300 отдѣльныхъ оттисковъ краткаго резюме (выводовъ)—въ Конференцію и 375 экземпляровъ диссертации—въ академическую бібліотеку).

С.-Петербургъ, Апрѣля 20 дня 1900 года.

Ученый Секретарь, Ординарный профессоръ **А. Діанинъ.**

Уже въ очень раннемъ историческомъ періодѣ было извѣстно добываніе жирныхъ маселъ и употребленіе ихъ для различныхъ цѣлей; такъ въ книгахъ Моисея часто упоминается, о маслѣ и свѣтильникахъ; оливковое масло употреблялось какъ освѣтительный матеріалъ, а свѣтильники представляли ни что иное, какъ подстановку для лампады съ масломъ, о свѣчахъ въ то время еще не имѣли понятія.

По Геродоту Греки были однимъ изъ первыхъ Европейскихъ народовъ, узнавшихъ употребленіе маселъ отъ Египтянъ, отъ нихъ же они научились и способу ихъ добыванія. Во время же Троянской войны масло еще не употреблялось ими для освѣщенія, такъ какъ Гомеръ упоминаетъ о деревянныхъ факелахъ. Грекамъ также было извѣстно то свойство маселъ успокаивать бурныя морскія волненія, о которомъ упоминается въ новѣйшее время; они же часто имъ пользовались при своихъ отважныхъ путешествіяхъ въ открытыхъ судахъ по средиземному морю.

Въ трудахъ Геродота и Гишократа упоминается несомнѣнно о маслѣ, когда они описываютъ о томъ, какъ скифы, сильно сбивая молоко своихъ кобылъ, отдѣляли верхній слой, который, конечно, представлялъ изъ себя ни что иное, какъ масло.

Впервые освѣщеніе химической природы жировъ и маселъ представляетъ опытъ омыленія, который былъ извѣстенъ съ давнихъ поръ.

Такъ Dioscorides, греческій врачъ жившій въ 1-мъ столѣтіи по Р. Х., еще не зналъ о мылѣ, а упоминаетъ только о препаратѣ, получаемомъ при дѣйствіи золы виноградныхъ растений на масло и употребляемомъ имъ при многихъ наружныхъ заболѣваніяхъ. Слово же мыло, при переводѣ древнѣйшихъ памятниковъ, обозначало ни что иное, какъ „щелочной“

растворъ растеній“. Dioscorides сообщаетъ, что окись свинца при нагрѣваніи съ масломъ дѣлается коричневою, печеночнаго цвѣта и даетъ пластырь, который былъ извѣстенъ еще Египтянамъ. Первое исторически достовѣрное свѣдѣніе о мылѣ находится у Плинія въ его 18 книгѣ естественной исторіи; онъ упоминаетъ о немъ, какъ о наружномъ лечебномъ средствѣ смягчительномъ и разсасывающемъ и называетъ его *sevum carpinum cum calce*; ему также была извѣстна растворимость смолъ въ маслахъ, приготовляемыхъ съ лечебной цѣлью,—такъ какъ въ его произведеніяхъ ясно говорится: „*Resina omnis dissolvitur oleo*“. Галенъ уже различаетъ мыла по способу ихъ полученія на германскія и галльскія; первыя болѣе жирныя и мягкія получаютъ изъ золы континентальныхъ растеній, слѣдовательно богатыхъ солями К, а вторыя—изъ золы морскихъ растеній богатыхъ солями Na. Что касается химическаго состава маселъ и мылъ, то въ этомъ отношеніи царила полнѣйшая путаница въ 17 стол. и даже въ 18 стол. держался взглядъ на мыла, какъ на простыя соединенія щелочей и щелочныхъ земель съ маслами и жирами. Не поколебало этихъ неправильныхъ теоретическихъ воззрѣній и открытіе шведскаго химика Scheele въ 1779,—онъ, при кипяченіи оливковаго масла съ окисью свинца или глетомъ, получилъ особое сладкое вещество, растворимое въ водѣ, названное имъ *principium dulce oleorum*. Самъ Scheele не зналъ, какъ важно его открытіе для пониманія образованія мылъ, и отношеніе этой сладкой жидкости, извѣстной подъ названіемъ Шеелевой сласти, къ жирамъ и масламъ осталось для него невыясненнымъ, поэтому-то до своей смерти онъ держался того взгляда, что жиры состоятъ изъ угольной кислоты, воды и флогистона. Только спустя 30 лѣтъ послѣ открытія Шееле, Chevreul въ 1813 году далъ ясныя понятія о структурѣ жировъ и объ образованіи мыловъ, собственно говоря, съ химической стороны какъ жиры, такъ и мыла изучены и разработаны благодаря такимъ именамъ, какъ Шеврель и Бертоле. Точное знаніе химической природы жировъ представляетъ не только теоретическій интересъ, но оно даетъ ключъ для пониманія многихъ явленій въ природѣ и имѣетъ чисто біологическое значеніе. Громадное распространеніе жировъ въ природѣ какъ въ растеніяхъ, такъ и животныхъ, ихъ образованіе, зна-

ченіе для человѣка—вотъ тѣ вопросы, которыми занимались натуралисты. Ботаниками наблюдался тотъ фактъ, что маслянистыя сѣмена передъ своимъ созрѣваніемъ бывають наполнены зернами крахмала, но вмѣстѣ съ созрѣваніемъ послѣдній постепенно исчезаетъ, а одновременно съ этимъ количество жирнаго масла въ нихъ увеличивается. Тѣже явленія, но только въ обратномъ порядкѣ, наблюдаются при проростаніи тѣхъ же сѣмянъ, т. е. появленіе и увеличеніе крахмала и одновременное исчезновеніе жирнаго масла; это наблюдается въ хлорофильныхъ растеніяхъ. Что же касается растеній, не имѣющихъ хлорофилла, а слѣдовательно не могущихъ ассимилировать крахмалъ изъ CO_2 и H_2O при дѣйствіи солнечнаго свѣта, то, по изслѣдованіямъ Naegeli, при проростаніи грибовъ, плѣсней и др., подобно тому, какъ и въ животномъ организмѣ, появленіе жира связано съ отщепленіемъ и распаденіемъ тѣлъ бѣлковой природы. Относительно образованія жира въ животномъ организмѣ существуютъ два взгляда: по теоріи Liebig'a жиръ образуется исключительно изъ углеводовъ, а напротивъ, по Vait'y и др. матеріаломъ для образованія жира являются не углеводы, а циркулирующій въ организмѣ бѣлокъ въ противоположность организованному пластическому бѣлку; этотъ послѣдній взглядъ имѣетъ за собой много данныхъ и принятъ большинствомъ.

Жиры, отлагаясь въ организмѣ на извѣстныхъ мѣстахъ въ формѣ жировой ткани, несутъ отчасти анатомическую функцію, выполняя собой пустыя пространства, располагаясь же повсюду въ видѣ жировой подкладки, они сообщаютъ частямъ тѣла извѣстную мягкость. Обладая очень незначительной теплопроводимостью жировая ткань защищаетъ организмъ отъ излишнихъ потерь путемъ теплоотдачи.

Въ организмѣ жиръ легко окисляется,—сгораетъ до C_2O и H_2O , а благодаря этому вырабатывается и поддерживается тѣла нашего тѣла и дается энергія для мышечной работы. Жиры и масла, вводимые въ организмъ въ качествѣ пищевого матеріала, какъ легко усвояемые, съ одной стороны пополняютъ расходы жировой ткани при процессѣ обмѣна, а съ другой стороны легко окисляясь и входя въ метаморфозы, они тѣмъ самымъ препятствуютъ распаду бѣлковыхъ тѣлъ въ организмѣ даже въ большей степени, чѣмъ это свойственно углеводамъ.

Въ виду такого важнаго значенія жировъ въ процессѣ метаморфоза, естественно, что литература по этому вопросу крайне обширна, излѣдовались физическія и химическія свойства, вліяніе на нихъ различныхъ агентовъ, пищевое достоинство растительныхъ и животныхъ жировъ, состояніе свѣжести и порчи, причины послѣдней, способы сохраненія и проч. Разрѣшеніе этихъ вопросовъ, конечно, не подѣ силу одному лицу, какъ бы ни были обширны его познанія, и вотъ здѣсь-то мы встрѣчаемся съ совмѣстной работой натуралистовъ,—химиковъ, врачей, гигиенистовъ, а громадное примѣненіе жировъ и маселъ въ техникѣ при различныхъ производствахъ составляетъ предметъ изслѣдованія технологій. Но, не смотря на совмѣстную работу многихъ ученыхъ, еще остаются невыясненными нѣкоторые вопросы, касающіеся санитарно-гигиеническаго изслѣдованія жировъ въ смыслѣ установки нормы для правильнаго сужденія о свѣжести и порчѣ жировъ и маселъ, а слѣдовательно пригодности или непригодности въ пищу, вліянія различныхъ агентовъ на прогорканіе жировъ, причины и сущности послѣдней,—вотъ тѣ вопросы, гдѣ приходится встрѣчаться со многими противорѣчивыми взглядами ученыхъ.

Я позволю себѣ вкратцѣ изложить по имѣющимся въ литературѣ даннымъ современное состояніе вопроса о прогорканіи жировъ и маселъ, обращая вниманіе на происходящіе при этомъ физическіе и преимущественно химическіе процессы.

По химическому строенію жиры и масла представляютъ сложные эфиры, т. е. соединенія, образующіяся изъ спиртовъ и кислотъ съ выдѣленіемъ воды и способныя при дѣйствіи воды разлагаться и давать тотъ спиртъ и ту кислоту, изъ которыхъ они произошли.

Доказательство, что жиры и масла представляютъ сложные эфиры глицерина, дано Berthelot. Онъ въ 1853 г. получилъ ихъ синтетически нагрѣваніемъ въ запаянныхъ трубкахъ глицерина и твердыхъ жирныхъ кислотъ (стеариновой и пальмитиновой), чѣмъ и установилъ ихъ химическую формулу.

Глицеринъ представляетъ трехатомный спиртъ и можетъ образовывать съ одноосновными кислотами эфиры неполнаго за-

мѣщенія, т. е. моно и диглицериды, но таковыя получены искусственно путемъ синтеза, въ природныхъ же маслахъ они еще пока не найдены.

Такимъ образомъ всѣ жиры и масла представляютъ изъ себя эфиры полнаго замѣщенія въ большинствѣ случаевъ кислотъ олеиновой, стеариновой, пальметиновой и др. т. е. триглицериды. Въ составъ ихъ кромѣ глицерина входятъ органическія кислоты слѣдующихъ шести рядовъ: предѣльнаго жирнаго ряда $C_n H_{2n} O_2$, непредѣльнаго акриловаго ряда $C_n H_{2n-2} O_2$ и другихъ болѣе непредѣльныхъ $C_n H_{2n-4} O_2$, $C_n H_{2n-6} O_2$, $C_n H_{2n-8} O_2$. Различіе между твердыми и жидкими жирами зависитъ отъ относительнаго количества твердыхъ и жидкихъ кислотъ, причемъ въ твердыхъ преобладаетъ стеаринъ и пальмитинъ, а въ жидкихъ олеинъ. Жиры и масла химически чистые не имѣютъ рѣзко выраженаго запаха, даютъ нейтральную реакцію, удѣльный вѣсъ ихъ меньше воды, а именно 0,905—0,970 при 15° С. Обыкновенно принимается, что жиры и масла въ водѣ совершенно нерастворимы, но это неточно, они только очень трудно въ ней растворимы. Если какое-либо свѣже-приготовленное чистое масло сильно вбалтывать съ водой продолжительное время, то эфиромъ можно извлечь изъ этой воды масло, правда, въ очень незначительномъ количествѣ. Какъ жирныя масла растворяются незначительно въ водѣ, такъ въ свою очередь масла растворяютъ слѣды воды, которая при незначительномъ подогрѣваніи удаляется; все-таки масла могутъ удерживать до 0,5% воды, не теряя своей прозрачности (Schädler).¹⁾ Въ эфирѣ, хлороформѣ, эфирныхъ маслахъ, бензолѣ, петролейномъ эфирѣ, амиловомъ алкоголѣ, ацетонѣ и др. жиры и масла легко растворимы. Въ алкоголѣ холодномъ 99% почти всѣ масла очень трудно растворимы, въ горячемъ же болѣе или менѣе легко растворимы. Но нѣкоторыя масла, какъ напр. рициновое представляетъ значительныя отклоненія; оно, напротивъ, легко растворяется въ алкоголѣ во всѣхъ пропорціяхъ, но зато почти нерастворимо къ пейтрольному эфирѣ. Отношеніе рициноваго масла къ петролейному эфиру нѣсколько сложнѣе,—петролейный эфиръ растворяетъ его отъ 0,46 до 0,49%, но въ тоже время само рициновое масло можетъ удерживать петролейный эфиръ,—такъ, взявъ въ градуиро-

ванный цилиндръ 10 куб. с. рициноваго масла и 40 куб. с. петролейнаго эфира, послѣ взбалтыванія получается объемъ рициноваго масла равный 15,5 куб. с.

При храненіи на воздухѣ жиры и масла обладаютъ способностью поглощать кислородъ воздуха; одни изъ нихъ, оставаясь жидкими, частью разлагаются, окисляются, прогоркаютъ; другіе же подвергаются болѣе глубокимъ измѣненіямъ,—высыхаютъ, превращаясь въ твердую смолообразную массу. Такія масла, будучи нанесены тонкимъ слоемъ на стеклянную пластинку, высыхаютъ въ такъ называемые лаки, послѣднее измѣненіе представляетъ характерное свойство такъ называемыхъ высыхающихъ маселъ, къ группѣ которыхъ принадлежатъ: льняное, конопляное, орѣховое, подсолнечное и др.

Большая или меньшая высыхаемость маселъ, по изслѣдованіямъ Назувъ и Вацегъ, стоитъ въ прямой зависимости отъ состава. Чѣмъ меньше входитъ въ составъ маселъ предѣльныхъ кислотъ и олеиновой кислоты и чѣмъ больше льняной, линолеиновой и изолинолеиновой, относящихся къ разряду непредѣльныхъ, тѣмъ скорѣе таковыя масла высыхаютъ.

Самый же процессъ высыханія маселъ съ химической стороны мало разработанъ, твердо только установлено, что онъ находится въ прямой связи съ поглощеніемъ кислорода при выдѣленіи большого количества CO_2 , причемъ замѣчена прибыль въ вѣсѣ, уменьшеніе J -чиселъ и увеличеніе количества окислитель. Прямой солнечный свѣтъ способствуетъ поглощенію кислорода, иногда же при подходящихъ условіяхъ оно идетъ настолько энергично, что можетъ привести къ самовоспламененію масла; въ темнотѣ поглощеніе кислорода идетъ значительно медленнѣе.

Kissling²⁾ опредѣлялъ прибыль вѣса во многихъ маслахъ такимъ образомъ: 10,0 испытуемаго масла наносилъ тонкимъ слоемъ на стеклянную пластинку въ 35 кв. см. и оставлялъ стоять на 10 дней при средней t и дѣйствіи солнца, причемъ наблюдалъ, что нѣкоторыя масла, какъ напр. оливковое, миндальное совсѣмъ не прибывали въ вѣсѣ, льняное же и въ особенности вареное дали прибыль, вѣса первое 1,13%, а второе 3,4%. Значительно быстрѣе идетъ поглощеніе O льня-

нымъ масломъ при прибавленіи къ нему мелкоистолченнаго свинца, какъ то показали пр. Livache³⁾. По всей вѣроятности такую же роль передатчиковъ кислорода играютъ тѣ siccativa, которые прибавляютъ къ вареному льняному маслу, какъ-то: перекись марганца, перекись свинца, окись цинка, щавелево-кислый марганецъ и др. но только дѣйствіе ихъ болѣе энергично, чѣмъ свинца.

Прибыль вѣса, въ опытахъ Livach'a съ высыхающими маслами, начинается уже спустя 18 часовъ и достигаетъ своего maximum'a на третій день, при невысыхающихъ же маслахъ прибыль вѣса начинается только черезъ 4—5 дней.

По опытамаъ Ballantyn'a⁴⁾ съ совершенно чистыми маслами оливковымъ, рициновымъ, льнянымъ и др. оказывается, что свѣтъ производитъ измѣненіе болѣе или менѣе замѣтное въ трехъ направленіяхъ: увеличеніи удѣльнаго вѣса, уменьшеніи одного числа и въ увеличеніи количества тепла, которое выдѣляется масломъ при смѣшеніи съ сѣрной кислотой.

Д-ръ Лешъ⁵⁾ опредѣлялъ измѣненіе вѣса въ маслахъ сливочномъ, миндальномъ, подсолнечномъ и свиномъ салтѣ, изъ которыхъ однѣ пробы маселъ подвергались непосредственному дѣйствію солнечныхъ лучей, а другія находились при обыкновенномъ разсѣянномъ свѣтѣ. И въ тѣхъ и другихъ пробахъ наблюдалось увеличеніе вѣса, но при непосредственной инсоляціи оно было больше. Одновременно съ увеличеніемъ вѣса наблюдалось и увеличеніе кислотности, но какихъ-либо пропорціональныхъ отношеній между ними нельзя было установить.

Джонсъ изслѣдовалъ дѣйствіе свѣта на коровье масло и пришелъ къ тому заключенію, что дѣйствіе его всего рѣзче выражается въ увеличеніи кислотности масла, которая возрастаетъ почти въ шесть разъ.

Масла, будутъ-ли они принадлежать къ высыхающимъ или невысыхающимъ, при стояннн на воздухѣ, принимаютъ неприятный запахъ и острый жгучій вкусъ, дѣлаются гуще, окрашиваютъ въ красный цвѣтъ лакмусъ, становятся прогорклыми.

О причинахъ прогорканія жировъ и маселъ имѣется большой рядъ изслѣдованій, которыя, однако, не привели къ безспорнымъ выводамъ. Какъ ни многочисленны работы, на-

савшіяся выясненія этого вопроса, и какъ ни противоположны взгляды авторовъ, но безъ нѣкоторой натяжки все подобнаго рода изслѣдованія о причинахъ прогорканія жировъ и маселъ можно подвести подъ три категоріи. Первая обнимаетъ все тѣ изслѣдованія, которыя ставятъ прогорканіе въ зависимость отъ кислорода, свѣта, влажности и другихъ факторовъ и рассматриваютъ прогорканіе, какъ процессъ окислительный. Ко второй категоріи должны быть отнесены тѣ работы, которыя въ прогорканіи видятъ результатъ дѣятельности ферментовъ на жиры и масла и, наконецъ, третья категорія рассматриваетъ прогорканіе, какъ результатъ жизнедѣятельности бактерий.

Еще въ 1795 г. А. Scherer ⁹⁾ высказалъ, что жиры при долгомъ стояніи, при доступѣ воздуха, присоединяютъ его кислородъ и вмѣстѣ съ тѣмъ принимаютъ острый жгучій вкусъ, становятся прогорклыми.

Liebig, Schädler, Benedikt рассматриваютъ процессъ прогорканія въ связи съ вліяніемъ постороннихъ тѣлъ, преимущественно бѣлковой природы, которыя, дѣйствуя ферментативно, разлагаютъ масла на свободныя кислоты и глицеринъ; при дѣйствіи же кислорода на глицеринъ возникаютъ продукты, обуславливающіе прогорканіе.

Певи держится того же взгляда на роль азотистыхъ веществъ, какъ неорганизованныхъ ферментовъ, присутствіе ихъ въ свѣжемъ сливочномъ или сметанномъ маслѣ способствуетъ прогорканію, съ удаленіемъ же ихъ, какъ это имѣетъ мѣсто при топленіи масла, прогорканіе значительно задерживается.

Berthelot, установившій химическую природу жировъ и маселъ, высказываетъ взглядъ, который защищаетъ Корр., а въ послѣднее время Veilstein, что при дѣйствіи влажности жиры распадаются на жирныя кислоты и глицеринъ такъ же, какъ это происходитъ въ его опытахъ при нагреваніи жировъ съ водой въ запаянныхъ трубкахъ; окисленіе же атмосфернымъ кислородомъ можно рассматривать, какъ сопутствующее явленіе. Къ такому же представленію на прогорканіе жировъ, какъ на разложеніе ихъ водой, подобно сложнымъ эфирамъ, на свободныя жирныя кислоты и глицеринъ приходитъ Groeger; продукты же распада при дѣйствіи кислорода воздуха подвергаются окисленію, которое распространяется не только на жир-

ныя кислоты, но и на глицеринъ. Edcherich, Muller, Lüdy, R. Wirschow, A. Gottschtein и др. смотрятъ на прогорканіе почти исключительно, какъ на результатъ дѣйствія бактерий. Klecki смотритъ на роль бактерий при прогорканіи нѣсколько иначе, на основаніи опытовъ онъ заключаетъ, что кислотность есть слѣдствіе дѣятельности бактерий, а прогорканіе, какъ процессъ болѣе сложный, есть совокупный продуктъ дѣйствія многихъ факторовъ: воздуха, свѣта, температуры, микроорганизмовъ и проч.

