

Серія докторскихъ диссертаций, допущенныхъ къ защитѣ въ ИМПЕРАТОР-
СКОЙ Военно-Медицинской Академіи въ 1900—01 учебномъ году.

615.2 : 614.3

№ 17.

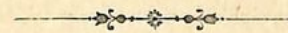
157
18

КЪ ВОПРОСУ
О ПРОГОРКАНІИ ЖИРОВЪ
ВЪ ПРИСУТСТВИИ СКИПИДАРА.

Изъ фармацевтической лабораторіи проф. Ст. А. Пржибытека.

ДИССЕРТАЦІЯ
НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ
Н. А. ИВАНОВА.

Цензорами диссертации, по порученію Конференціи, были профессора:
А. П. Діанинъ, Ст. А. Пржибытень и приватъ-доцентъ В. А. Левашевъ.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія «СВЕРЬ», Пантелеймонская ул., д. 5
1900.

Докторскую диссертацию лекаря **Николая Александровича Иванова** подъ заглавіемъ: «Къ вопросу о прогорканіи жировъ въ присутствіи скипидара» 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, Декабря 2 дня 1900 года.

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

СОДЕРЖАНІЕ.

- I. Введеніе.
- II. Химич. свойства жировъ вообще, хим. свойства жирн. кислотъ