Наоборотъ, Duclaux и въ особенности Ritsert изъ своихъ опытовъ дѣлаютъ заключеніе, что микроорганизмы при прогорканіи не играютъ никакой роли, а что происходящія при этомъ измѣненія обуславливаются исключительно кислородомъ воздуха, который медленно дѣйствуетъ въ темнотѣ, быстрѣе въ разсѣянномъ дневномъ свѣтѣ и очень быстро при солнечномъ свѣтѣ. Это дѣйствіе кислорода на масло выражается тѣмъ сильнѣе, чѣмъ большую оно занимаетъ поверхность, но только при непосредственной инсоляціи, такъ какъ по опытамъ Ritsert'a при исключеніи одного изъ этихъ факторовъ, т. е. свѣта или воздуха прогорканіе не наступаетъ.

Влажность не составляетъ необходимаго условія для прогорканія, подъ вліяніемъ угольной кислоты масла не прогоркаютъ, а приобретаютъ соленый вкусъ. Дѣйствіе ферментовъ на прогорканіе также не можетъ быть принято, такъ какъ стерилизованное нагреваніемъ до 140° С. масло въ закупоренномъ сосудѣ при дѣйствіи воздуха и свѣта становится прогорклымъ.

Однако Ritsert признаетъ, что аэробныя и анаэробныя бактерии могутъ жить, если не на свѣжемъ, то на прогоркломъ жирѣ, но съ возрастаніемъ кислотности жира жизнедѣятельность ихъ прекращается. Вообще же, какъ это правильно заключаетъ Duclaux, жиры и масла въ силу своей нерастворимости въ водѣ не представляютъ удобной питательной среды для протоплазмы живыхъ клѣтокъ. Это отчасти подтверждается и тѣмъ, что въ сырахъ, гдѣ безъ сомнѣнія микроорганизмы находятся и могутъ жить, жирное вещество не поддается ихъ дѣйствію. Fahrion, отрицая участіе микроорганизмовъ при прогорканіи, главной причиной послѣдняго считаетъ кислородъ воздуха въ связи съ полимеризаціей жирныхъ ки-

слотъ. Spaeth ²⁾, подтверждая наблюденія Duclaux и Ritsert'a указываетъ, что жиры, лишенные воды, скорѣе и легче подвергаются прогорканію, чѣмъ жиры не вполне освобожденные отъ влажности. А. Моуен и А. Скала смотрятъ на прогорканіе маселъ, какъ на результатъ дѣйствія кислорода воздуха и свѣта.

Нельзя не обратить вниманія на то обстоятельство, что многими новѣйшими работами подтверждается старый взглядъ на прогорканіе жировъ, какъ на процессъ окислительный, т. е. чисто-химическій, который и долженъ быть принятъ, какъ болѣе вѣрный и вполне отвѣчающій современному уровню знаній по данному вопросу.

Что же касается процессовъ, происходящихъ при прогорканіи и продуктовъ разложенія, то взгляды на это въ литературѣ еще болѣе различны, чѣмъ относительно причинъ прогорканія. Несмотря на многочисленныя работы въ этомъ направленіи, еще не выработался опредѣленный и вѣрный взглядъ на процессы, происходящіе при прогорканіи маселъ, что, однако, не можетъ представлять удивленія въ такой трудной для изслѣдованія области жировъ.

Spaeth при своихъ первыхъ опытахъ съ прогорклымъ свинымъ саломъ поставилъ цѣлью изучить связь между увеличеніемъ свободныхъ жирныхъ кислотъ и его способностью присоединять іодъ. На основаніи своихъ опытовъ онъ пришелъ къ такому заключенію, что прибавъ свободныхъ жирныхъ кислотъ, т. е. увеличивающееся окисленіе или прогорканіе сала идетъ параллельно съ уменьшеніемъ способности присоединять іодъ. Тѣ же взгляды, по которымъ въ старыхъ жирахъ съ большимъ содержаніемъ свободныхъ кислотъ, должно наступать повышеніе іоднаго числа, основываются или на невѣрно поставленныхъ опытахъ или на ложномъ представленіи окислительнаго процесса и цѣли опредѣленія іоднаго числа.

Duclaux разсматриваетъ процессы, происходящіе при прогорканіи, такимъ образомъ, что прежде всего подвергаются распаденію глицериды летучихъ кислотъ, а потомъ уже не летучихъ и что продукты распаденія могутъ окисляться до оксимолеиновой, муравьиной и угольной кислоты. Совершенною противоположною взглядамъ Duclaux представляють воззрѣнія Bondzynski и Ruffi — они объясняютъ прогорканіе главнымъ образомъ образованіемъ свободныхъ нераствори-

мыхъ въ водѣ жирныхъ кислотъ, летучія же кислоты образуются только при далеко зашедшемъ процессѣ разложенія. Эти наблюденія вполне подтвердилъ Thum своими опытами надъ пальмовымъ масломъ. Ritsert объясняетъ прогорканіе тѣмъ, что освободившіяся жирныя кислоты подъ вліяніемъ свѣта окисляются кислородомъ воздуха въ оксикислоты, которыя сообщаютъ маслу прогорклый запахъ и вкусъ. По Groeger'у же образующіяся при прогорканіи жирныя кислоты распадаются на кислоты съ меньшимъ количествомъ атомовъ С и большимъ О. Онѣ частью принадлежатъ къ жирному ряду, а частью къ ряду цавелевой кислоты, къ послѣднему-то и относится найденная имъ при прогорканіи азелаиновая кислота, которая также можетъ быть получена при дѣйствіи азотной кислоты на жирныя кислоты.

Fahrig, занимавшійся изслѣдованіемъ продуктовъ, образующихся при окисленіи жидкихъ жировъ и маселъ, пришелъ къ тому заключенію, что наблюдаемыя измѣненія физическихъ и химическихъ свойствъ прогорклыхъ маселъ обуславливаются не только окисленіемъ, но и другими причинами, а именно полимеризаціей, которой особенно легко подвергаются масла съ высокими іодными числами. Непредѣльныя жирныя кислоты, какъ ненасыщенные, вслѣдствіе двойной связи болѣе другихъ склонны вступать въ реакцію съ другими тѣлами, а слѣдовательно и сами съ собой, кромѣ того ненасыщенные кислоты съ одной двойной связью могутъ и не дать прочныхъ соединений. Болѣе же непредѣльныя кислоты, т. е. имѣющія нѣсколько двойныхъ связей, по его мнѣнію, распадаются такъ, что одна изъ нихъ остается нетронутой, а на мѣстѣ, соотвѣтственно другимъ связямъ, присоединяется по одному атому О и одновременно съ этимъ идетъ дальнѣйшее принятіе кислорода съ образованіемъ гидроксильныхъ группъ, такимъ образомъ образуются оксикислоты. Полимеризаціей непредѣльныхъ кислотъ вполне объясняется тотъ твердо установленный и подтвержденный Spaeth'омъ фактъ уменьшенія іодныхъ чиселъ въ прогорклыхъ маслахъ въ сравненіи съ свѣжими. Между прочимъ нѣкоторыми авторами было сдѣлано предположеніе, что при процессѣ прогорканія маселъ прежде всего подвергаются измѣненію глицериды олеиновой и др. непредѣльныхъ кислотъ и что послѣднія претерпѣваютъ дальнѣй-

шія измѣненія въ смыслѣ образованія летучихъ кислотъ, муравьиной, уксусной и масляной, которыя съ точностью могутъ быть доказаны.

Но однако опыты Spaeth'a надъ свинымъ саломъ въ различныхъ стадіяхъ его прогорканія твердо установили тотъ фактъ, что въ образованіи свободныхъ жирныхъ кислотъ принимаютъ одинаковое участіе всѣ глицериды какъ предѣльныхъ, — пальминитиновой, стеариновой, такъ и непредѣльныхъ олеиновой и др. кислотъ; это вполнѣ совпадаетъ съ наблюденіями Thum'a надъ пальмовымъ масломъ.

Относительно глицерина, остается ли онъ неизмѣннымъ, свободнымъ, или же, подобно кислотамъ, также подвергается измѣненію, взгляды авторовъ различны. Spaeth изслѣдовалъ при своихъ опытахъ также и на глицеринъ, но не могъ его найти. Stroeger получилъ такіе же отрицательные результаты на глицеринъ, что и Spaeth, а потому они оба дѣлаютъ заключеніе что окислительный процессъ распространяется какъ на жирныя кислоты, такъ и на глицеринъ.

Напротивъ, Gannter изслѣдовалъ сало съ большимъ количествомъ жирныхъ кислотъ и нашелъ глицеринъ въ двухъ видахъ въ свободномъ состояніи и въ формѣ кислаго глицеринового эфира.

A. Schmid *) на основаніи присутствія глицерина и степени его измѣненія различаетъ „кислые“ жиры, „прогорклые“ и жиры „кислые и прогорклые“. Если содержаніе свободныхъ кислотъ крайне велико, а свободный глицеринъ остается неизмѣннымъ, то жиръ или масло, по Schmid'у, будетъ кислымъ, жиръ — прогорклый, если содержаніе свободныхъ жирныхъ кислотъ не велико, а глицеринъ частью или весь окисляется до алдегидовъ и кетонв. Жиръ прогорклый и кислый, если вмѣстѣ съ большимъ содержаніемъ свободныхъ жирныхъ кислотъ находятся продукты окисленія глицерина. Schmid предлагаетъ способъ опредѣленія продуктовъ окисленія глицерина и надѣется примѣнить его для опредѣленія степени прогорклости масла. Какъ реактивъ онъ предлагаетъ свѣжеприготовленный 1% растворъ солянокислаго метафенилендіамина, который съ свѣжими маслами даетъ слегка желтоватое окрашиваніе, а съ прогорклыми рѣзко желтое съ переходомъ въ коричневый оттѣнокъ. Bianchi *) также признаетъ окисленіе

глицерина въ прогорклыхъ маслахъ въ алдегиды и кетоны; какъ реактивъ онъ предлагаетъ растворъ фуксина-сѣрной кислоты (реактивъ Schiff'a). Marx ¹⁰⁾ объясняетъ прогорклый вкусъ масла образованіемъ алдегида, подобныхъ тѣлъ.

C. Anthor ¹¹⁾, исходя изъ того, что прогорклое масло издаетъ довольно сильный запахъ бутиловаго эфира, опредѣлялъ въ прогорклыхъ сливочныхъ маслахъ присутствіе этого эфира, а также прибылъ свободныхъ кислотъ и въ особенности летучихъ. На основаніи своихъ опытовъ онъ пришелъ къ тому заключенію, что прогорклое масло вмѣстѣ съ свободными летучими кислотами содержитъ также и эфиры, преимущественно этиловый эфиръ масляной кислоты. Присутствіе послѣдняго и обуславливаетъ главнымъ образомъ интенсивно развитый букетъ прогорклаго коровьяго масла, который дѣлаетъ его негоднымъ къ употребленію, хотя вкусъ его еще нормаленъ и общее содержаніе свободныхъ кислотъ не достигаетъ 8°. Причина образованія „этихъ пахучихъ продуктовъ въ сливочномъ маслѣ, по C. Anthor'у, безъ сомнѣнія микроорганизмы, которые образуютъ изъ молочнаго сахара алкоголь, а послѣдній, вступая въ соединеніе съ свободными вслѣдствіе расщепленія глицеридовъ кислотами, образуетъ эфиръ.

Но если микроорганизмы своей жизнедѣятельностью обуславливаютъ тѣ характерныя для прогорканія измѣненія въ маслахъ, то, конечно, интересно было выяснитъ вліяніе пастеризаціи и можно ли примѣнять пастеризованіе для сохраненія отъ порчи маселъ. Изслѣдованію этихъ вопросовъ посвящены многія работы, изъ нихъ я упомяну д-ра Никитина ¹²⁾. Н. Schindt'a ¹⁴⁾ и Якименко ¹³⁾.

Никитинъ ¹²⁾ изслѣдовалъ свиное сало, сливочное и подсолнечное масла при различныхъ условіяхъ, — стерилизованное и нестерилизованное, съ прибавленіемъ $\frac{1}{10}$ % борной кислоты или 4% поваренной соли, въ темнотѣ и на солнцѣ, пришелъ къ слѣдующему заключенію: всѣ стерилизованные пробы послѣ нѣкотораго времени имѣли горькій вкусъ и рѣзкій запахъ, однимъ словомъ, характерныя признаки для прогорканія въ нихъ выступали рѣзче, чѣмъ въ нестерилизованныхъ; послѣднія пробы менѣе всего измѣнялись, сохраняясь въ темнотѣ и съ прибавленіемъ поваренной соли. Д-ръ Яки-

менко ¹³⁾ въ своихъ выводахъ прямо говоритъ, что въ виду доказаннаго вліянія высокой t на степень измѣненія маселъ, стерилизація не можетъ быть предлагаема для ихъ консервированія.

Н. Schmidt ¹⁴⁾ производилъ опыты съ 6-ю пробами маселъ, полученными какъ изъ пастеризованныхъ ($70-75^{\circ} \text{C}$. $90-95^{\circ} \text{C}$), такъ и обыкновенныхъ сливокъ при различныхъ условіяхъ сохраненія, какъ-то: въ разсѣянномъ дневномъ, въ прямомъ солнечномъ свѣтѣ и въ темнотѣ, при обыкновенной t , въ термостатѣ при 23°C и въ ледникѣ, какъ при доступѣ воздуха, такъ и безъ доступа, причемъ къ одной половинѣ пробъ было прибавлено $2\% \text{NaCl}$. Каждая проба изслѣдовалась черезъ нѣкоторое время на запахъ, вкусъ, кислотность и содержаніе бактерій. Результаты получились слѣдующіе: въ несоленомъ маслѣ число бактерій быстро возрастало въ первые дни, спустя $20-40$ д. достигало максимума, а потомъ быстро уменьшалось; кислотное число вначалѣ также быстро возрастало, позднѣе же, какъ только оно достигало известной величины, число зародышей начинало убывать, а кислотное число продолжало медленно увеличиваться.

Пробы съ прибавленіемъ соли представляютъ аналогичныя кривыя, но число зародышей и кислотъ въ нихъ было ниже. Разница между стерилизованными и нестерилизованными пробами заключалась въ томъ, что максимумъ содержанія зародышей при первыхъ пробахъ наступаетъ раньше, а паденіе совершается болѣе медленно. Большое вліяніе оказываетъ способъ сохраненія. При комнатной температурѣ и доступѣ воздуха въ темнотѣ содержаніе зародышей и кислотное число были меньше, нежели при свѣтѣ, въ ледникѣ еще меньше, чѣмъ въ термостатѣ. Въ прямомъ же солнечномъ свѣтѣ при доступѣ воздуха въ изслѣдуемыхъ пробахъ наблюдалось значительное уменьшеніе числа зародышей, а спустя 73 дня масло было стерильно, кислотное же число продолжало увеличиваться медленно, но равномерно; такое дальнѣйшее образованіе кислотъ объясняется чисто химическими процессами. Что кислотность и прогорклость маселъ не всегда совпадаютъ другъ съ другомъ, то Н. Schmidt только могъ подтвердить наблюденія другихъ авторовъ. Масло, выставленное прямо на солнечный свѣтъ, имѣло сильный прогорклый вкусъ и запахъ при очень

низкомъ кислотномъ числѣ и наоборотъ. Лучшее всего сохраняется масло изъ стерилизованныхъ сливокъ съ прибавленіемъ соли на холоду, — такое масло на 15 -й день было нормально, на 30 -й день оно было слегка прогоркло и даже на 70 -й день оно было еще съѣдобно.

Не смотря на противорѣчивые взгляды на самую сущность процесса прогорканія и получающіеся при этомъ продукты, большинство изслѣдователей склоняется къ тому, что въ прогорклыхъ жирахъ значительно увеличивается содержаніе свободныхъ нелетучихъ жирныхъ кислотъ, но вмѣстѣ идетъ образованіе незначительнаго количества летучихъ кислотъ. При опредѣленіи доброкачественности масла въ общепринятомъ руководствѣ руководствоваться известнымъ ощущеніемъ запаха и вкуса. Правда, прогорклость и известное увеличеніе кислотности масла болѣею частью идутъ параллельно, но этого нельзя принимать за общее правило безъ исключенія. Такъ Ballantyn наблюдалъ, что масла иногда уже прогоркли прежде, чѣмъ содержаніе свободныхъ кислотъ увеличивалось и, наоборотъ, при болѣе высокой кислотности масла не имѣли прогорклаго запаха и вкуса. Heyerdahl показалъ, что тресковый жиръ не даетъ прогорклаго вкуса, если даже прибавить къ нему до 2% его свободныхъ жирныхъ кислотъ. Напротивъ, Köttstorfer находитъ, что процессъ прогорканія сопровождается главнымъ образомъ увеличеніемъ содержанія свободныхъ жирныхъ кислотъ, и что степень прогорклости вполне отвѣчаетъ содержанію этихъ кислотъ въ маслахъ.

Stockmeier подтвердилъ наблюденіе Köttstorfer'a и нашелъ, что масло съ содержаніемъ кислотности въ $2,256\%$, перечисленной на олеиновую кислоту, производитъ уже отрыжку и изжогу, масло съ $1,4-1,7\%$ кислотности слабо прогоркло.

Масло болѣе, чѣмъ съ 8° кислотности, по Stockmeier'у и Köttstorfer'у слѣдуетъ исключить изъ употребленія, какъ негодный въ пищу продуктъ. Mansfeld считаетъ масло съ 8° кислотности, какъ сильно прогорклое, а уже съ 10° за несъѣдобное.

По заключенію общества Швейцарскихъ химиковъ въ Цюрихѣ масло должно считаться негоднымъ къ употребленію, если

оно имѣетъ прогорклый вкусъ и запахъ и содержитъ болѣе 10^о кислотности. Однако Halenke, а также Schweissingер нашли, что масло даже съ большимъ содержаніемъ кислотности можетъ быть вкуснымъ.

Besana, Sendtner, Левинъ и др. на основаніи опытовъ пришли къ заключенію, что кислотность масла не всегда пропорціональна прогорклости, такъ какъ масло съ низкимъ кислотнымъ числомъ уже можетъ быть на вкусъ сильно прогорклымъ. Поэтому при санитарно-гигіеническихъ изслѣдованіяхъ необходимо руководствоваться не только степенью кислотности, но также вкусомъ и запахомъ, такъ въ изданіяхъ австрійскаго кодекса о пищевыхъ средствахъ опредѣленіе кислотности въ жирахъ считается необходимымъ для опредѣленія прогорклости, но при этомъ упоминается, что вкусъ долженъ дать послѣднее указаніе. Кромѣ того приходится считаться съ совершенно противоположными взглядами. Köni'g, допуская связь между прогорканіемъ и содержаніемъ свободныхъ жирныхъ кислотъ для жировъ животнаго происхожденія, признаетъ за норму извѣстное содержаніе свободныхъ кислотъ въ растительныхъ маслахъ даже въ ихъ свѣжемъ состояніи. Schaedler идетъ еще дальше, онъ признаетъ необходимымъ для хорошаго вкуса съѣдобныхъ маселъ извѣстное не очень значительное содержаніе свободныхъ кислотъ. Лешъ также опредѣлялъ свободныя кислоты въ только что полученномъ свѣжемъ миндальномъ маслѣ, кислотное число его равнялось 3,8. Kauser, Bremer и др. высказали даже такое мнѣніе, что при оцѣнкѣ жировъ, употребляемыхъ въ пищу, вовсе не слѣдуетъ обращать вниманія на степень ихъ кислотности, а только на вкусъ и запахъ. Но вѣдь если незначительныя количества свободныхъ жирныхъ кислотъ въ съѣдобныхъ маслахъ улучшаютъ вкусъ и можетъ быть, отчасти даже способствуютъ всасыванію; то никакъ нельзя того же сказать о большихъ количествахъ, которыя, на основаніи наблюденій Stockmeier'a, должны быть признаны далеко не безвредными. Кромѣ того при санитарныхъ изслѣдованіяхъ, запросъ на который все больше и больше возрастаетъ въ виду различныхъ фальсификацій, руководствоваться только вкусомъ и обоняніемъ не желательно, такъ какъ при этомъ нельзя избѣгнуть субъективности, можно же примѣнять это только, какъ вспомогательный ме-

тодь въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ опредѣленіе свободныхъ кислотъ не даетъ достаточно указаній на прогорклость.

Въ большинствѣ случаевъ изслѣдованія надъ прогорклыми маслами сводились къ опредѣленію чиселъ кислотности, омыленія, іодныхъ, летучихъ кислотъ, а также другихъ опредѣлений буттеррефрактометромъ и проч.; изъ сопоставленія полученныхъ данныхъ дѣлались уже заключенія какъ о прогорклости масла, такъ и о химическихъ процессахъ, происходящихъ при этомъ. Работа д-ра Леша носитъ отчасти такой же характеръ, но, желая нѣсколько ближе подойти къ самой сущности процесса прогорканія, Лешъ поставилъ своей задачей опредѣлить характеръ свободныхъ жирныхъ кислотъ, заключающихся въ прогорклыхъ жирахъ. При отдѣленіи ихъ изъ прогорклыхъ маселъ ему пришлось встрѣтиться съ нѣкоторыми затрудненіями. Способовъ для отдѣленія свободныхъ жирныхъ кислотъ хотя и имѣется нѣсколько, но ни въ литературѣ, ни въ специальныхъ руководствахъ по анализу жировъ не приводится ихъ критическая оцѣнка, насколько они примѣнимы къ прогорклымъ масламъ и насколько могутъ дать точные результаты. Съ одной стороны, въ виду пополненія этихъ пробѣловъ въ методикѣ опредѣленія свободныхъ жирныхъ кислотъ, а съ другой, желая выяснить и устранить тѣ затрудненія, которыя встрѣтилъ д-ръ Лешъ при своей работѣ, мнѣ и было предложено профессоромъ С. А. Пржибытекомъ заняться нѣкоторыми способами опредѣленія свободныхъ жирныхъ кислотъ и ихъ примѣненіемъ къ нѣкоторымъ прогорклымъ масламъ.

Перехожу теперь къ описанію самихъ способовъ и производства моихъ опытовъ.

На страницѣ 157 извѣстнаго сочиненія Benedikt'a „Analyse der Fette und Wachsarten“ изложены способы вѣсового опредѣленія свободныхъ жирныхъ кислотъ.

1. Способъ Benedikt'a и Ulcer'a:

Нѣсколько граммъ изслѣдуемаго жира или масла обливаютъ горячимъ алкоголемъ, прибавляютъ нѣсколько капель 1^о раствора фенолфталеина и точно нейтрализуютъ свободныя кислоты разбавленнымъ щелокомъ до наступленія ясной реакціи съ фенолфталеиномъ. Если для этого употребляютъ

щелокъ ($1/10$ норм.), титръ котораго извѣстенъ, то одновременно можно опредѣлить кислотное число. Послѣ этого смѣсь оставляютъ охладиться, разбавляютъ равнымъ объемомъ воды и извлекаютъ петролейнымъ эфиромъ. Слой петролейнаго эфира, промытый по Movawski и Demski водой и отдѣленный, переливаютъ въ сухую колбу, на стѣнкахъ которой собираются капли воды, а потомъ уже переливаютъ въ предварительно взвѣшенную колбу. Петролейный эфиръ отгоняется на водяной банѣ, остатокъ высушивается и взвѣшивается, какъ нейтральный жиръ. Содержаніе кислотъ узнается или изъ разности или же непосредственнымъ взвѣшиваніемъ. Въ послѣднемъ случаѣ переносятъ мыльные водные растворы вмѣстѣ съ промывными водами въ отдѣлительную воронку, прибавляютъ разведенной H_2SO_4 до сильнокислой реакціи, повторно взбалтываютъ съ петролейнымъ эфиромъ, отдѣляютъ его и съ нимъ поступаютъ такъ же, какъ и въ первомъ случаѣ т. е. отгоняютъ, высушиваютъ и взвѣшиваютъ.

2. Способъ Langier и Hager'a.

По способу Logier 10,0 испытуемаго масла тщательно взбалтываютъ съ 50 куб. с. 90% спирта, послѣ взбалтыванія даютъ спирту отстояться, а потомъ его сливаютъ въ предварительно взвѣшенную колбу; повторяютъ такую обработку 3—4 раза. Затѣмъ спиртъ отгоняютъ на водяной банѣ, колбу взвѣшиваютъ и изъ разности опредѣляютъ вѣсовое количество жирныхъ кислотъ, отвѣчающихъ взятой навѣскѣ.

Другой приемъ, болѣе точный, основанъ на нерастворимости мыла въ эфирѣ и на способности свободныхъ кислотъ обмыливаться углекислымъ натромъ въ противоположность глицеридамъ. 5,0 соды смѣшиваютъ въ чашкѣ съ 10,0 масла, 5,0 воды и нагреваютъ смѣсь на водяной банѣ, помѣшивая стеклянной палочкой, въ теченіи часа. Затѣмъ въ чашку прибавляютъ грубо истолченной пемзы, высушиваютъ на водяной банѣ, измельчаютъ, эту смѣсь обрабатываютъ или прямо эфиромъ, не содержащимъ спирта, или же въ какомъ-либо экстракторѣ (Soxhlet). По удаленіи эфира, получается въ остаткѣ нейтральный жиръ, его взвѣшиваютъ, а изъ разности опредѣляютъ вѣсь жирныхъ кислотъ. Но такъ какъ въ маслѣ, особенно

не очищенномъ, содержится 2% а то и болѣе слизистыхъ, крахмальныхъ и другихъ экстрактивныхъ веществъ, нерастворимыхъ въ эфирѣ и принимаемыхъ въ этомъ случаѣ за жирныя кислоты, то при болѣе точныхъ изслѣдованіяхъ поступаютъ такимъ образомъ. Обработанная смѣсь эфиромъ извлекается еще спиртомъ, растворяющимъ мыло, отфильтровываютъ, фильтратъ выпариваютъ до суха и тѣмъ удаляютъ спиртъ, мыла разлагаютъ разведенной H_2SO_4 , выдѣляются свободныя жирныя кислоты, сплавляются съ отвѣпленнымъ количествомъ парафина и взвѣшиваются. Изъ разности вѣсовъ опредѣляется количество постороннихъ примѣсей.

3. Способъ Sear'a.

Растворяютъ на холоду 5,0 изслѣдуемаго масла въ 100—150 куб. с. сѣроуглерода, прибавляютъ 2,5 порошка окиси цинка, хорошо закупориваютъ и оставляютъ стоять 3—4 часа, извѣдка взбалтывая. Потомъ фильтруютъ въ тарированную колбу, промываютъ сѣроуглеродомъ, фильтратъ выпариваютъ на водяной банѣ при возможно низкой t , высушиваютъ и взвѣшиваютъ. Остатокъ, состоящій изъ нейтральнаго жира и олеиновокислаго цинка, омыляется спиртовымъ растворомъ К—щелока, мыло разлагается кислотой, водный слой отдѣляется отъ жирныхъ кислотъ и цинкъ вмѣстѣ съ углекислымъ калиемъ осѣдаетъ. Собираютъ углекислую соль окиси цинка, взвѣшиваютъ ее, какъ окись цинка, и уже перечисляютъ на отвѣчающее ей количество олеиновокислой окиси цинка. Если послѣднюю отнимаютъ отъ общаго вѣса нейтральнаго жира и олеиновокислаго цинка, то получаютъ вѣсь перваго (т. е. нейтральнаго жира). Складываютъ вѣсь нейтральнаго жира и олеиновой кислоты и сумму отнимаютъ отъ вѣса взятаго для опыта масла, то получаютъ количество свободныхъ твердыхъ жирныхъ кислотъ.

Лепшъ при отдѣленіи свободныхъ жирныхъ кислотъ пользовался способомъ Benedikt'a и Ueeger'a, но съ нѣкоторыми отъ него отступленіями.

Производство опыта было таково: къ 30,0 испытуемаго масла прибавляется 100 куб. с. 95% спирта для растворенія свободныхъ жирныхъ кислотъ и нѣсколько капель раствора

фенолфталеина и титруется спиртовымъ растворомъ йодкаго кали до наступленія ясного, не исчезающаго при взбалтываніи, окрашиванія. По охлажденіи смѣси, Лешъ переносилъ ее въ отдѣлительную воронку, разбавлялъ 300 куб. с. воды и 100 куб. с. петролейнаго эфира, перегнаннаго при 40—45° С, взбалтывалъ и оставлялъ для отстаиванія на нѣсколько сутокъ. Послѣ этого ясно различались три слоя: верхній, самый меньшій по объему, слой петролейнаго эфира, болѣе или менѣе прозрачный, слабо желтоватаго цвѣта, содержащій въ растворѣ нейтральный жиръ; средний слой, по объему больше перваго, совершенно непрозрачный, напоминающій густыя сливки; нижній занималъ болѣе объемъ, мутноватый, розоватаго цвѣта, содержитъ въ растворѣ мыла протитрованныхъ въ началѣ опыта свободныхъ жирныхъ кислотъ. Нижній слой, т. е. мыльный растворъ удался въ другую отдѣлительную воронку, куда вновь прибавлялось около 50 куб. с. петролейнаго эфира, взбалтывалось и оставлялось на сутки, такъ повторялось до 2-хъ или 3-хъ разъ. Сбравъ всѣ слои петролейнаго эфира вмѣстѣ съ первымъ, содержащимъ еще и второй слой, напоминающій по виду густыя сливки, Лешъ вновь прибавлялъ около 300 куб. с. воды, взбалтывалъ и давалъ отстаиваться, причемъ такъ же, какъ и въ первый разъ, получалъ тѣ же три слоя, только въ нѣсколько другихъ объемныхъ отношеніяхъ, именно средний слой былъ значительно тоньше. Нижній слой, представляющій растворъ мыловъ, отдѣлялся и вновь обрабатывался петролейнымъ эфиромъ. Но не смотря на такое повторное извлечение петролейнымъ эфиромъ, раздѣлить всю смѣсь на два только слоя, т. е. на эфирный, содержащій нейтральный жиръ и на растворъ мыловъ, Лешу не удалось; этому не помогало и повторное промываніе слоя петролейнаго эфира большими количествами дистиллированной воды даже до десяти разъ. Петролейный эфиръ отгонялся на водяной банѣ и получался нейтральный жиръ. Водный же растворъ мыловъ разбавлялся разведенной сѣрной кислотой, мыла разлагались и на веру собирались свободныя жирныя кислоты.

Послѣднія сначала отмывались водой отъ сѣрной кислоты, а потомъ удалялись приставшія къ нимъ капельки воды фильтровальной бумагой, раствореніемъ въ эфирѣ съ послѣдующимъ раздѣленіемъ въ воронкѣ, а въ особенности переливаніемъ

кислотъ изъ одной чашки въ другую, хотя это и было связано съ нѣкоторой потерей самого вещества. На основаніи вышеизложеннаго, т. е. невозможности полного раздѣленія слоевъ, не смотря на повторную обработку петролейнымъ эфиромъ и водой, а также значительныхъ вѣсовыхъ потерь при всѣхъ манипуляціяхъ и измѣненій самаго масла вследствие продолжительности времени, необходимаго для производства опыта,—нельзя не придти къ заключенію, что способъ Benedikt'a и Ulser'a даже и въ томъ видѣ, какъ его примѣнялъ Лешъ, не можетъ быть употребляемъ для вѣсового опредѣленія свободныхъ жирныхъ кислотъ.

Методъ Logier основанъ на повторномъ извлеченіи 90% спиртомъ свободныхъ жирныхъ кислотъ изъ прогорклыхъ маселъ. Результаты вѣсового опредѣленія по этому способу неточны, такъ какъ спиртъ растворяетъ кромѣ жирныхъ кислотъ часть нейтральнаго жира, а также красящія и другія постороннія вещества, поэтому процентное содержаніе свободныхъ жирныхъ кислотъ будетъ нѣсколько больше истиннаго. Вводя поправку на растворимость нейтральнаго жира въ спиртѣ, можно было бы, конечно, получить близкіе къ истиннѣ результаты. Но есть еще другое обстоятельство, которое также уменьшаетъ точность этого способа и вполне относится къ способамъ Hager'a и Seag'a, это, именно влияніе продолжительнаго нагреванія при различныхъ манипуляціяхъ неизбежныхъ при этихъ способахъ.

Но есть-ли какія—либо основанія для того, чтобы избѣгать нагреванія при производствѣ опытовъ и не вызываетъ-ли продолжительное нагреваніе какихъ—либо измѣненій въ маслахъ? Въ литературѣ находятся многочисленныя указанія на то, что степень измѣненія маселъ стоитъ въ связи съ t окружающаго воздуха; наблюденія Spaetha, Myoen'a, Никитина и Якименко, о которыхъ уже упомянуто выше, вполне подтверждаютъ это. Benedikt указываетъ, что въ случаяхъ опредѣленія кислотъ не титрованіемъ, а вѣсовымъ способомъ, необходимо обращать вниманіе на то, что масла и жирныя кислоты высушиваніемъ не могутъ быть доведены до постояннаго вѣса, какъ это требуется приемами вѣсового анализа.

При этомъ съ одной стороны могутъ улетучиваться растворимыя жирныя кислоты, а съ другой стороны при болѣе

высокой t возможно и образование таковых; вследствие же поглощения кислорода наблюдается увеличение вѣса маселъ. Поэтому высушивание должно быть производимо при невозможной низкой t , не превосходящей $110^{\circ} C$ и только до приблизительно постоянного вѣса, что обыкновенно достигается въ нѣсколько часовъ. Изъ многочисленныхъ наблюдений, имѣющихся въ литературѣ объ измѣненіи вѣса жирныхъ кислотъ, я привожу, какъ наиболѣе характерныя, наблюдения, сдѣланныя Tatlock'омъ:

Продолжительн. нагрѣванія при $90^{\circ} C$.	Жирныя кислоты.			Стеариновая кислота.
	изъ оливковаго м.	изъ хлопчатник.	изъ льняного	
сухія	100,00	100,00	100,00	100,00
24 часа	99,82	99,26	101,25	100,08
48 "	98,92	99,04	101,23	100,06
96 "	98,18	98,12	"	99,72
120 "	"	97,87	100,19	98,22

При болѣе точныхъ анализахъ рекомендуется производить высушивание маселъ и кислотъ въ струѣ индифферентнаго газа, — водорода, углекислоты или свѣтильнаго газа, причемъ, если высушивание ведется не въ струѣ какого-либо изъ этихъ газовъ, наблюдается увеличение вѣса вследствие поглощенія кислорода воздуха.

Изъ представленнаго краткаго обзора методовъ вѣсового опредѣленія свободныхъ жирныхъ кислотъ я прихожу къ слѣдующему заключенію: 1) Способъ Benedikt'a и Ulcer'a не можетъ быть примѣняемъ съ этой цѣлью, какъ это видно изъ опытовъ Леша. 2) Способы Logier'a, Hager'a и Sear'a при своей сложности не могутъ дать точныхъ результатовъ, такъ какъ они не исключаютъ тѣхъ условій, которыя, какъ сейчасъ упомянуто, связаны съ значительными погрѣшностями. Въ виду этого задача моихъ изслѣдованій сводится къ тому, чтобы съ одной стороны путемъ нѣкоторыхъ измѣненій дать такой способъ, который бы не заключалъ въ себѣ условій, отражающихся на точности результатовъ, съ другой же стороны, избѣгая всякихъ усложненій, сдѣлать этотъ способъ примѣнимымъ для санитарно-гигіеническихъ изслѣдованій.

Для рѣшенія поставленной мной задачи я воспользовался однимъ изъ тѣхъ методовъ, который давно извѣстенъ и упо-

ребляется не только въ лабораторіяхъ, но нашелъ себѣ примѣненіе въ заводской практикѣ при отсаливаніи мыловъ. Способъ этотъ состоитъ въ введеніи соли въ сухомъ видѣ. Франкфуртъ.¹⁶⁾ въ своемъ сочиненіи „Методы химическаго изслѣдованія веществъ растительнаго происхожденія“ говоритъ, что бываютъ случаи, когда эфирная вытяжка при взбалтываніи съ водой образуетъ на столько прочную эмульсію, что она застываетъ въ студень, и тогда раздѣленія слоевъ нельзя дожидаться, хотя бы смѣсь оставалась стоять цѣлыми днями. Въ виду этого полезно всегда раньше взбалтыванія эфирной вытяжки съ водой прибавлять нѣсколько $NaCl$, что ускоряетъ раздѣленіе слоевъ. Dragendorf и его школа пользовались также методомъ введенія солей при извлеченіи и отдѣленіи дѣйствующихъ началъ изъ растений, а въ послѣднее время Linde¹⁷⁾ рекомендуетъ его при отдѣленіи и опредѣленіи различныхъ алколоидовъ.

I. Такъ какъ въ большинствѣ вышеприведенныхъ способовъ отдѣленіе свободныхъ жирныхъ кислотъ основывается на переводѣ ихъ въ мыла съ послѣдующей ихъ обработкой, то первые мои опыты были направлены на знакомство съ мылами и нѣкоторыми ихъ физическими свойствами. Я остановился на изслѣдованіи стеариновой и олеиновой кислотъ, какъ чаще другихъ встрѣчающихся въ маслахъ и жирахъ въ видѣ глицеридовъ, приходилось опредѣлять ихъ кислотныя (мыла), іодныя числа, а также и другія физическія свойства, t плавленія, застыванія и пр.

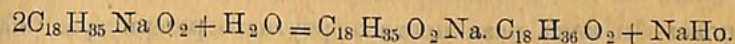
II. Познакомившись съ мылами, я приступилъ къ опытамъ съ миндальнымъ масломъ. Опыты можно раздѣлить на три отдѣла: 1) предварительные опыты съ масломъ, т. е. опредѣленіе кислотнаго и іоднаго чиселъ; 2) опыты по Benedikt'у и Ulcer'у безъ введенія и съ введеніемъ кислотъ стеариновой и олеиновой или вѣрнѣе ихъ мыловъ, 3) опыты съ прибавленіемъ различныхъ нейтральныхъ солей въ сухомъ видѣ или въ видѣ насыщенныхъ растворовъ съ введеніемъ мыловъ стеариновой, олеиновой кислотъ.

III. Примѣненіе выработаннаго метода къ прогорклымъ масламъ: $ol. olivaceum\ com.$, $ol. Sesami$, $Liparin'y$ составляетъ заключительные опыты.

Формулу I авторы даютъ обыкновенной олеиновой кислотѣ, а II—изоолеиновой.

Изоолеиновая кислота образуетъ безцвѣтныя ромбическія таблицы, плавящіяся при 44—45° С., легко растворима въ алкогольѣ и трудно въ эфирѣ. Изоолеиновая кислота, подобно олеиновой, прямо соединяется съ Вг и даетъ двубромостеариновую кислоту, которая при восстановленіи Zn и HCl даетъ снова изоолеиновую кислоту.

Щелочныя соли жирныхъ кислотъ извѣстны подъ именемъ натронныхъ и калийныхъ мылъ, въ обыденной жизни и промышленности больше всего примѣняются патронныя мыла, которыя по способу приготовленія раздѣляются на ядровыя, клеевыя и наливныя. Какъ натронныя, такъ и калийныя мыла растворимы въ водѣ и спиртѣ съ образованіемъ пѣны, но не растворимы въ эфирѣ, бензолѣ и хлороформѣ, причѣмъ мыла олеиновой кислоты значительно легче растворимы въ водѣ, чѣмъ таковыя же мыла стеариновой и пальмитиновой кислотъ. Концентрированныя растворы мыловъ, какъ водные такъ и спиртовые застываютъ и принимаютъ видъ желатины. Щелочныя соли въ чистомъ состояніи кристалличны. Характерно отношеніе мыловъ твердыхъ кислотъ, стеариновой и пальмитиновой, къ водѣ. Въ холодной водѣ онѣ довольно трудно растворимы и даютъ муть вслѣдствіе выпаденія кислой соли жирной кислоты. При нагреваніи съ небольшимъ количествомъ воды мыла легко растворяются, но при охлажденіи даютъ мутную вязкую массу (Seifenleim). При нагреваніи мыловъ съ очень большимъ количествомъ воды образуется мутная, сильно пѣнящаяся жидкость, въ которой одна часть мыловъ остается неизмѣненной, а другая разлагается водою на свободную щелочь и свободную жирную кислоту; послѣдняя обыкновенно суспендируетъ въ видѣ небольшихъ маслянистыхъ капель. И, дѣйствительно, изъ таковыхъ горячихъ растворовъ можно извлечь толуоломъ при взбалтываніи свободныя отъ щелочей жирныя кислоты. При охлажденіи же раствора нейтральная соль (мыло) и свободная жирная кислота соединяются и образуютъ нерастворимое кислое мыло, которое выпадаетъ въ видѣ перламутровоблестящихъ чешуекъ, въ то время какъ щелочь остается свободной.



натрон. соль стеар. к-ты

нераств. кисл. N—соль стеар. к-ты

На этомъ то свойствѣ мыла выдѣляютъ свободную щелочь и основывается его очищающее дѣйствіе, которымъ такъ часто пользуются въ обыденной жизни. Это же разлагающее дѣйствіе воды на мыла и обуславливаетъ ихъ щелочную реакцію въ водномъ растворѣ, поэтому при титрованіи жирныхъ кислотъ нельзя употреблять водные растворы щелочей (Na, K), а обыкновенно съ этой цѣлью употребляютъ или баритовую воду, такъ какъ баріевыя соли жирныхъ кислотъ представляютъ среднюю реакцію, или же титруютъ жирныя кислоты въ спиртовомъ растворѣ спиртовымъ же растворомъ Na или K—щелока и тѣмъ самымъ, конечно, устраняютъ нежелательное дѣйствіе воды. Этотъ послѣдній способъ и употребляется большинствомъ при изслѣдованіяхъ жировъ и маселъ на свободныя жирныя кислоты. Я не буду здѣсь останавливаться на приготовленіи спиртоваго раствора Na—щелока, на его отношеніи къ раствору сѣрной кислоты, на установкѣ титра послѣдней по сѣрнокислому бариту и проч., все это подробно излагается въ каждомъ руководствѣ по объемному анализу.

Для опытовъ мной были взяты: чистая стеариновая кислота, препаратъ Merck'a по 10,0 въ каждой баночкѣ, чистая олеиновая кислота, препаратъ Штоль и Шмита, и обыкновенный свѣчной стеаринъ, который въ продажѣ имѣется въ формѣ шокладныхъ плитокъ, вѣсомъ въ 1 фунтъ. Для опредѣленія температуры плавленія и застыванія кислотъ предложено нѣсколько способовъ, изъ которыхъ нѣкоторые болѣе или менѣе сложны, предложены для этого даже и спеціальныя приборы, какъ напр. аппаратъ Loewe. Послѣдній основанъ на томъ, что электрическій токъ слабого элемента, прерванный слоемъ жира, тотчасъ же, какъ только испытуемое вещество расплавилось, замыкается и приводитъ въ дѣйствіе звонокъ. Опредѣленіе t плавленія и застыванія стеариновой кислоты я производилъ слѣдующимъ образомъ. Приготовивъ нѣсколько тонкихъ стеклянныхъ трубочекъ и оттянувъ одинъ конецъ въ капилляръ, я наполнялъ капиллярную часть стеариновой кислотой, прикрѣплялъ трубочку резиновымъ кольцомъ къ термометру, причѣмъ каждый разъ обращалось вниманіе на то, чтобы капиллярная часть трубки съ стеариновой кислотой при-

ходила бы какъ разъ противъ ртутнаго резервуара. Снаряженный такимъ образомъ термометръ помѣщался въ обыкновенную пробирку съ пробкой, а послѣдняя въ свою очередь вставлялась помощью пробки въ средней величины коническую колбу, куда, наливался глицеринъ; такимъ расположеніемъ прибора достигалось равномерное повышеніе температуры. Колба медленно нагрѣвалась на газовой горѣлкѣ и наблюдалась температура, при которой твердая стеариновая кислота обращалась въ совершенно прозрачную капельку; съ охлажденіемъ прибора наблюдалась температура застыванія.

Довольно небольшого сопоставленія полученныхъ различными авторами температуръ плавленія и застыванія, чтобы убѣдиться, на сколько различны результаты и на сколько еще не точны методы опредѣленія. Benedikt и Schaedler опредѣляютъ точку плавленія совершенно чистой стеариновой кислоты при $69,1^{\circ}$ — $69,2^{\circ}$ С., Зайцевъ—при 71 — $71,5^{\circ}$ С, L. E. de Wisseer ¹⁹⁾ опредѣлялъ точку затвердѣванія очищенный 50-кратнымъ осажденіемъ изъ алкоголя стеариновой кислоты при $69,32^{\circ}$ С., подобнымъ же образомъ полученная пальмитиновая кислота затвердѣвала при $62,53^{\circ}$ С., точки затвердѣванія различныхъ смѣсей этихъ кислотъ представляютъ кривую. Heintz, опредѣляя точки плавленія и застыванія смѣси стеариновой и пальмитиновой кислотъ въ различныхъ % отношеніяхъ, далъ таблицу, по которой изъ найденной t можно опредѣлить процентное отношеніе этихъ кислотъ. Но приблизительно точные результаты получаются только при полномъ отсутствіи олеиновой кислоты.

Точка плавленія стеариновой кислоты Merk'a мной опредѣлена при $64,8^{\circ}$ — $65,3^{\circ}$ С., а застыванія при $62,0^{\circ}$ — $61,5^{\circ}$ С., точка плавленія стеарина— $62,0^{\circ}$ С., а застыванія— 58° С. Температура застыванія олеиновой кислоты опредѣлена при $+ 4,0^{\circ}$ С., а плавленія $+ 14,0^{\circ}$ С.

Уже на основаніи полученныхъ мной температуръ плавленія и застыванія стеариновой кислоты можно заключить, что какъ стеариновая кислота Merk'a, такъ и стеаринъ не представляютъ собою абсолютно чистыхъ препаратовъ, а вѣроятно смѣсь кислотъ стеариновой, пальмитиновой и олеиновой. Для подтвержденія сдѣланнаго мной предположенія я приступилъ къ опредѣленію іоднаго числа.

Опредѣленіе іоднаго числа производилось по способу Hubl'я. Онъ основанъ на томъ, что жирныя кислоты различныхъ рядовъ характеризуются своимъ неодинаковымъ отношеніемъ къ галоидамъ (Cl, Br, J.). Въ то время, какъ кислоты предѣльнаго ряда относятся къ нимъ индифферентно при обыкновенныхъ условіяхъ, кислоты же непредѣльнаго, акрилового ряда, какъ олеиновая, присоединяютъ 2 атома іода а болѣе непредѣльныя, какъ льняная, — четыре атома іода. Эта способность присоединять галоиды относится не только къ кислотамъ, но и къ ихъ глицеридамъ. Изъ всѣхъ галоидовъ болѣе пригоднымъ оказался J, онъ дѣйствуетъ на жиры при обыкновенной t , но только очень слабо, при повышенной t неравномерно. Реакція присоединенія идетъ легко при обыкновенной температурѣ, если алкогольный растворъ дѣйствуетъ въ присутствіи двухлористой ртути съ образованіемъ продуктовъ присоединенія ClJ. Реакція, происходящая при этомъ, состоитъ въ томъ, что сначала образуется хлоръ-іодъ-стеариновая кислота, а послѣдняя уже переходитъ въ дидостеариновую кислоту. J. J. A Wijs ²⁰⁾ считаетъ, что въ Гюблевскомъ растворѣ присоединяющее J тѣло есть іодноватая кислота, и что разложеніе Гюблевскаго раствора при сохраненіи сводится къ окислительному дѣйствию ея на алкоголь.

Прежніе авторы, какъ Cailletet (1857 г.), Allen, Mills вмѣстѣ съ Shodgrass'омъ и Akitz'омъ, а позднѣе Halphen, Braun, Parker, Nehner и др. пользовались для опредѣленія непредѣльныхъ кислотъ бромомъ. Многими работавшими по способу Гюбля неоднократно высказывалось мнѣніе, что Гюблевскій растворъ сравнительно быстро измѣняется, поэтому предлагались и предлагаются нѣкоторыя его измѣненія. Waller наблюдалъ, что постоянство Гюблевскаго раствора зависитъ отъ крѣпости и чистоты спирта, послѣдній по возможности долженъ быть обезвоженъ и предлагаетъ употреблять 95% алкоголь. Зайцевъ рекомендуетъ брать вмѣсто двухлористой ртути дубромистую, будто-бы черезъ это титръ іоднаго раствора становится болѣе постояннымъ. Welmans рекомендуетъ съ этой же цѣлью въ качествѣ растворителя смѣсь уксуснаго эфира или этилового съ равнымъ объемомъ уксусной кислоты. Fahrion предлагаетъ амиловый спиртъ вмѣсто алкоголя и кромѣ того отдѣльно сохранять спиртовые растворы іода и

сулемы, будто бы при этихъ условіяхъ титръ іоднаго раствора измѣняется очень медленно. Schaedler тоже рекомендуетъ отдѣльно сохранять эти растворы и только смѣшивать передъ употребленіемъ за 6—12 часовъ. J. Ehrgrain, исходя изъ того, что въ Гюблевскомъ растворѣ при дѣйствіи J на сулему образуется однохлористый іодъ, предлагаетъ употребленіе послѣдняго раствора (16,25 gr. на 1 L алкоголя), выставляя на видъ нѣкоторыя его преимущества, какъ простоту приготовления, возможность употреблять тотчасъ послѣ приготовления и измѣнять концентрацію раствора и дешевизну. Хотя полученные іодныя числа по Ehrgrain'у вполнѣ согласуются съ тѣми же числами, полученными по способу Hüb'l'a, но растворъ однохлористаго іода такъ же, какъ и Гюблевскій, не отличается постоянствомъ, а потому всѣ преимущества этого раствора не могутъ имѣть особеннаго значенія.

Масла и нѣкоторыя жирныя кислоты трудно растворимы въ алкогольѣ, прибавленіемъ хлороформа въ способѣ Hüb'l'a легко достигается ихъ полная растворимость. Въмѣсто хлороформа Farnsteiner²¹⁾ при своихъ опытахъ съ іодными числами употреблялъ бензолъ, результаты получились вполнѣ согласныя, но бензолъ долженъ быть свободенъ отъ тіофена, такъ какъ послѣдній можетъ самъ присоединять іодъ.

Я не буду излагать самое приготовленіе раствора Гюбля, опредѣленіе іодныхъ чиселъ, а упомяну только о томъ вліяніи извѣстнаго избытка Гюблевскаго раствора на результатъ опредѣленія, что замѣчено многими авторами. Іодныя числа для одного и того же масла будутъ постоянны только тогда, если іодный растворъ находится въ извѣстномъ избыткѣ. По Ulser'у этотъ избытокъ долженъ составлять по меньшей мѣрѣ 50% употребленнаго раствора при его шестичасовомъ дѣйствіи. Fahrion употребляетъ такой же избытокъ іоднаго раствора, но только его процентное отношеніе онъ высчитываетъ не на все количество употребленнаго для опыта іоднаго раствора, а на количество присоединеннаго іода, — вотъ почему процентное отношеніе избытка іода имъ опредѣляется въ 100%, какъ будто-бы вдвое болѣе, чѣмъ это предлагаетъ Ulser; время дѣйствія раствора Fahrion опредѣляетъ не менѣе двухъ часовъ. Holde рекомендуетъ такой же двучасовой періодъ времени, а избытокъ J въ 75%. Какой же періодъ времени не-

обходимъ для полнаго воздѣйствія іоднаго раствора на жиры и масла? Оказывается, что при достаточномъ избыткѣ J, не менѣе 50%, безразлично, приступать-ли къ титрованію спустя два часа, шесть или даже болѣе продолжительное время, іодныя числа получаются почти однѣ и тѣже, въ предѣлахъ точности самого способа. Однако, при недостаточномъ избыткѣ іода, менѣе 50%, наблюдается извѣстное отношеніе между іоднымъ числомъ и продолжительностію дѣйствія раствора, — чѣмъ больше послѣдняя, тѣмъ выше получаются іодныя числа и наоборотъ. Іодныя числа высчитываются такимъ образомъ. Зная титръ раствора сѣрноватисто-натріевой соли, установленный по взогнанному іоду, и разность ея въ кубическихъ см. при титрованіи одного и того количества Гюблевскаго раствора съ масломъ и безъ масла, черезъ умноженіе опредѣляется количество іода, присоединеннаго масломъ, отсюда уже легко высчитать % отношеніе. Такимъ образомъ іодное число по Hüb'l'ю показываетъ въ процентахъ количество J, присоединенное изслѣдуемымъ масломъ или жирной кислотой.

Изслѣдуемые мной стеариновая кислота Merk'a и стеаринъ дали слѣдующія іодныя числа: препаратъ Merk'a — 2.7, 2.8, 2.6J, стеаринъ — 3.5, 3.7, 3.8J.

Самъ Hüb'l далъ нѣкоторыя указанія для примѣненія своего метода. Такъ какъ іодное число является болѣе или менѣе постояннымъ, отчасти даже характернымъ для природы извѣстнаго масла или жира, то по іодному числу можно дѣлать болѣе или менѣе вѣроятныя заключенія о чистотѣ изслѣдуемаго масла и нѣкоторыхъ примѣсяхъ не только качественно, но даже и количественно. Если химическая натура двухъ маселъ, составляющихъ смѣсь, извѣстна или удастся узнать ее путемъ нѣкоторыхъ характерныхъ реакцій, и если глицериды ихъ кислотъ относятся къ различнымъ рядамъ, то на основаніи іодныхъ чиселъ можно съ приблизительной точностію опредѣлить ихъ взаимныя количественныя отношенія другъ къ другу.

Попытаемся теперь примѣнить это къ изслѣдуемой стеариновой кислотѣ и тѣмъ самымъ опредѣлить количество іодоприсоединяющей жирной кислоты. Какъ уже выше не разъ упоминалось стеариновая и пальмитиновая кислоты, какъ предѣльнаго ряда, не присоединяютъ іода, въ данномъ случаѣ іодное число указываетъ на присутствіе олеиновой

кислоты. Но послѣднее предположеніе будетъ только тогда справедливо, когда мы исключимъ въ стеариновой кислотѣ всякое присутствіе олеина, или какого-либо другого глицерида, могущаго присоединять J, а также и какихъ-либо постороннихъ примѣсей, хотя и относящихся индифферентно къ іоду, но могущихъ вліять на точность вычисленія. Въ этомъ направленіи были поставлены опыты, которые изложимъ ниже. Теоретически олеиновой кислотѣ должно отвѣчать іодное число въ 90,07, непосредственное опредѣленіе даетъ большей частью 89,8—90,5. Допуская, что въ стеариновой кислотѣ Merk'a и въ обыкновенномъ стеаринѣ нѣтъ другихъ непредѣльныхъ кислотъ, кромѣ олеиновой, количественное содержаніе послѣдней въ стеаринѣ узнается изъ слѣдующей пропорціи: 100 частей олеиновой кислоты присоединяютъ J. 90,07 часть, то какому количеству олеиновой кислоты будетъ отвѣчать іодное число стеарина 3,7. Если процентное содержаніе олеиновой кислоты обозначить E, а черезъ J—іодное число стеарина, то $E = \frac{100}{90,07} J$,

или по вычисленіи $E = 1,1102 J$, или 4,1, что и будетъ выражать въ % содержаніе олеиновой кислоты въ стеаринѣ. Вычисляя подобнымъ же образомъ для стеариновой кислоты Merk'a, получаемъ 2,99% содержанія въ ней олеиновой кислоты.

Затѣмъ я приступилъ къ опредѣленію іоднаго числа по способу Hübl'я въ олеиновой кислотѣ, причемъ мнѣ пришлось убѣдиться, что извѣстный избытокъ свободнаго іода имѣетъ большое вліяніе на результатъ полученія правильныхъ J—чиселъ. Такъ при избыткѣ іода, не менѣе 50% всего употребленнаго для опыта, получались J—числа близкія къ теоретическимъ, при меньшемъ же избыткѣ J, таковыя числа были значительно ниже; а именно 83,7, 85,6, 84,3. J. Неоднократно опредѣляя іодныя числа въ различное время, мнѣ пришлось также убѣдиться, что іодное число олеиновой кислоты находится въ зависимости отъ способа и времени ея хранения. Такъ изслѣдованная вначалѣ олеиновая кислота давала іодныя числа близкія къ теоретическимъ, 89,7—90,0. J; а спустя шесть мѣсяцевъ іодныя числа той же олеиновой кислоты оказались 78,75 и 77,3 J. Такихъ колебаній, разъ опыты ведутся при однѣхъ и тѣхъ же условіяхъ, нельзя объяснить невѣрностью титра или какими-либо другими неточностями при производ-

ствѣ опыта, а это всецѣло зависитъ отъ измѣненія самой олеиновой кислоты. Подтверженіемъ этого могутъ служить опыты съ олеиновой кислотой, хранившейся въ лабораторіи при Пржибытека съ 1892 г.,—причемъ даже по внѣшнему виду олеиновая кислота представляла значительныя измѣненія, она имѣла красноватый цвѣтъ, запахъ прогорклаго масла и кислую реакцію на лакмусъ. Опредѣленіе іодныхъ чиселъ по способу Hübl'я дало 68,24. 69,21.

Въ литературѣ тоже имѣются указанія на значительныя измѣненія олеиновой кислоты. Такъ Senkowski²²⁾ изслѣдовалъ олеиновую кислоту, сохранявшуюся въ теченіе 19 лѣтъ, по его опредѣленію, въ ней оказалось: 82,1% олеиновой кислоты, 8,3% стеаролактона, 26% оксистеариновой кислоты и 39,07% остатка, неизслѣдованнаго съ точностью. Разсматривая происходящіе при этомъ химическіе процессы, можно представить такимъ образомъ, что олеиновая кислота вначалѣ переходитъ въ лактонъ, а послѣдній съ принятіемъ воды переходитъ въ соответствующія оксикислоты; при дальнѣйшемъ стояніи олеиновая кислота, поглощая O и H₂O, даетъ соединенія болѣе богатые кислородомъ.

Нельзя не обратить здѣсь вниманія на ту аналогію, которую можно провести между измѣненіемъ олеиновой кислоты при долгомъ стояніи и прогорканіемъ маселъ. Такія измѣненія олеиновой кислоты, какъ-то цвѣта, запаха, реакціи, іоднаго числа, разсматриваемыя какъ результатъ только что описанныхъ химическихъ процессовъ, происходящихъ въ ней, наблюдаются точно также и при прогорканіи маселъ; но, конечно, никто не подумаетъ утверждать, что эти измѣненія олеиновой кислоты зависятъ отъ ферментовъ или жизнедѣятельности бактерій. A. Scala²³⁾, изслѣдуя прогорканіе жировъ и маселъ, объясняетъ его химическимъ процессомъ, происходящимъ подъ вліяніемъ O и свѣта въ олеиновой кислотѣ; онъ находилъ въ ней тѣже продукты ея измѣненія, что и въ прогорклыхъ маслахъ.

Какъ іодныя числа являются характерными для непредѣльныхъ кислотъ и ихъ глицеридовъ и указываютъ количество присоединеннаго іода въ процентахъ, такъ и кислотное число, хотя и не столь характерное для кислотъ, указываетъ количество миллиграммъ щелочи, т. е. NaHO, KHO для ней-

травлизиции одного грамма жирной кислоты. Каждая частица одноосновной жирной кислоты требует для своей нейтрализации одну частицу щелочи, и чѣмъ выше атомный вѣсъ жирной кислоты, тѣмъ кислотное число ея ниже, какъ это видно изъ таблицы.

Жирная кислота.	Химич. формула.	Атомный вѣсъ.	NaHO	KHO	100 вѣсовыхъ частей жирныхъ кислотъ требуютъ вѣсовыхъ ч.		Кислотное число.
					NaHO	KOH	
Масляная	$C_4H_8O_2$	88	} 40	} 56	45,45	63,63	636,3
Капроновая	$C_6H_{12}O_2$	116			34,48	48,28	482,80
Каприновая	$C_{10}H_{20}O_2$	172			23,25	32,50	325,0
Льняная	$C_{18}H_{32}O_2$	280			14,30	20,00	200,0
Пальмитинов.	$C_{16}H_{32}O_2$	256			15,62	21,87	218,17
Олеиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	280			14,19	19,86	198,6
Стеариновая	$C_{18}H_{36}O_2$	284			14,08	19,71	197,1

Кислотное число у различныхъ авторовъ выражается различно, но въ большинствѣ позднѣйшихъ работъ кислотное число, или называемое иначе коэффициентъ кислотности, означаетъ количество миллиграммъ ѣдкаго кали, необходимое для нейтрализованія свободныхъ жирныхъ кислотъ въ одномъ граммѣ масла или же по отношенію къ кислотамъ—для нейтрализованія одного грамма взятой жирной кислоты. Выражаютъ иногда содержаніе свободныхъ кислотъ въ жирахъ и маслахъ по олеиновой кислотѣ, и тогда это число обозначаетъ вѣсовой процентъ свободныхъ жирныхъ кислотъ и очень рѣдко выражаютъ кислотность по эквивалентному количеству сѣрнаго ангидрида. Крімъ того содержаніе свободныхъ кислотъ въ маслахъ обозначаютъ еще въ градусахъ кислотности, которые впервые введены въ анализъ жировъ Вurstyn'омъ.

Градусъ кислотности по Вurstyn'у означаетъ количество кубическихъ см. нормальнаго калийнаго щелока необходимыхъ для нейтрализаціи свободныхъ жирныхъ кислотъ въ 100 куб. с. масла, поэтому иначе называется объемнымъ градусомъ кислотности, градусъ кислотности по Köttstorfer'y — количество кубич. см. того же щелока на 100,0 грам. масла,— это вѣсовой градусъ кислотности.

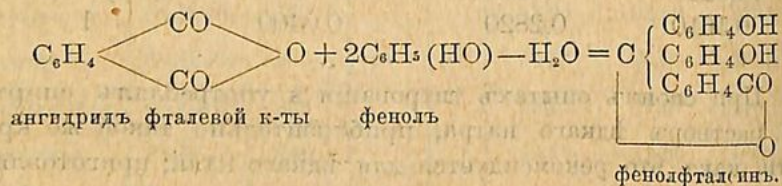
Для удобства вычисленія при переводѣ кислотнаго числа, коэффициента кислотности, къ процентному отношенію олеиновой кислоты или къ градусамъ кислотности, а также и обратно, я привожу нижеслѣдующую таблицу очень удобную для пользованія.

Кислотное число KHO въ десятихъ процента.	Олеиновая кислота въ процентахъ.	Сѣрной ангидридъ въ процентахъ.	Градусъ кислотности по Köttstorfer'y.
1	0,5027	0,0713	1,782
1,9893	1	0,1418	3,546
14,0250	7,0500	1	25,000
0,5610	0,2820	0,0400	1

При своихъ опытахъ титрованія я употреблялъ спиртовый растворъ ѣдкаго натра, приблизительно такой же крѣпости, какъ это рекомендуется для ѣдкаго кали; приготовляемые мной спиртовые растворы ѣдкаго натра были крѣпче децинормальнаго; чтобы перейти отъ кислотнаго числа, выраженнаго въ миллиграммахъ ѣдкаго натра, къ общепринятому обозначенію кислотности въ миллиграммахъ ѣдкаго кали, стоитъ только помножить первое на 1,4 (отношеніе между ихъ атомными вѣсами).

При титрованіи спиртовымъ растворомъ Na-щелока кислотъ стеариновой и олеиновой получаютъ мыла, т. е. ихъ натронныя соли. Натронная соль олеиновой кислоты значительно легче растворима въ водѣ, чѣмъ таже соль стеариновой кислоты, тоже отношеніе наблюдается къ спирту и эфиру, а въ послѣднемъ, въ особенности въ петролейномъ эфирѣ натронное мыло стеариновой кислоты не растворяется. Смотря по тому, что берется для растворенія стеариновой кислоты спиртъ или петролейный эфиръ, мыло послѣ титрованія Na-щелокомъ принимаетъ различный видъ. Въ первомъ случаѣ, т. е. при титрованіи въ спиртѣ, начинается выпадать стеариновое мыло въ видѣ большихъ массъ, на подобіе клѣцокъ, что мѣшаетъ ходу титрованія; поэтому необходимо растворять стеариновую кислоту въ горячемъ спиртѣ и сейчасъ же приступать къ титрованію, которое проходитъ тогда совершенно гладко, но только по охлажденіи спиртовый растворъ мыла застываетъ въ желатинообразную прозрачную массу.

Въ петролейномъ эфирѣ титрованіе стеариновой кислоты, при небольшой навѣскѣ, идетъ болѣе или менѣе гладко, безъ образованія комковъ, мыла выпадаютъ на днѣ и спустя нѣкоторое время принимаютъ кристаллическій видъ. При титрованіи индикаторомъ служилъ фенолфталеинъ, который по химическому строенію долженъ быть отнесенъ къ ряду лактоновъ, четырехъ-атомныхъ спирто-феноло-кислотъ, полученныхъ Байеромъ при дѣйствіи фталеваго ангидрида на фенолы въ присутствіи сѣрной кислоты и нагрѣваніи до 115°C. Простѣйшее изъ этихъ соединений есть фенолфталеинъ, образующійся по равенству



Въ чистомъ видѣ фенолфталеинъ представляетъ мелкій кристаллическій порошокъ слегка желтоватаго цвѣта. 1% спиртовый его растворъ употребляется какъ индикаторъ при алкалиметріи, онъ съ щелочами даетъ характерное пурпурово-фіолетовое окрашиваніе съ образованіемъ соответствующей соли фенолфталеина. Но эта соль, будучи непрочна, легко разлагается такими слабыми кислотами, какъ кислоты жирнаго ряда, и вслѣдствіе этого онѣ въ спиртовомъ растворѣ могутъ быть точно протитрованы при употребленіи фенолфталеина, какъ индикатора. Почти во всѣхъ руководствахъ по титрованію анализу, а также и въ отдѣльныхъ изслѣдованіяхъ указывается на большую чувствительность фенолфталеина къ CO₂ воздуха и на быстрый переходъ слабощелочной реакціи въ кислотную, что выражается обезцвѣчиваніемъ покраснѣвшаго раствора. Основываясь на этомъ, Клески заявляетъ, что при опредѣленіи кислотнаго числа какого-либо масла титрованіемъ съ фенолфталеиномъ углекислота воздуха дѣйствуетъ такъ значительно, что при обыкновенныхъ условіяхъ опредѣленія всегда получаютъ колеблющіеся результаты. Для устраненія такого вліянія CO₂ Клески²¹⁾ рекомендуетъ производить титрованіе въ колбахъ, закрытыхъ резиновыми колпачками съ однимъ отверстіемъ для наконечника бюретки, продолжитель-

ность времени титрованія всегда должна быть одна и таже, для этого онъ предлагаетъ работать съ часами на столѣ. Истинный конецъ реакціи — это самое первое окрашиваніе, не исчезающее при легкомъ взбалтываніи, тогда какъ послѣдующее болѣе или менѣе быстро исчезающее окрашиваніе при сильномъ взбалтываніи даетъ уже величину свободныхъ кислотъ + нѣкоторый X углекислоты. Я при всѣхъ своихъ опытахъ титрованія всегда старался получить такое окрашиваніе, которое не исчезало бы при взбалтываніи въ теченіе 5 минутъ.

Въ послѣднее время появилась работа F. Glaser'a²²⁾ объ индикаторахъ при алкалиметріи, въ которой онъ рядомъ фактовъ доказываетъ, что дѣленіе индикаторовъ на чувствительные и нечувствительные къ CO₂ не имѣетъ за собой достаточнаго основанія, и что наблюдаемая при опытахъ переменна окраски при лакмусѣ и обезцвѣчиваніе при фенолфталеинѣ также не зависитъ отъ CO₂, это есть результатъ исключительно дѣйствія воды, т. е. процессъ гидролитическій. Что это дѣйствительно такъ, Glaser указываетъ на то обстоятельство, что обезцвѣчиваніе фенолфталеина и покрасненіе лакмуса происходитъ равномерно во всей жидкости, а не съ поверхности и постепенно, какъ это должно было бы наблюдаться при дѣйствіи CO₂ воздуха; даже тщательное и полное удаленіе послѣдней не мѣшаетъ однако такому же быстрому наступленію обезцвѣчиванія фенолфталеина и покрасненію лакмуса. Такъ какъ въ данномъ случаѣ переменна окраски основывается на образованіи или на разложеніи солей индикаторовъ, то гораздо лучше можно будетъ судить о пригодности индикаторовъ, если въ основѣ ихъ классификаціи будетъ принята ихъ химическая натура, по скольку она извѣстна. Смотря по тому, на сколько рѣзко выраженъ кислотный или основной характеръ индикатора, а слѣдовательно и его способность образовать болѣе или менѣе прочныя соединенія, Glaser раздѣляетъ всѣ индикаторы на три группы; между ними вторая группа представляетъ переходъ къ третьей, кислотный характеръ которой слабо выраженъ, куда и относится фенолфталеинъ. Фенолфталеинъ даетъ на столько непрочныя соли особенно натронныя, что онѣ легко разлагаются водой при извѣстной степени разведенія. Такое свойство фенолфталеина, какъ изъ слабо-щелочнаго раствора, окрашеннаго въ

красный цвѣтъ, переходить въ безцвѣтный объясняется тѣмъ, что іоны воды Н и ОН могутъ дѣйствовать и какъ основаніе и какъ кислоты, разлагаютъ натронную соль фенолфталеина на свободный фдкій натръ и на свободную безцвѣтную кислоту фенолфталеина. Это гидролитическое дѣйствіе воды дѣлается замѣтнымъ, конечно, только при незначительномъ избыткѣ Na—щелока и прекращается, какъ скоро избытокъ щелочи прибавленъ въ нѣсколько болѣшемъ количествѣ.

Постоянство солей индикаторовъ первой группы (метилоранжъ, тропеолинъ, лакмоидъ) и нестойкость солей индикаторовъ третьей группы вліяютъ на титрованіе такимъ образомъ, что для нейтрализаціи 10 куб. см. центинормальной H_2SO_4 , разведенной 50 куб. с. воды, съ метилоранжемъ требуется только 9,5 куб. с. $\frac{1}{100}$ — норм. NaHO, а съ фенолфталеиномъ почти 11 куб. с. того же щелока. Такимъ образомъ оказывается, что при употребленіи индикаторовъ первой группы необходимо менѣе щелочи до конца титрованія одинаковаго количества кислоты, чѣмъ при второй, а при этой въ свою очередь менѣе, чѣмъ при третьей, разницы въ такихъ случаяхъ могутъ достигать 1—2 куб. с. Но и при одномъ и томъ же индикаторѣ, какъ напр. съ фенолфталеиномъ приходится употреблять больше щелочи при титрованіи сильно разбавленной нормальной сѣрной кислоты, чѣмъ это соотвѣтствуетъ титру нормальной H_2SO_4 при менѣе сильномъ разведеніи.

Интересно также отношеніе индикаторовъ къ алкоголю. Алкоголь, какъ извѣстно, имѣетъ стремленіе значительно ограничивать диссоціацію растворимыхъ въ водѣ соединений. Если смѣшать съ алкоголемъ окрашенный уксусной кислотой въ красный цвѣтъ растворъ метилоранжа то диссоціація гидрата уксусной кислоты уменьшается на столько, что наступаетъ нейтральная реакція. Если теперь сюда же прибавить воды, то это задерживающее диссоціацію вліяніе алкоголя устраняется и вновь появляется красный цвѣтъ, а слѣдовательно кислая реакція. Точно такое же отношеніе наблюдается и въ группѣ фенолфталеина, только съ тѣмъ различіемъ, что здѣсь не слабыя кислоты, а болѣе слабыя основанія, какъ въ данныхъ условіяхъ амміакъ, при прибавленіи алкоголя на столько ограничиваются въ диссоціаціи, что фенолфталеинъ

не вызываетъ окраски. Если же теперь обезцвѣтившійся отъ прибавленія алкоголя растворъ разбавить водой, то вновь выступаетъ окраска свойственная фенолфталеину. Эти явленія до нѣкоторой степени мнѣ приходилось наблюдать неоднократно при титрованіи кислотъ и маселъ. Я нѣсколько подробнѣе остановился на гидролитическомъ дѣйствіи воды и на противоположномъ вліяніи алкоголя на томъ основаніи, что аналогичный случай диссоціаціи приходится наблюдать какъ при дѣйствіи воды на мыла, такъ задерживающее вліяніе алкоголя на ихъ диссоціацію.

Кромѣ опредѣленія кислотныхъ чиселъ мной было произведено нѣсколько опытовъ омыленія стеариновой кислоты съ той цѣлью, чтобы убѣдиться, не зависитъ ли найденное для стеариновой кислоты іодное число отъ присутствія въ ней нейтральнаго жира. Опыты производились такимъ образомъ: Взавъ навѣску стеариновой кислоты около 1,0 грам. я растворялъ ее въ горячемъ спиртѣ и титровалъ спиртовымъ Na-щелокомъ съ прибавленіемъ трехъ капель фенолфталеина до появленія краснаго окрашиванія, не исчезающаго при взбалтываніи въ теченіе пяти минутъ, — такимъ образомъ опредѣлялось кислотное число. Послѣ этого въ ту же колбу прибавлялъ 10 куб. с. Na-щелока, ставилъ ее на водяную баню и нагревалъ около полчаса съ обратно поставленнымъ холодильникомъ до легкаго кипѣнія и сейчасъ же приступалъ къ обратному титрованію титрованнымъ растворомъ H_2SO_4 до исчезанія окрашиванія. Одновременно съ этимъ продѣлывался параллельный опытъ титрованія 10 куб. с. Na-щелока при тѣхъ же условіяхъ; какъ въ первомъ, такъ и во второмъ случаѣ почти всегда приходилось прибавлять одинаковое количество раствора сѣрной кислоты, колебанія въ ту и другую сторону не превосходили 0,1 — 0,2 куб. с.

Смотря по способу полученія, стеариновая кислота и въ особенности свѣчной стеаринъ могутъ содержать различныя примѣси. Такъ при щелочномъ способѣ полученія стеаринъ можетъ содержать минеральныя вещества (Са). Чтобы убѣдиться въ чистотѣ препарата Merck'a мной былъ сдѣланъ опытъ опредѣленія золы въ стеариновой кислотѣ. Съ этой цѣлью я воспользовался упрощеннымъ способомъ, предложеннымъ F. Jean'омъ²⁶⁾.

Въ фарфоровый тигель, предварительно прокаленный и взвѣшенный до постоянного вѣса, отвѣшивалось около 3,0 стеариновой кислоты Merk'a, послѣдняя подогрѣвалась до плавленія, въ нее опускался фильтръ такимъ образомъ, что верхушка его находилась надъ поверхностью расплавленной стеариновой кислоты. Какъ только фильтръ пропитывался въ достаточной степени, верхушка его зажигалась, онъ сгоралъ и обугливался, дѣйствуя въ данномъ случаѣ на подобіе свѣтильни, такъ повторялось съ каждымъ фильтромъ. Обугленные фильтры собирались въ предварительно прокаленный и взвѣшенный платиновый тигель, слегка прокаливались до тѣхъ поръ, пока черная обугленная масса не побѣлѣетъ; послѣ охлажденія въ эксикаторѣ тигель взвѣшивался. Разность взвѣшиваній платинового тигля до и послѣ опыта даетъ вѣсъ золы фильтровъ и стеариновой кислоты. Для опыта употреблялись фильтры Schleicher'a и Schule, 11 см. въ диаметръ, вѣсъ золы каждаго равнялся 0,00017, помножая его на число сожженныхъ фильтровъ и вычитая изъ общаго вѣса, получается вѣсъ золы взятой для опыта стеариновой кислоты. Дѣлая же расчетъ на одинъ граммъ кислоты, получается вѣсъ золы, выраженный въ десятыхъ доляхъ миллиграмма, а такое незначительное количество почти можно считать въ предѣлахъ ошибки опыта.

Заканчивая опыты съ кислотами, я располагаю полученныя мной данныя въ видѣ таблицы, причемъ беру среднія цифры изъ нѣсколькихъ опытовъ.

КИСЛОТЫ.	Коефф. кислотн. по NaHO.	Коефф. эфир.	Юдное число.	Зола.	Т. застыванія.	Т. плавленія.
Стеаринов. к-та Merk'a	139,8	—	2,7	0	+ 62°61,5 C	+ 64,8—65° C
Стеаринъ	138,15	—	3,66	Слѣды	+ 58° C	+ 62° C
Олеиновая кислота . .	140,3	—	89,85	—	+ 4 C	+ 14 C.

Изъ этой таблицы видно, что стеариновая кислота Merk'a содержитъ, судя по юдному числу 2,99% олеиновой кислоты, но это нисколько не мѣшаетъ мнѣ при моихъ опытахъ принимать ее за вполне чистый препаратъ тѣмъ болѣе, что кислотныя числа стеариновой и олеиновой кислотъ, подобно ихъ атомнымъ вѣсамъ, почти одинаковы, и во всѣхъ дальнѣйшихъ

своихъ опытахъ я не вводилъ никакихъ поправокъ, такъ какъ расчетъ показалъ, что поправки унаши бы въ предѣлахъ погрѣшностей опыта.

II.

Большинство изслѣдованій о процессѣ прогорканія маселъ и вліяніи на него различныхъ агентовъ,—свѣта, температуры, влажности, ферментовъ, бактерій и проч. были производимы надъ коровьимъ масломъ. Изслѣдованіе его важно и въ санитарно-гигіеническомъ отношеніи, такъ какъ оно составляетъ одинъ изъ главныхъ продуктовъ въ питаніи человѣка и притомъ часто фальсифицируется; основываясь на этомъ, ближе всего было бы взять для своихъ опытовъ коровье масло. Но въ виду того, что коровье масло, отличаясь по внѣшнему виду отъ другихъ маселъ, представляетъ смѣсь глицеридовъ не менѣе десяти жирныхъ кислотъ и имѣетъ такимъ образомъ весьма сложный составъ, оно не могло представлять удобнаго матеріала для моихъ опытовъ. Поэтому изъ ряда маселъ я постарался остановиться на такомъ, которое представляло бы по своему составу одинъ какой либо глицеридъ; чѣмъ однообразнѣе по своему составу масло, тѣмъ болѣе оно подходит для моихъ изслѣдованій; этимъ условіямъ удовлетворяетъ миндальное масло, на которомъ я и остановился.

Миндальное масло добывается изъ горькихъ и сладкихъ миндалей, сѣмянъ двухъ разновидностей миндальнаго дерева. Разница между деревьями сладкихъ и горькихъ миндалей не значительна, но за то миндали различаются между собой по величинѣ, формѣ и химическому составу. Сладкій миндаль имѣетъ пріятный маслянисто-сладкій вкусъ и встрѣчается въ двухъ видахъ: съ твердой скорлупой и мягкой; послѣдній, извѣстный какъ amygdalus fragilis, продается въ скорлупѣ, а первый безъ скорлупы. Сладкій миндаль содержитъ жирнаго масла больше, чѣмъ горькій, именно 45—55%; горькій миндаль отличается отъ сладкаго содержаніемъ амигдалина въ количествѣ 2,2%.

Для полученія масла прессованіемъ употребляется какъ горькій такъ и сладкій миндаль.

Масло представляет сравнительно подвижную жидкость, свѣтложелтаго цвѣта, почти безъ запаха и пріятнаго вкуса, оно, по Benedikt'y, легко прогоркаетъ. Удѣльный вѣсъ его при 15°C 0,917—0,920 (Chateau, Allin), 0,9186 (Valenta), 0,918 (Maben); изъ горькихъ миндалей 0,9175—0,9195, изъ сладкихъ 0,9190—0,9195 (De Negri и Fabris). При 12°C—изъ горькихъ миндалей 0,9168, изъ сладкихъ 0,9154 (Mills и Akitt). Масло на холоду затвердѣваетъ при—10°C (Girard),—21,5°C (Maben) отъ—10°C—до—20°C (Schädler).

По химическому составу оно представляетъ почти чистый олеинъ, стеарина, по Gussegow'y, оно не содержитъ. По König'y миндальное масло содержитъ свободныя жирныя кислоты въ небольшомъ количествѣ даже и въ свѣжемъ состояніи. Salkowski находилъ въ немъ 0,75% свободныхъ кислотъ, перечисленныхъ на олеиновую кислоту. Лепиъ опредѣлялъ въ свѣжеприготовленномъ маслѣ кислотное число 3,8. Присутствіе свободныхъ кислотъ, находимыхъ различными изслѣдователями въ свѣжемъ миндальномъ маслѣ, зависитъ, по всей вѣроятности, отъ тѣхъ измѣненій, которыя происходятъ въ самыхъ миндаляхъ еще до полученія изъ нихъ масла. При болѣе или менѣе долгомъ ихъ сохраненіи въ самихъ миндаляхъ могутъ идти тѣже самые процессы, что и при прогорканіи маселъ, и дѣйствительно, масло, получаемое изъ продажныхъ миндалей безъ скорлупы, обладаетъ болѣею склонностью къ прогорканію, и, можетъ быть, уже содержитъ небольшое количество свободныхъ жирныхъ кислотъ. Такое предположеніе даетъ возможность объяснить тѣ противорѣчащія другъ другу данныя многихъ авторовъ, изъ которыхъ одни находятъ въ только что приготовленномъ маслѣ свободныя жирныя кислоты, другіе же присутствіе таковыхъ совершенно отрицаютъ.

Миндальное масло легко растворяется въ эфирѣ, хлороформѣ и др., съ жирными маслами оно смѣшивается во всѣхъ пропорціяхъ и часто фальсифицируется различными болѣе дешевыми, какъ-то: маслами земляныхъ орѣховъ, персиковыхъ, абрикосовыхъ косточекъ, маковымъ, кунжутнымъ, хлопчатниковымъ и др. Миндальное масло, подобно другимъ растительнымъ масламъ, состоящимъ изъ глицеридовъ непредѣльныхъ кислотъ, присоединяетъ іодъ въ большомъ количествѣ. Такъ, по моимъ опредѣленіямъ іодное число миндальнаго масла

101,5—102,3, по Hubl'ю 98,4, по Beringer'y 96,6—99,2, по Diterich'y 96,2—101,9.

Для опытовъ съ опредѣленіемъ кислотнаго числа я пользовался нѣсколькими образцами миндальнаго масла, хранившагося въ лабораторіи, въ различной степени его прогорканія. Первоначальные опыты были поставлены по Benedikt'y и Ulcer'y. Навѣска миндальнаго масла была около 10,0 граммъ. Отвѣщиваніе производилось такимъ образомъ. Миндальное масло наливалось въ небольшой чистый стаканчикъ, куда опускалась пипетка емкостью 5 куб. с., стаканчикъ не прямо ставился на чашку вѣсовъ, а на часовое стеклышко и опредѣлялся его вѣсъ. Послѣ того какъ было взято достаточное для опыта количество масла, стаканчикъ взвѣщивался вторично и изъ разности перваго и втораго взвѣщиваній опредѣлялась навѣска масла, взятаго для опыта. Сейчасъ же масло обливалось 40 куб. с. 95% горячаго спирта и титровалось съ прибавленіемъ трехъ капель 1% раствора фенолфталеина Na—щелокомъ до ясной реакціи. Такъ какъ спиртовый растворъ Na—щелока употреблялся титрованный, то по количеству кубическихъ сантиметровъ, израсходованныхъ для нейтрализаціи свободныхъ жирныхъ кислотъ, легко опредѣлялось кислотное число взятаго масла; для вѣсового же опредѣленія необходимы дальнѣйшія манипуляціи.

По охлажденіи протитрованное масло переносилось въ отдѣлительную воронку, куда приливалось столько же воды, сколько было взято спирту т. е. 40 куб. с., сюда же прибавлялось 60 куб. с., петролейнаго эфира, частью его ополаскивался стаканчикъ, на стѣнкахъ котораго оставалось масло.

Для опыта употреблялись порціи петролейнаго эфира, перегнанныя съ дефлегматоромъ ниже 48°—50° С.

Послѣ повторныхъ взбалтываній смѣсь оставалась стоять на ночь, причѣмъ въ воронкѣ наблюдалось слѣдующее. Сейчасъ же послѣ взбалтыванія сверху собирался слой петролейнаго эфира, не отвѣчающій первоначально взятому объему, а значительно меньшій; за нимъ, не рѣзко отграничиваясь, слѣдовалъ второй слой, въ видѣ подвижной пѣнисто-клевидной массы, представляющей прочную эмульсію изъ мыловъ, масла, петролейнаго эфира и воды, наконецъ, нижній слой представлялъ спиртоводный растворъ мыловъ въ видѣ бѣло-

ватой эмульсии. На другой день, когда смесь простояла в отдѣлительной воронкѣ уже 18 часовъ, можно было замѣтить только увеличеніе верхняго слоя петролейнаго эфира, принявшаго желтоватый оттѣнокъ, но рѣзкой границы между слоями не наблюдалось. Лепшѣ, работая по этому способу, давалъ отстаиваться смѣси по нѣсколько дней, но никогда не получалъ между слоями рѣзкой границы.

Такъ какъ съ одной стороны, продолжительное отстаиваніе смѣси не давало желаемого результата, т. е. рѣзкой границы между слоями петролейнымъ и спиртоводнымъ, а съ другой стороны, вода, являясь далеко не индифферентною жидкостью, можетъ при продолжительномъ соприкосновеніи дѣйствовать разлагающимъ образомъ на мыла, о чемъ уже было упомянуто выше,—я примѣнилъ введеніе нейтральныхъ солей въ сухомъ видѣ. И, дѣйствительно, прибавленіе соли даетъ рѣзкій эффектъ, тамъ, гдѣ смесь стояла по нѣсколько дней безъ всякаго видимаго результата, довольно было ввести 5,0 соли, какъ черезъ $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ часа наступало раздѣленіе слоевъ. Такіе опыты были произведены съ введеніемъ слѣдующихъ солей: NaCl, NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄ siccum, Na₂SO₄ + 10H₂O, KCl, KNO₃, NH₄Br; (NH₄)₂C₂O₄. Во всѣхъ случаяхъ раздѣленіе слоевъ наступало быстро, но все-таки неодинаково для всѣхъ солей; быстрѣе всего оно наступало при введеніи (NH₄)₂SO₄ и (NH₄)₂C₂O₄. Эти опыты съ отдѣльными солями, не будучи обставлены точно съ количественной стороны, направлены были къ тому, чтобы выяснитъ, при введеніи какихъ солей раздѣленіе слоевъ выступаетъ съ наибольшей рѣзкостью. При дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ, когда для опытовъ бралось не одно только миндальное масло, а еще и стеариновая кислота, оказалось, что уже не всѣ вышеприведенныя соли дѣйствуютъ одинаково хорошо. Такъ при NaCl, NH₄Cl, NH₄Br не удавалось достигать раздѣленія слоевъ при введеніи 5 граммовъ, а приходилось для этого прибавлять значительно больше; при KCl, KNO₃ не удавалось достигать раздѣленія слоевъ даже при введеніи значительныхъ количествъ съ образованіемъ осадка солей на днѣ воднаго слоя. Соли (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄ siccum, (NH₄)₂C₂O₄, прибавленныя въ нѣсколько большемъ количествѣ, давали быстрое раздѣленіе слоевъ смѣси, какъ это наблюдалось съ

однимъ масломъ. Я привожу здѣсь только количественные опыты въ видѣ таблицы.

№	Взято для опыта минд. масла.	Коефф. цѣнть лотнть	Прибавленіе стеарин. кислоты.	Получено миндальнаго масла.	Коефф. кислотности.	Кислоты.	Примѣчаніе.
1	9,7577	2,8	„	9,3075	2,7	0,23	Раздѣленіе наступило при введеніи 5,0 Na ₂ SO ₄ , стояло двое сутокъ.
2	7,495	3,2	0,8155	6,6155	0,3	1,6403	Введено NaCl.
3	4,4711	3,0	„	„	0,5	„	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄
4	5,261	2,8	„	5,0387	0,4	0,127	Насыщенный растворъ Na ₂ SO ₄ +10H ₂ O.

Введеніе солей въ сухомъ видѣ, какъ показали опыты, представляетъ нѣкоторыя неудобства, а потому я сталъ примѣнять насыщенные водные растворы тѣхъ же солей, исходя изъ той мысли, разъ вода связана растворенной въ ней солью, то ея разлагающее дѣйствіе на мыла должно или совсѣмъ прекратиться или свестись къ minimum.

Здѣсь же необходимо упомянуть о современной теоріи растворовъ Vant-Hoff'a и Arrenius'a²⁷⁾, которой устанавливается аналогія между состояніемъ тѣлъ въ разведенныхъ растворахъ и въ газообразномъ состояніи. Эта теорія не обратила бы на себя такого всеобщаго вниманія физиковъ и химиковъ, еслибы Vant-Hoff'у не удалось указать на тѣсную связь между осмотическимъ давленіемъ и пониженіемъ упругости пара раствора. Замѣчательнымъ фактомъ въ этой аналогіи является то, что осмотическое давленіе равно тому давленію, которое имѣло бы данное тѣло, еслибы оно находилось въ газообразномъ состояніи и занимало бы тотъ же объемъ, какъ и растворъ, въ которомъ оно находится. Механизмъ явленія какъ въ томъ, такъ и въ другомъ случаѣ одинаковъ: какъ въ газахъ давленіе на стѣнку сосуда происходитъ вслѣдствіе ударовъ молекулъ, такъ и въ растворахъ осмотическое давленіе происходитъ отъ ударовъ раствореннаго тѣла о полупроницаемую перегородку. Всѣ тѣ законы относительно газовъ (законъ Бойля, Гэ-Люссака, Авогардо) приложимы и для веществъ въ растворахъ. Причина, вызывающая осмотическое давленіе по Vant-Hoff'у, лежитъ въ томъ

средствѣ, которое имѣетъ растворенное тѣло къ растворителю. Средство или притяжннѣе раствореннаго тѣла къ растворителю, напр. къ водѣ вызываетъ съ одной стороны явленія осмотическаго давленія, съ другой уменьшеніе упругости пара раствора, и такимъ образомъ оба эти явленія можно разсматривать, какъ слѣдствіе одной и той же причины, т. е. средства. Vant-Hoff и воспользовался измѣреніемъ осмотическаго давленія для опредѣленія величины средства раствореннаго тѣла къ растворителю. Упругость пара раствора еще ранѣе была изучаема съ той же цѣлью проф. Коноваловымъ въ его диссертациі, гдѣ по этому отдѣлу имѣются литературныя указанія.

Въ противоположность теоріи растворовъ физико-механической (электrolитической диссоціи по Vant-Hoff'у), Коноваловъ является представителемъ физико-химической теоріи растворовъ, причемъ все наблюдаемыя при этомъ явленія объясняются гипотезой образованія въ растворѣ нестойкихъ химическихъ соединений. Исходный пунктъ физико-химической теоріи, или гидратной, — это то, что при образованіи растворовъ дѣйствуютъ тѣ же причины, какъ при образованіи химическихъ соединений опредѣленнаго состава. Но принимая въ основѣ раствора химизмъ, нельзя, однако, отождествлять процессъ растворенія съ образованіемъ опредѣленныхъ соединений. Пр. Коноваловъ, изучая измѣненія растворимости амміака и солей при совмѣстномъ нахожденіи ихъ въ растворѣ, разсматриваетъ, въ какой мѣрѣ эти измѣненія могутъ быть согласованы съ основными положеніями физико-химической теоріи, съ положеніемъ о томъ, что эти измѣненія управляются химическимъ взаимодействіемъ растворенныхъ тѣлъ. Уже давно было извѣстно аналогичное отношеніе солей къ жидкому амміаку и къ водѣ. Подобно водѣ, жидкій амміакъ растворяетъ весьма многія соли, какъ вода, такъ и амміакъ образуютъ многочисленныя и разнообразныя кристаллическія соединения съ солями, весьма схожія съ кристаллогидратами, изъ которыхъ большинство отличается незначительной прочностью. На основаніи такого отношенія амміака къ солямъ въ растворѣ пр. Коноваловъ считаетъ возможнымъ дѣлать съ большей или меньшей вѣроятностью заключеніе о природѣ самыхъ водныхъ растворовъ. Амміакъ же, благодаря несравненно большей величинѣ упругости своего пара, при малыхъ коли-

чествахъ въ растворѣ даетъ значительныя упругости при сравнительно невысокой температурѣ. Во всехъ изслѣдованныхъ пр. Коноваловымъ растворахъ содержаніе амміака было одно и тоже, именно 1,033 мелекулы въ литрѣ раствора; при температурѣ 60° С. для такого раствора амміака упругость его найдена 61,1 мм. По опытамъ пр. Коновалова пониженіе упругости амміака при 60° С. (принимая упругость его = 100) отъ введенія солей выражается слѣдующими цифрами: $\text{NH}_4\text{Cl} = 63,1$, $\text{NaN}_3 = 63,6$, $\text{NaCl} = 65,5$, $\text{KNO}_3 = 66,6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 68,2$, $\text{KCl} = 68,8$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 70,0$.

Д-ръ Якименко въ своей работѣ о вліяніи нейтральныхъ солей на прогоркаемость жировъ пришелъ къ тому выводу, что соли, наиболѣе задерживающія прогорканіе маселъ, въ тоже время наиболѣе понижаютъ упругость пара и наиболѣе связываютъ амміакъ въ растворахъ, т. е. порядокъ расположенія солей въ томъ и другомъ случаѣ приблизительно одинаковъ.

При своихъ опытахъ съ введеніемъ насыщенныхъ растворовъ вышеприведенныхъ нейтральныхъ солей, я имѣлъ въ виду выяснитъ два вопроса, — во первыхъ, какъ будетъ вліять на раздѣленіе слоевъ введеніе солевыхъ растворовъ, а во вторыхъ, какъ отразится введеніе солевыхъ растворовъ на гидролитическое дѣйствіе воды на мыла.

Постановка опытовъ была такая: къ протитрованному миндальному маслу, количество котораго для опыта бралось всегда одно и тоже, именно 10 куб. стм., прибавлялась предварительно протитрованная стеариновая кислота. Все это переносилось въ отдѣлительную воронку, куда предварительно наливался насыщенный растворъ той или другой соли, причемъ замѣчалось, что раздѣленіе слоевъ достигалось труднѣе въ тѣхъ случаяхъ, когда стеариновая кислота титровалась въ растворѣ петролейнаго эфира, а не спирта. Какъ только раздѣленіе слоевъ наступало въ отдѣлительной воронкѣ, слой петролейнаго эфира отдѣлялся въ колбу, петролейный эфиръ удалялся въ первыхъ опытахъ нагрѣваніемъ на водяной банѣ, а въ послѣдующихъ путемъ разрѣженія подъ насосомъ.

Видъ полученнаго масла при введеніи различныхъ солей не всегда былъ одинъ и тотъ же, — при однихъ соляхъ оно было почти всегда мутноватое и содержало небольшой оса-

докъ на днѣ (NH_4Cl , NH_4Br), при другихъ соляхъ, какъ (NH_4)₂ SO_4 , оно всегда получалось прозрачное и только иногда содержало небольшой осадокъ на днѣ. Уже по виду масла, не приступая къ титрованію его, я могъ сдѣлать предположеніе о большемъ или меньшемъ содержаніи свободныхъ жирныхъ кислотъ, которое всегда подтверждалось послѣдующимъ титрованіемъ. Насыщенные водные растворы солей, — NaCl , KCl , Na_2SO_4 *siccum*, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, — не давали при такой постановкѣ опытовъ рѣзкаго раздѣленія слоевъ; будучи же примѣнены къ одному миндальному маслу безъ введенія стеариновой кислоты, они давали хороший результатъ не только въ смыслѣ раздѣленія слоевъ, но и полученія масла съ небольшою степенью кислотности.

Почему при введеніи однихъ солей достигается раздѣленіе слоевъ, а при другихъ нѣтъ, я, на основаніи своихъ опытовъ, не могу рѣшить. Процессы, происходящіе при этомъ, на столько сложны, что приходится считаться не только съ растворимостью одной жидкости въ другой, а именно масла, спирта, воды и петролейнаго эфира, изъ которыхъ вода и спиртъ смѣшиваются между собой во всѣхъ пропорціяхъ, но и съ образованіемъ, можетъ быть, какихъ-либо нестойкихъ химическихъ соединеній между солями и мылами, — все это, еще болѣе усложняетъ отношенія. Въ виду такой сложности отношеній мнѣ оставалось только разсмотрѣть относительное расположеніе и объемное отношеніе слоевъ другъ къ другу. Съ этой цѣлью мной былъ произведенъ опытъ съ насыщеннымъ растворомъ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, гдѣ быстро выступало рѣзкое раздѣленіе слоевъ. Взято 10 куб. стм. миндального масла, облито 40 куб. с. 95% горячаго спирта и съ прибавленіемъ трехъ капель фенолфталеина протитровано спиртовымъ Na -целокомъ, котораго пошло 5,2 куб. стм. Послѣ этого миндальное масло было перенесено въ градуированный цилиндръ съ притертой пробкой, емкостью въ 200 куб. стм., сюда прибавлено 40 куб. насыщеннаго $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ раствора и 60 куб. с. петролейнаго эфира. Сильно взболтавъ смѣсь, я далъ ей отстояться въ теченіе ночи. Но уже спустя четверть часа послѣ взбалтыванія можно было уже различить отдѣльные слои, которые на другой день занимали слѣдующіе объемы: верхній петролейный эфиръ, — 71 куб. с., средній спиртовой — 42 куб. с.

и нижній 33 куб. с., причѣмъ на днѣ имѣлся кристаллическій осадокъ соли, занимавшій 24 куб. с. и только остальные 9 куб. с. представляли прозрачный растворъ той же соли.

Изъ всѣхъ этихъ слоевъ средній спиртовый, заключающій въ растворѣ мыла, представлялъ для меня интересъ. Известно, что алкоголь имѣетъ стремленіе уменьшать процессы диссоціаціи соединеній, растворимыхъ въ водѣ; слѣдовательно въ данномъ случаѣ его дѣйствіе по отношенію къ мыламъ суммируется съ дѣйствіемъ насыщенныхъ солевыхъ растворовъ. Конечно, чѣмъ менѣе алкоголь разведенъ водою тѣмъ болѣею антидиссоціаціонною способностью онъ обладаетъ. Чтобы узнать, какую крѣпость представляетъ этотъ средній спиртовый слой, мнѣ необходимо было опредѣлить его удѣльный вѣсъ. Съ этой цѣлью я воспользовался вѣсами Моръ-Вестфала. Примѣненіе ихъ основывается на томъ принципѣ, что потеря вѣса, которую испытываетъ какое-либо тѣло при взвѣшиваніи въ различныхъ жидкостяхъ, пропорціональна удѣльному вѣсу этихъ жидкостей.

Конечно, прямо взять для изслѣдованія, средній спиртовый слой нельзя, а необходимо предварительно отогнать спиртъ, разбавить его до первоначальнаго объема, подождать температуру къ 15° С и тогда уже наблюдать удѣльный вѣсъ; по моему наблюденію онъ равнялся 0,897, что отвѣчаетъ 67% алкоголя по вѣсу.

Изъ солевыхъ растворовъ только съ тремя $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Br , NH_4Cl , какъ я упомянулъ, получается раздѣленіе слоевъ при опытахъ съ миндальнымъ масломъ при введеніи стеариновой кислоты. Однако и эти соли не въ одинаковой мѣрѣ задерживаютъ процессъ разложенія мыловъ водою и, дѣйствительно, употребляя насыщенный растворъ той или другой соли, масло получается различной кислотности, какъ это видно изъ таблицы:

№	Насыщенный раствор солей.	Коэффициент кислотности взятого миндального масла.	Колич. прибавл. стearин. кислоты.	Коэффициент кислотности полученного минд. масла.	№	Насыщенный раствор солей.	Коэффициент кислотности взятого миндального масла.	Колич. прибавл. стearин. кислоты.	Коэффициент кислотности полученного минд. масла.
1	NH ₄ Cl	3,0	„	1,1	7	(NH ₄) ₂ SO ₄	2,4	0,388	0,8
2	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	2,5	„	0,5	8	(NH ₄)Br	2,3	0,324	3,6
3	NH ₄ Br	2,44	0,236	3,5	9	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	2,4	0,3108	Раздѣленіе не наступило.
4	(NH ₄) ₂ SO ₄	5,3	0,2154	0,3	10	NH ₄ Cl	3,0	0,242	
5	(NH ₄) ₂ SO ₄	2,4	0,456	1,3	11	NH ₄ Br	2,5	0,293	2,2
6	(NH ₄)Br	2,4	0,728	3,8	12	(NH ₄) ₂ SO ₄	3,9	0,267	0,7

На основаніи этой таблицы можно расположить соли по своему задерживающему вліянію на разложеніе мыловъ въ слѣдующемъ порядкѣ: 1) (NH₄)₂SO₄, 2) NH₄ Br., 3) NH₄ Cl.; соотвѣтственно этому и наблюдается меньшая кислотность полученнаго масла при той соли, которая болѣе другихъ связываетъ воду а, слѣдовательно, задерживаетъ диссоціацію мыловъ и на оборотъ.

Такъ въ опытахъ съ (NH₄)₂SO₄ наблюдаются самыя малыя кислотныя числа полученнаго масла, но не во всѣхъ опытахъ онѣ одинаковы, а колеблются отъ 0,3—1,3, что, вѣроятно, находится въ зависимости отъ количества прибавленной стearиновой кислоты, чѣмъ больше введено послѣдней, тѣмъ и кислотныя числа больше. При опытахъ съ NH₄ Br кислотное число полученнаго масла почти всегда было выше взятаго для опыта масла, слѣдовательно, эта соль очень слабо связываетъ воду, а потому и не оказываетъ почти никакого вліянія на диссоціацію мыловъ. Казалось бы всего естественнѣе эти свойства соли NH₄ Br поставить въ связь съ большою ея растворимостью, какъ въ водѣ, такъ и въ разбавленномъ спиртѣ, и, дѣйствительно, при этой соли на днѣ отдѣлительной воронки не получается осадка въ противоположность обильному осадку, который выпадаетъ при (NH₄)₂SO₄. Но однако, присутствіемъ или отсутствіемъ осадка на днѣ воронки нельзя объяснить этихъ явленій,—такъ въ опытахъ съ NH₄ Cl получается не менѣе обильный осадокъ, чѣмъ при (NH₄)₂SO₄, но

въ кислотныхъ числахъ большая разница между этими солями,—въ опытѣ № 10 кислотное число равно 4. Это еще разъ только можетъ служить подтвержденіемъ высказаннаго мной ранѣе предположенія о тѣхъ сложныхъ происходящихъ при этомъ процессахъ, которые находятся въ интимной связи со свойствами солей.

Дальнѣйшіе опыты количественнаго опредѣленія свободныхъ жирныхъ кислотъ въ маслахъ я производилъ почти исключительно съ насыщенными растворами двухъ солей (NH₄)₂SO₄ и NH₄ Br; раздѣленіе слоевъ наступало быстро, но обильный осадокъ соли въ опытахъ съ (NH₄)₂SO₄ представлялъ нѣкоторое затрудненіе при отдѣленіи слоевъ.

Каждый опытъ въ началѣ производился по вышеописанному способу: бралась опредѣленная навѣска миндального масла, титровалась Na-щелокомъ, откуда вычислялось кислотное число, прибавлялись протитрованная тѣмъ же щелокомъ стearиновая или олеиновая кислота, насыщенный водный растворъ соли и петролейный эфиръ. При опытахъ съ насыщеннымъ растворомъ (NH₄)₂SO₄ на днѣ воронки осѣдалъ порядочный слой соли, который мѣшалъ отдѣленію слоевъ, а потому я обыкновенно переливалъ въ другую отдѣлительную воронку меньшаго размѣра всѣ слои за исключеніемъ соли, а сюда къ соли вновь прибавлялъ 30—40 куб. см. нейтролейнаго эфира, взбалтывалъ и присоединялъ его къ первой порціи. Какъ только раздѣленіе слоевъ наступало, для чего достаточно 20—30 мин., нижній слой, содержащій мыла, переливался въ прежнюю первую воронку, а слой петролейнаго эфира въ баллонъ, всѣхъ котораго извѣстенъ. слѣдовательно въ первой воронкѣ имѣются неразложенныя еще мыла въ растворѣ и осадокъ (NH₄)₂SO₄ на днѣ, для растворенія послѣдняго прибавлялось около 30 куб. с. горячей воды, а для разложенія мыловъ растворъ сѣрной кислоты въ избыткѣ. Сколько надо прибавить сѣрной кислоты, то это опредѣляется очень просто; — вѣдъ отношенія между титрованнымъ растворомъ сѣрной кислоты и Na-щелокомъ извѣстны, — я всегда прибавлялъ сѣрной кислоты вдвое большее количество противъ употребленной щелочи и тѣмъ самымъ достигалъ полного разложенія мыловъ и появленія ясно-кислой реакціи. Жидкость сейчасъ же принимала молоч-

ный цвѣтъ; по охлажденіи приливалъ 40 куб. с. петролейнаго эфира и повторно взбалтывалъ, причемъ нижній слой постепенно просвѣтлелъ, для чего требовалось въ опытахъ съ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ около двухъ часовъ, а при NH_4Br значительно больше.

Нижній слой, содержащій въ растворѣ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и избытокъ прибавленной сѣрной кислоты, я удалялъ, а верхній собиралъ въ предварительно взвѣшенный баллонъ. Чтобы не попали вмѣстѣ съ петролейнымъ эфиромъ капельки воды, содержащей частицы сѣрной кислоты, я всегда пропускалъ слой петролейнаго эфира черезъ фильтръ, обильно смоченный петролейнымъ эфиромъ, причемъ черезъ фильтръ проходили свободно только петролейный эфиръ, а случайно пристававшія капельки воды оставались на фильтрѣ. Benedikt совѣтуетъ съ этой цѣлью переливаніе петролейнаго слоя изъ одной сухой колбы въ другую, на стѣнкахъ первой остаются капельки воды, но я нахожу, что при такомъ способѣ переливанія происходитъ большая потеря, чѣмъ при фильтрованіи. Сбравъ такимъ образомъ въ двухъ баллонахъ отдѣльно нейтральный жиръ и свободныя жирныя кислоты, я, прежде чѣмъ приступить къ вѣсовому опредѣленію, долженъ былъ удалить петролейный эфиръ.

Benedikt предлагаетъ удалять петролейный эфиръ нагреваніемъ на водяной банѣ, но имѣя въ виду съ одной стороны вышеупомянутыя наблюденія Tatlock'a, который высушивалъ жирныя кислоты при 90°C . въ теченіе мѣсяца и не могъ довести ихъ до постоянного вѣса, а съ другой стороны, продолжительное нагреваніе, какъ это доказано опытами, не можетъ не вліять на масла и жирныя кислоты, я воспользовался простымъ способомъ удаленія петролейнаго эфира подъ разрѣженіемъ, не прибѣгая совсѣмъ къ нагреванію.

Нѣсколько параллельно проведенныхъ мной опытовъ убѣдительно говорятъ за удобство удаленія петролейнаго эфира подъ разрѣженіемъ.

Удаленіе петролейнаго эфира нагреваніемъ.		Удаленіе петролейнаго эфира подъ разрѣженіемъ.	
Вѣсъ колбы съ кислотами.		Вѣсъ баллона съ кислотами.	
56.97	31,087	48.505	58,7413
56.952	30,8422	48.4979	58,74
55.323	30,7985		
55.318	30,7917		
55.328			

Если принять во вниманіе, что передъ каждымъ взвѣшиваніемъ послѣ 3—4 часовъ нагреванія на водяной банѣ производилось еще охлажденіе въ эксикаторѣ, то само собой очевидно то сбереженіе времени, которое получается при удаленіи эфира подъ разрѣженіемъ. Я нѣсколько подробнѣе остановлюсь на описаніи тѣхъ приспособленій, которыми я пользовался при удаленіи эфира подъ разрѣженіемъ. Обыкновенныя ретортныя колбы для разрѣженія негодятся, такъ какъ онѣ не выдерживаютъ разрѣженія и разрываются, а потому я пользовался Кіельдалевскими баллонами. Я удалялъ на половину длинныя ихъ горлышки, края оплавлялъ и немного развѣтывалъ. Подогнавъ плотно пробку съ однимъ отверстіемъ для стеклянной трубки, я при помощи толстаго каучука соединялъ баллонъ не прямо съ насосомъ, а вставлялъ между ними бутылъ; послѣдняя играла роль предохранителя, на случай измѣненія давленія въ водопроводномъ кранѣ задерживала перебрасываемую воду. При своихъ опытахъ я пользовался тремя водяными насосами, при помощи которыхъ можно было одновременно удалять петролейный эфиръ изъ четырехъ баллоновъ, что значительно ускоряло производство опытовъ. По удаленіи петролейнаго эфира, черезъ каждый баллонъ пропускалась струя водорода. Водородъ получался при дѣйствіи разбавленной сѣрной кислоты 1:5 на металлическій цинкъ въ Кірр'овскомъ аппаратѣ. Для очищенія отъ постороннихъ примѣсей и высушиванія онъ пропускался черезъ двугорлую Вульфову склянку съ водой и крѣпкой сѣрной кислотой, черезъ колонну съ прокаленной пемзой, смоченной крѣпкой H_2SO_4 и, наконецъ, поступалъ въ баллонъ съ нейтральнымъ жиромъ или жирными кислотами. Въ баллонъ вставлялась новая пробка съ двумя отверстіями, черезъ каждое проходило по загнутой подъ прямымъ угломъ стеклянной трубкѣ, кончающейся сейчасъ подъ пробкой. Одна изъ нихъ, приводящая водородъ, тотчасъ подъ пробкой соединялась каучуковой смычкой съ стеклянной трубкой, входящей почти до самаго дна баллона, причемъ кончикъ ея немного оттянутый погружался въ масло. Послѣ пропусканія струи водорода, баллонъ ставился на четверть часа въ эксикаторъ и взвѣшивался; вѣсъ пустого баллона, стеклянной трубочки съ каучукомъ и мѣдной проволоки, за которую

баллонъ подвѣшивался къ крючку коромысла вѣсовъ, былъ заранѣе опредѣленъ. Изъ разности взвѣшиваній баллона съ масломъ и пустого получался истинный вѣсъ нейтральнаго масла или кислоты; болѣе двухъ разъ мнѣ не приходилось взвѣшивать; такъ какъ послѣдующее взвѣшивание почти всегда отвѣчало предыдущему.

Резюмирую вкратцѣ все моменты въ порядкѣ производства опыта. Отвѣшивание масла, титрованіе въ горячемъ алкогольѣ Na—щелокомъ съ фенолфталеиномъ; прибавленіе къ маслу протитрованной стеариновой или олеиновой кислоты, перенесеніе ихъ въ отдѣлительную воронку, куда ранѣе прибавлено одинаковое со спиртомъ количество насыщеннаго раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или NH_4Br ; прибавленіе петролейнаго эфира и взбалтываніе. Затѣмъ слѣдуетъ раздѣленіе слоевъ: удаленіе верхняго петролейнаго слоя съ нейтральнымъ жиромъ, повторное извлеченіе петролейнымъ эфиромъ, прибавленіе горячей воды для растворенія осадка соли и избытка H_2SO_4 для разложенія мыловъ; новое прибавленіе петролейнаго эфира для извлеченія свободныхъ жирныхъ кислотъ и отдѣленіе этого слоя въ баллонъ. Наконецъ, удаленіе петролейнаго эфира, какъ при нейтральномъ жирѣ, такъ и при кислотахъ идетъ подъ разрѣженіемъ, пропусканіе струи водорода и взвѣшивание. Произведенные мной опыты располагаю въ видѣ таблицы.

	ВЗЯТО ДЛЯ ОПЫТА				ПОЛУЧЕНО				Примѣчаніе.
	Насыщенный растворъ соли.	Навѣска миндаля масла.	Коэффиц. кислоты. масла.	Навѣска прибавлен. стеаринов. кислот.	Вѣсъ миндаля.	Коэффиц. его кислотности.	Вѣсъ кислоты.	Коэффиц. ихъ кислотности.	
1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	14,125	4,4	1,7278	13,733	0,7	1,868		
2	"	11,221	2,9	0,197	10,943	1,2	0,247		
3	"	9,5	3,1	—	9,2082	0,1	0,172		
4	"	12,648	2,7	0,295	12,4355	1,7	0,415	138,7	
5	"	14,8864	2,9	0,3413	14,1489	1,6	0,5277	112,0	
6	"	10,1469	3,1	0,156	9,7968	0,9	0,321	143,0	
7	"	12,7428	3,0	0,164	12,5223	0,4	0,4083	137,4	
8	"	14,9836	2,8	"	14,6749	0,9	0,23	112,0	
9	"	11,7855	3,0	0,788	11,6535	2,2	0,782	137,0	
10	NH_4Br	6,3242	3,0	0,579	6,6147	8,8	0,3038	130,0	
11	"	8,860	2,5	0,5622	8,7558	5,3	0,3792	107,0	
12	"	8,3228	2,7	0,1853	8,471	4,7	0,1105	85	
13	"	9,3039	2,9	0,2112	9,2050	4,6	0,2358	67	
14	"	9,9082	2,5	0,234	9,7884	"	0,275	60,0	
15	NH_4Cl	10,13	2,9	1,7915	"	"	"	"	Раздѣленія слоевъ не получились.
16	"	7,5328	3,0	0,2567	7,409	4,7	Кислоты не опробовались разорвало колбу.		Раздѣленіе наступило медленно.
17	безъ солей	13,9216	2,7		13,0805	0,6	0,7579	42,0	

Изъ этой таблицы видно, что вполнѣ нейтральное миндальное масло не получается ни съ одной солью, правда, кислотность его въ опытѣ № 3 очень незначительна, но зато въ другихъ опытахъ, при введеніи стеариновой или олеиновой кислотъ, она значительно возрастаетъ, что вполнѣ согласуется съ вышеприведенными опытами и сдѣланными изъ нихъ выводами. Во всехъ опытахъ съ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ кислотное число полученнаго миндалянаго масла значительно меньше, чѣмъ при NH_4Br , гдѣ кислотное число полученнаго масла превосходитъ его первоначальную кислотность. Но при

такой разницѣ между солями $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4Br въ коэффициентахъ кислотности масла, въсовыя отношенія, однако, не представляютъ значительныхъ колебаній. Я опредѣлялъ также и въ выдѣленныхъ кислотахъ ихъ коэффициенты кислотности, причемъ выступила рѣзкая разниця между солями. Въ то время, какъ въ опытахъ съ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ коэффициентъ кислотности, т. е. количество mlg. NaHO на одинъ граммъ свободныхъ кислотъ, почти вполнѣ отвѣчалъ теоретическому кислотному числу вводимой стеариновой кислоты, при опытахъ съ NH_4Br соотвѣтствующій коэффициентъ или кислотное число было значительно ниже, а именно, въ нѣкоторыхъ опытахъ оно было равно 60. Д-ръ Лешъ, характеризуя выдѣленные имъ свободныя жирныя кислоты изъ сливочнаго масла, свиного сала, подсолнечнаго и миндалянаго маселъ, опредѣлилъ для послѣдняго кислотное число въ 68,44 mlg. KHO .

Какъ найденныя мной низкія кислотныя числа въ опытахъ съ NH_4Br , такъ и кислотное число въ опытахъ Леша, невольно навели меня на мысль, не имѣются-ли въ обоихъ случаяхъ не чистыя свободныя жирныя кислоты, а ихъ смѣсь съ миндалянымъ масломъ.

Для выясненія этого вопроса я продѣлалъ такой же опытъ омыленія, какъ при опредѣленіи чистой стеариновой кислоты. Если въ данномъ случаѣ имѣются только однѣ кислоты, то кислотное число и число омыленія должно быть равны другъ другу, если-же имѣются кислоты + миндаляное масло, то число омыленія должно быть больше кислотнаго числа. Я производилъ опытъ нѣсколько иначе. Взявъ полученныя въсовымъ способомъ въ опытѣ № 17 жирныя кислоты и протитровавъ ихъ спиртовымъ Na -щелокомъ, я прибавилъ къ нимъ послѣ этого 25 куб. с. того же щелока, нагрѣвалъ на водяной банѣ около получаса до слабаго кипѣнія съ обратнo поставленнымъ холодильникомъ и затѣмъ сейчасъ же приступалъ къ обратному титрованію растворомъ H_2SO_4 . Навѣска 0,7579 жирныхъ кислотъ, кислотное число 42,0., потребовалось раствора H_2SO_4 на обратное титрованіе прибавленнаго щелока 18,2 куб. с., причемъ бывшая окраска отъ фенолфталеина исчезла. Отношеніе раствора H_2SO_4 къ спиртовому раствору Na -щелока таково: 10 куб. с. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 10,2 \text{ NaHO}$, слѣдовательно 25 куб. с. Na -щелока = 24,6 раствора H_2SO_4 . Титръ: 1 куб. с.

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,00738 \text{ NaHO}$. Для опыта омыленія употреблено раствора H_2SO_4 6,4 куб. с. (24,6—18,2), а это будетъ эквивалентно количеству $\text{NaHO} = 0,00738 \times 6,4 = 47,13 \text{ mlg. NaHO}$. Это послѣднее число отвѣчаетъ взятой навѣскѣ 0,7579, а перечисляя на 1 граммъ получимъ число омыленія 62,2. Такъ какъ теоретическое число омыленія для чистаго триолеина равно 135,7 mlg. NaHO , то отсюда можно вычислить, какому въсовому количеству олеина отвѣчаетъ 62,2 mlg. , по вычисленіи оно будетъ отвѣчать 0,451 чистаго олеина, а съ небольшою погрѣшностью можно отнести его и къ миндаляному маслу. Такимъ образомъ оказывается, что въ полученной навѣскѣ свободныхъ жирныхъ кислотъ изъ 0,7579 содержится миндалянаго масла болѣе половины 0,451, а выражая въ процентахъ 59,5%. При опытахъ съ насыщеннымъ растворомъ NH_4Br мы также не имѣемъ свободныхъ жирныхъ кислотъ въ чистомъ видѣ, а въ смѣси съ миндалянымъ масломъ, но, конечно, въ другихъ процентныхъ отношеніяхъ и только при опытахъ съ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ мы имѣемъ почти во всѣхъ случаяхъ свободныя жирныя кислоты въ чистомъ видѣ безъ миндалянаго масла. Послѣднее обстоятельство важно для насъ въ томъ отношеніи, что оно подтверждаетъ высказанное нами предложеніе о полной пригодности способа введенія насыщеннаго воднаго раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для отдѣленія свободныхъ жирныхъ кислотъ въ маслахъ и въсового ихъ опредѣленія въ чистомъ видѣ.

III.

Теперь я перехожу къ своимъ опытамъ, состоявшимъ въ примѣненіи выработаннаго мной метода къ прогорклымъ масламъ. Мнѣ пришлось остановиться на тѣхъ маслахъ, которыя имѣлись въ лабораторіи, давно хранились и уже въ достаточной степени прогоркли, — таковы были: *Liparin*, *Ol olivarium* и *ol. Sesami*.

Липанинъ былъ введенъ какъ замѣститель тресковаго жира въ 1888 г. Уже давно было замѣчено врачами практиками благотворное дѣйствіе тресковаго жира при многихъ заболѣваніяхъ; вначалѣ смотрѣли на него, какъ на *Specificum*

противъ многихъ заболѣваній, позднѣе, при ближайшемъ знакомствѣ съ его химическимъ составомъ, старались приписать благоприятные результаты на больныхъ тѣмъ незначительнымъ количествомъ J, Br и Ph, которые были найдены въ немъ. Но въ виду того, что эти послѣдніе встрѣчались только въ нѣкоторыхъ сортахъ жира и то не въ одинаковомъ количествѣ, то на нихъ стали смотрѣть, какъ на случайныя примѣси, и старались объяснить хорошее дѣйствіе его другими свойствами.

Неоспоримымъ фактомъ было то, что при употребленіи трескового жира прежде всего быстро поднимается питаніе больныхъ, увеличивается отложеніе жира и вѣсъ тѣла, — все это скорѣе говоритъ за его легкую усвояемость. И, дѣйствительно, тресковый жиръ легко эмульгируетъ и благодаря этому становится удобнымъ для всасыванія изъ кишечника; чрезвычайно легкое эмульгированіе трескового жира объясняли присутствіемъ свободной олеиновой кислоты.

Страсбургскій профессоръ Mering предложилъ въ замѣнъ трескового жира липанинъ, какъ легко усвояемый и болѣе вкусный; всѣмъ извѣстный дурной вкусъ трескового жира, часто доводящій больныхъ до отвращенія, нерѣдко вызываемыя имъ кишечныя расстройства и поносы у дѣтей, — все это побуждало искать замѣстителя трескового жира. По предложенію проф. Mering'a, Берлинская фирма Kahlbaum приготовила липанинъ изъ чистаго оливковаго масла съ 5% содержаниемъ въ немъ свободной олеиновой кислоты. По мнѣнію проф. Mering'a легкая усвояемость липанина зависитъ отъ присутствія свободной олеиновой кислоты, а благодаря тому, что онъ хорошо сохраняется даже въ теплое время и не теряетъ своего пріятнаго вкуса, липанинъ легко принимается и взрослыми и дѣтьми и рекомендуется имъ при различныхъ заболѣваніяхъ. Относительно усвояемости липанина имѣются изслѣдованія д-ровъ Hauser'a, Galatti и Губкина²⁸⁾.

Hauser примѣнялъ липанинъ у больныхъ дѣтей въ 38 случаяхъ, Galatti примѣнялъ его тоже у дѣтей въ 27 случ., оба видѣли хорошіе результаты примѣненія его на больныхъ. Губкинъ, работая надъ сравнительнымъ усвоеніемъ трескового жира, липанина и сливочнаго масла у здоровыхъ людей, пришелъ къ тому заключенію, что липанинъ не имѣетъ пре-

имущества ни по вкусу, ни по усвояемости передъ тресковымъ жиромъ, а тѣмъ менѣе еще передъ сливочнымъ масломъ, и что прибавленіе къ жирамъ свободныхъ жирныхъ кислотъ съ цѣлью увеличить ихъ усвояемость едва-ли цѣлесообразно.

Изслѣдуемый мной липанинъ, приготовленный Kahlbaum'омъ въ Берлинѣ, представляетъ слегка желтоватую довольно подвижную маслянистую жидкость, напоминающую по виду прованское масло. Предварительные опыты съ липаниномъ состояли въ опредѣленіи его кислотныхъ и іодныхъ чиселъ.

Кислотныя числа липанина получались различныя, смотря по тому, какая навѣска бралась для опыта.

Навѣска 1.4384	Кислотное число 9.2	Навѣска 18.6963	Кислотное число 8.3
» 0.9205	» » 9.4	» 10.2858	» » 8.5
» 0.9827	» » 9.0	» 16.6308	» » 8.6

Изъ этого видно, что кислотное число находится въ нѣкоторой зависимости отъ величины взятой для опыта навѣски; поэтому-то въ руководствахъ по анализу жировъ рекомендуется для болѣе точныхъ опытовъ брать не менѣе 10 граммъ, для техническихъ же цѣлей, гдѣ не требуется особенной точности, вполне достаточно навѣска отъ 2,0 — 3,0 грам. Въ моихъ опытахъ кислотное число липанина надо принять равнымъ 8,5 mlg. NaHO, какъ болѣе точное и вполне отвѣчающее дѣйствительности.

Іодныя числа для липанина мной опредѣлены: 75.46, 74.1, 75.01. Уже судя по составу липанина мы были въ правѣ ожидать для него болѣе высокихъ іодныхъ чиселъ, чѣмъ найденныя, — такъ какъ іодное число олеиновой кислоты равно 89,8 — 90,5 а іодное число оливковаго масла 82 — 85, то значить для липанина оно не должно быть ниже 82. Такое предположеніе тѣмъ болѣе вѣроятно, что одно изъ достоинствъ липанина, которое выставляетъ на видъ фирма Kahlbaum, это именно его способность хорошо сохраняться даже въ теплое время года, и съ этой точки зрѣнія нельзя объяснить пониженіе іоднаго числа. Но съ другой стороны, если разсматривать липанинъ, какъ обыкновенный жиръ, который въ болѣе или меньшей степени способенъ прогоркнуть, то пониженіе іоднаго числа для липанина вполне понятно, — такъ какъ оно можетъ зависѣть отъ двухъ компонентов липа-

нина, — какъ оливковаго масла, такъ и олеиновой кислоты; оба они при своемъ прогорканіи оказываютъ одинаковое вліяніе на іодное число въ смыслѣ его пониженія.

Оливковое масло получается изъ мякоти плода оливковаго дерева. Въ продажѣ различаютъ много сортовъ оливковаго масла, достоинство которыхъ зависитъ отъ различныхъ обстоятельствъ, какъ-то: сорта оливокъ, степени ихъ зрѣлости, способа собиранія, силы прессованія и проч.

Обыкновенно различаютъ два главные сорта:

а) Масла съѣдобныя, изъ нихъ самое чистое прованское, получаемое изъ мякоти зрѣлыхъ плодовъ, блѣдно-желтаго цвѣта и пріятнаго вкуса, а затѣмъ слѣдуетъ обыкновенное оливковое масло, получаемое изъ молодыхъ плодовъ различной зрѣлости, свѣтло-желтаго цвѣта, его различаютъ до шести сортовъ подъ различными марками (AA, A, I, — IV).

б) Масла деревянные или фабричныя, куда относятся всѣ несъѣдобныя, добываніе ихъ различно; обыкновенно они мутны, имѣютъ непріятный вкусъ и запахъ, а для просвѣтленія требуютъ много времени, зеленый цвѣтъ таковыхъ маселъ зависитъ отъ хлорофила.

Масло легко прогоркаетъ (Benedikt и Schädler). Удѣльный вѣсъ чистаго оливковаго масла при 15° С 0,914 — 0,917.

По Allen'у прогорклія масла имѣютъ незначительный удѣльный вѣсъ, каждыя 5% свободныхъ кислотъ понижаютъ его на 0,0007. Отъ + 5° до + 4° С масло начинаетъ мутнѣть и выдѣлять бѣлыя кристаллическія зерна пальмитина и стеарина. Оливковое масло затвердѣваетъ при высшей температурѣ, чѣмъ всѣ другія масла, такъ по Chateau и Hartmann'у при + 2° С, а по Glassner'у при + 2,5° С оно принимаетъ консистенцію коровьяго масла, а около 0° оно дѣлается совершенно твердымъ.

Смѣсь кислотъ, выдѣленныхъ изъ оливковаго масла, застываетъ при 21 — 22° С (Bach, Thörner, Hübl), а плавится при 26° — 28,5° С.

Оливковое масло содержитъ 28% глицеридовъ твердыхъ предѣльныхъ кислотъ (стеаринъ, пальмитинъ и немного арахина) и 72% жидкихъ глицеридовъ, Назига находитъ еще въ оливковомъ маслѣ незначительныя количества льняной кислоты (6%). Это послѣднее обстоятельство подтверждается

и вырѣшимъ іоднымъ числомъ для оливковаго масла, которое въ среднемъ равняется 82,8, тогда какъ для 72% находящагося въ немъ олеина іодное число оливковаго масла должно было быть только 62.

Здѣсь же необходимо замѣтить, что въ продажѣ встрѣчаются оливковыя масла съ различной степенью кислотности. Такъ Salkowski находилъ 1.17%, Rechenberg 1.66% свободныхъ жирныхъ кислотъ, перечисленныхъ на олеиновую кислоту. По Allen'у изслѣдуемыя имъ оливковыя масла содержали отъ 2,2% до 25,1%, въ среднемъ 8,05% свободныхъ кислотъ, по Nordlinger'у отъ 3.87% до 27.16%, въ среднемъ 12.97% свободныхъ кислотъ, перечисленныхъ на олеиновую кислоту. Больше или меньше содержаніе свободныхъ жирныхъ кислотъ въ оливковомъ маслѣ отражается и на іодномъ числѣ въ томъ смыслѣ, что масла съ большею кислотностью обладаютъ болѣе низкими іодными числами.

Такимъ образомъ по іодному числу можно до нѣкоторой степени ориентироваться относительно чистоты и свѣжести оливковаго масла, — низкія іодныя числа будутъ указывать на значительную кислотность, а слѣдовательно и прогорклость его, а высокія іодныя числа — на подмѣсъ другихъ маселъ, употребляемыхъ для фальсификаціи оливковаго масла, какъ-то хлопчатниковаго, кунжутнаго, сурѣшнаго и проч. всѣ они показываютъ значительно большія іодныя числа. Hübl, изслѣдуя 20 пробъ оливковаго масла, даетъ для него іодныя числа отъ 81,6 до 84,5 и въ значительномъ большинствѣ случаевъ іодное число его не превышаетъ 85; а потому на основаніи болѣе высокаго для него іоднаго числа могутъ быть определены подмѣсы до 5% высыхающихъ и до 15% только что упомянутыхъ невысыхающихъ маселъ.

Взятое мной для опыта оливковое масло (Oleum olivatum provinciale II) хранилось давно въ лабораторіи и представляло значительную степень прогорканія, оно было мутно, зеленовато-желтоватаго цвѣта, содержало на днѣ осадокъ, запахъ его непріятный, прогорклый.

Прежде чѣмъ взять необходимыя пробы оливковаго масла для опытовъ, надо было его профильтровать; такъ какъ фильтрованіе масла при обыкновенныхъ условіяхъ идетъ очень медленно, то я производилъ его подъ разрѣженіемъ, — вставивъ

обыкновенную воронку помощью пробки въ коническую колбу, я послѣднюю соединилъ съ предохранительной бутылкой и насосомъ.

Послѣ фильтрованія масло получилось совершенно прозрачное; опредѣленіе кислотнаго и іоднаго чиселъ дало слѣдующіе результаты:

Кислотное ч.	26.49	25.9	26.5	26.2
Іодное ч.	47.8	49.7	48.4	48.2

Полученныя мною данныя для іодныхъ и кислотныхъ чиселъ оливковаго масла вполне подтверждаютъ вышеприведенное предположеніе о связи между ними; на основаніи полученныхъ кислотныхъ чиселъ я прихожу къ тому заключенію, что изслѣдуемое мной масло представляетъ высокую степень прогорканія, а соотвѣтственно этому получились низкія іодныя числа.

Кунжутное масло (*Ol. Sesami*) получается изъ сѣмянъ кунжута *Sesamum orientale* v. *sesamum indicum*. Оно принадлежитъ къ невысыхающимъ масламъ, употребляется въ пищу и, какъ болѣе дешевое, подмѣшивается къ миндальному, прованскому маслу. Оно желоватаго цвѣта, безъ запаха, приятно на вкусъ, очень трудно прогоркаетъ. Удѣльный вѣсъ его 0,9225—0,9230, затвердѣваетъ при -4°C до -6°C .

Кунжутное масло содержитъ глицериды стеариновой, пальмитиновой, олеиновой и льняной кислотъ и небольшое количество какого-то вещества, которое можетъ быть извлечено повторнымъ взбалтываніемъ съ крѣпкой уксусной кислотой. Кунжутное масло даетъ цвѣтную реакцію Boudouin'a съ сахаромъ и соляной кислотой. Небольшой кусокъ сахара обливаютъ соляной кислотой 23°Bé и взбалтываютъ съ двойнымъ объемомъ масла, причемъ самыя меньшія количества кунжутнаго масла даютъ красную окраску. Реакція, происходящая при этомъ, состоитъ въ образованіи фурфурола, послѣдній и даетъ цвѣтную реакцію въ соединеніи съ вышеупомянутымъ тѣломъ, химическая природа котораго еще не выяснена.

Взятое мной для опытовъ кунжутное масло было совершенно прозрачно, не смотря на его долгое храненіе въ лабораторіи, оно не имѣло прогорклата запаха. Найденныя мной

кислотныя и іодныя числа были таковы: кислотное число 1,7, іодныя числа 106.56, 109.37, 109.45. Іодныя числа другихъ авторовъ: 106 (Hübl), 102.7 (Moorl), 107—109 (Ulzer), 106—109 (Holde).

Здѣсь мы видимъ, что небольшому содержанию свободныхъ жирныхъ кислотъ въ кунжутномъ маслѣ отвѣчаютъ вполне нормальныя высокія J—числа.

Такимъ образомъ изслѣдуемыя мной масла, кунжутное, липанинъ и оливковое, представляютъ собой различныя степени прогорканія, — такъ кунжутное масло, имѣющее кислотное число 1,7, выраженное въ mlg. NaHO , представляетъ незначительную степень прогорканія; напротивъ, оливковое масло съ кислотнымъ числомъ 26,5 представляетъ уже высокую степень прогорканія, а Lipanin по своему кислотному числу 8,5 занимаетъ между ними среднее мѣсто.

Вѣсовое опредѣленіе свободныхъ жирныхъ кислотъ въ этихъ маслахъ было произведено по вышеописанному мной способу съ введеніемъ насыщеннаго воднаго раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Результаты опытовъ провижу въ видѣ таблицы:

№ по порядку.	Названіе масла.	ВЗЯТО			ПОЛУЧЕНО			Примѣчаніе.
		Навѣса.	Коефф. кислотн.	Кислотн.	Навѣса.	Коефф. кислотн.	Кислотн.	
1	Ol. Sesami.	18,6963	8,5	17,199	1,7	1,0079	132,5	При отдѣленіи кислотъ получился отдѣльный слой, нерастворимый въ петрол. эфирѣ. Онъ отдѣленъ, принявъ лакообразный видъ, даетъ реакціи на кислоты. По Benedikt'y безъ введенія солей.
2		10,2858	8,5	9,746	1,8	0,572	J. 76,1	
3		16,6308	8,6	15,5931	2,3	0,8874	180,0	
4	Ol. Olivarum.	19,5180	26,49	16,1498	6,4	3,2805	90,0	
5		9,435	25,9	7,2928	5,2	1,4607	93,6	
6		18,1173	26,5	14,543	5,5	3,2755	90,5	
7	Liparin.	13,6245	1,7	13,5116	0,45	0,1095	J. 91,84	
8		14,7317	1,7	14,5688	0,2	0,1479	141,7	
9		13,022	1,7	12,0465	0,5	0,6748	23,1	

Изъ этой таблицы можно видѣть, что этотъ способъ вполне примѣнимъ къ прогорклымъ масламъ; преимущество

его выступает еще рельефнее, если мы сравним результаты полученные съ *ol. sesami* при введении насыщеннаго раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или просто по способу Benedikt'a (опытъ № 9). При томъ и другомъ способѣ кислотныя числа полученнаго масла, которое теоретически должно быть нейтральнымъ, почти одинаковы, но за то получается громадная разница въ коэффициентахъ кислотности выдѣленныхъ свободныхъ жирныхъ кислотъ. Въ первомъ случаѣ, т. е. съ введеніемъ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ получаютъ чистыя жирныя кислоты, кислотныя и іодныя числа которыхъ вполне отвѣчаютъ почти теоретическимъ; совершенно обратное получается безъ введенія соли по Benedikt'у, въ послѣднемъ случаѣ мы имѣемъ смѣсь кислотъ съ масломъ или, пожалуй, вѣрнѣе сказать сильно кислотное масло, коэффициентъ кислотности его равняется 23,1. Но въ тоже время нельзя не обратить вниманія на то, что въ опытахъ съ *ol. olivatum* коэффициенты кислотности масла получились сравнительно большіе; кромѣ того, при отдѣленіи петролейнаго слоя съ кислотами, получились еще отдѣльный слой на границѣ со спиртоводнымъ, который, будучи отдѣленъ, принялъ лакообразный видъ. Съ большой степенью вѣроятности это выдѣленное тѣло, принявшее видъ лака, можно считать за измѣненную льняную кислоту, но какого характера эти измѣненія въ химическомъ смыслѣ, будетъ-ли это образование оксикислотъ льняной кислоты или ея ангидридовъ, я на основаніи своихъ опытовъ не могу рѣшить. Эти не вполне удачныя опыты съ *ol. olivatum* заставляютъ меня быть осторожнымъ въ смыслѣ обобщенія примѣненія предлагаемаго мной способа ко всѣмъ масламъ, такъ какъ для этого потребовался бы цѣлый рядъ опытовъ съ высыхающими маслами; я же могу только заключать, что этотъ способъ вполне применимъ и даетъ точныя результаты при обыкновенныхъ невысыхающихъ маслахъ.

Резюмируя свои опыты, я прихожу къ слѣдующимъ выводамъ.

1. Опредѣленіе свободныхъ жирныхъ кислотъ въ прогорклыхъ маслахъ титрованіемъ спиртовымъ Na_2K -щелокомъ даетъ точныя результаты, вполне отвѣчающіе вѣсовымъ опредѣленіямъ; навѣска должна быть не менѣе 10 граммъ и только

въ сильно прогорклыхъ маслахъ она можетъ быть меньше. CO_2 воздуха не оказываетъ вліянія на результатъ титрованія, но послѣдній находится въ зависимости отъ большого или меньшаго присутствія воды, такъ какъ при этомъ выступаетъ гидролитическое дѣйствіе воды на образующуюся при титрованіи соль фенолфталеина.

2. Опредѣленіе іодныхъ чиселъ по способу Hübl'я даетъ точныя результаты при избыткѣ Гюблевскаго раствора не менѣе 50% и при дѣйствіи его на масло не менѣе двухъ часовъ, въ противномъ случаѣ получаютъ неточныя и съ большими колебаніями іодныя числа для одного и тогоже масла.

3. Между кислотными и іодными числами прогорклыхъ маселъ наблюдается нѣкоторая взаимная связь, — масла съ большими кислотными числами даютъ низкія іодныя числа и наоборотъ, поэтому степень прогорканія маселъ можетъ быть опредѣляема не только по кислотному числу, но съ большей или меньшей вѣроятностью и по іодному числу.

4. Введеніе солей въ сухомъ видѣ, а лучше въ насыщенныхъ растворахъ, какъ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, препятствуетъ образованію прочной эмульсии въ способѣ Benedikt'a и способствуетъ быстрому раздѣленію слоевъ.

5. Вѣсовые способы Logier и Hager'a опредѣленія свободныхъ жирныхъ кислотъ въ маслахъ не могутъ дать точныхъ результатовъ, такъ какъ въ спиртѣ кромѣ кислотъ растворяются и масла и красящія вещества и проч.

6. Способъ Seag'a также не можетъ дать точныхъ результатовъ, примѣняемое для удаленія сѣроуглерода нагреваніе вызываетъ въ маслахъ измѣненія подобныя прогорканію.

7. Введеніе насыщеннаго воднаго раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и удаленіе петролейнаго эфира подъ разрѣженіемъ вмѣсто нагреванія, примѣненныя мной къ способу Benedikt'a, значительно сокращаютъ время производства опыта и даютъ точныя количественныя результаты.

Въ заключеніе считаю своимъ долгомъ выразить благодарность профессору С. А. Пржибытеку какъ за предложенную тему, такъ и за всѣ средства и указанія, которыми я пользовался при производствѣ настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА.

- R. Benedikt. Analyse der Fette und Wachsarten. III Auf. 1897.
- A. Лидовъ. Руководство къ химическому изслѣдованію жировъ и восковъ. 1894.
- И. Канонниковъ. Руководство къ химическому изслѣдованію питательныхъ и вкусовыхъ веществъ. 1891 г.
1. Schädler. Die Technologie der Fette und Oele. 1892.
 2. Kissling. Zeitschr. f. angew. Chemie. 1895. 44. Цит. по Бенедикту.
 3. Livache. Compt. rend. 1895. 120. 842. Цит. по Бенедикту.
 4. Ballantyne. Journal soc. Chem. Ind. 1891. 32. Цит. по Лидову.
 5. Лешъ. Къ вопросу о характерѣ жирныхъ кислотъ при прогорканіи маселъ. 1899. Дис.
 6. Scherer. Versuch einer popularen Chemie. 1795. Цит. по Spaeth'y.
 7. Spaeth Beiträge zur Kenntniss des Ranzigwerdens der Fette. Zeitschr. f. anal. Chemie. 1896.
 8. A. Schmid. Zur Prüfung der Fette auf Rancidität. Ref. Hygienische Bündschau. 1899. 536.
 9. G. Bianchi. Ueber die Bestimmung der Rancidität der Oele. Ref. Zeitsch. f. Unter. Nahr- und. Genussmittel. 1899. S. 583.
 10. E. Marx. Die Rancidität der Fette. Ref. Zeitschr. f. Unter. N-G-mittel. 1899. S. 383.
 11. C. Amthor. Ueber die Ursache der Ranzigkeit der Butter. Ref. Zeitschr. f. Unter. Nahr. und Genussmittel. 1899. S. 724.
 12. Никитинъ. Къ вопросу о прогоркаемости жировъ. Дисс. 1898.
 13. Якименко. О вліяніи нейтральныхъ солей на прогоркаемость жировъ. Дисс. 1899 г.

14. H. Schmidt. Ueber Vorgänge beim Ranzigwerden und den Einfluss Rahmpasterisirens auf die Haltbarkeit der Butter. Ref. Hygien. Ründschau. 1899.
15. J. König. Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. III Auf. 1893.
16. Франкфуртъ. Методы химическаго изслѣдованія веществъ растительнаго происхожденія. 1896 г.
17. O. Linde. Die massanalytische Bestimmung der Alkoloide. Archiv der Pharmazie. 1899.
18. А. Альбицкий. О нѣкоторыхъ превращеніяхъ олеиновой и другихъ близкихъ къ ней кислотъ. 1898.
19. L. E. de Wisser. Die Erstarrungspuncte der reinen Stearin- und Palmitinsäure. Ref. Zeitschr. f. Unters. N-G-mittel. 1899.
20. Wijs. Zur Jodadditionsmethode. Zeitschr. fur. Untersuch. Nahrungs- und Genussmittel. 1899. S. 721.
21. Farnsteiner. Ueber die Verwendung von Bencol bei der Bestimmung der Jodzahl der Fette. Zeitschr. f. Unter. N- und S-mittel. 1898.
22. Senkowski. Ueber Veränderungen der Oelsäure bei jahrelangem Aufbewahren. Zeitschr. f. Unt. N-G-mittel. 1898.
23. A. Scala. Ranzigwerden und Ranzigkeit der Fette. Ref. Zeitschr. f. Unters. 1898. S. 418.
24. Klecki. Untersuchungen über das Ranzigwerden und das Säurezahl der Butter. Zeitschr. f. analit. Chemie. 1895. S. 633.
25. Glaser. Ueber Indikatoren der Alkalimetrie. Zeitschr. f. Unters. N-S-mittel. 1899. S. 61.
26. F. Jean. Bestimmung der Asche in Fetten. Ref. Zeitschr. f. Unter. N-S-mittel. 1899. S. 378.
27. Каблуконъ. Теорія растворовъ Вантгофа и Аррениуса въ связи съ учениемъ о химическомъ равновѣсіи.
28. Губкинъ. О сравнительномъ усвоеніи тресковаго жира, липанина и сливочнаго масла здоровыми людьми. Дисс. 1890 г.

Положенія.

1. Способъ F. Jean'a количественнаго опредѣленія золы въ жирахъ и маслахъ по своей простотѣ и точности результатовъ заслуживаетъ широкаго примѣненія при санитарно-гигиеническихъ изслѣдованіяхъ.

2. Алкоголь, подобно насыщеннымъ воднымъ растворамъ нѣкоторыхъ солей, имѣетъ задерживающее вліяніе на гидролизъ мыловъ.

3. Врожденная глухота наблюдается сравнительно рѣдко, въ большинствѣ случаевъ наблюдается глухота приобрѣтенная, какъ результатъ самостоятельныхъ заболѣваній уха и послѣдовательныхъ при инфекціонныхъ формахъ. Появляясь въ раннемъ дѣтскомъ возрастѣ, глухота ведетъ къ глухонѣмотѣ, хотя бы ребенокъ до этого и говорилъ.

4. Аденоидныя разращенія у дѣтей вліяютъ на слухъ и общее ихъ развитіе, отсутствіе же носового дыханія вліяетъ на развитіе грудной клѣтки, а слѣдовательно всего организма; обыкновенно такіа дѣти въ школахъ являются малоуспѣшными, а потому желательнo, чтобы цѣлесообразное предложеніе Фонъ-Штейна изслѣдовать всѣхъ учащихся на аденоиды сдѣлалось бы обязательнымъ для школьныхъ врачей.

5. Примѣненіе кокаина для мѣстной анестезіи при небольшихъ операціяхъ должно быть рекомендуемо въ широкихъ размѣрахъ въ хирургической земской практикѣ.

6. Устройство санаторій для хроническихъ больныхъ можетъ только тогда принести существенную пользу, если пребываніе въ нихъ больныхъ будетъ возможно болѣе продолжительное время.

Curriculum vitae.

Тихонъ Васильевичъ Поповъ, сынъ сельскаго священника, уроженецъ Воронежской губерніи, родился въ 1863 г. Среднее образованіе получилъ въ Воронежской классической гимназій, отсюда въ 1882 году поступилъ въ С.-Петербургскій университетъ на естественное отдѣленіе физико-математическаго факультета, который окончилъ въ 1886 году со степенью кандидата. Въ томъ же году поступилъ въ ИМПЕРАТОРСКУЮ военно-медицинскую Академію и окончилъ въ 1890 г. со степенью лекаря съ отличіемъ. Какъ стипендіатъ военнаго вѣдомства былъ въ томъ же году назначенъ младшимъ врачомъ во 2-ую артиллерійскую бригаду. Въ 1891 году Окружнымъ военно-медицинскимъ инспекторомъ былъ прикомандированъ для научно-практическаго усовершенствованія къ Варшавскому Уяздовскому госпиталю, въ 1892 году возвратился изъ этой командировки. Въ 1895 году былъ зачисленъ въ запасъ чиновниковъ военно-медицинскаго вѣдомства и занялъ мѣсто завѣдующаго Уральской киргизской общественной больницей, учрежденной въ память событія 17-го Октября 1888 года. По ходатайству Г. военнаго губернатора Уральской области зачисленъ сверхштатнымъ младшимъ медицинскимъ чиновникомъ при Медицинскомъ Департаментѣ, оставаясь завѣдующимъ той же больницей.

Въ 1899 году зачисленъ въ штатъ сельскихъ врачей Уральской области и въ Сентябрѣ м-цѣ того-же года прикомандированъ Медицинскимъ Департаментомъ къ академіи для научно-практическаго усовершенствованія на одинъ годъ.

Экзаменъ на степень доктора медицины сдалъ въ 1899/1 учебномъ году. Настоящую работу „къ вопросу о способахъ количественнаго опредѣленія свободныхъ жирныхъ кислотъ въ прогорклыхъ жирныхъ маслахъ“ представляетъ въ качествѣ диссертациі на степень доктора медицины.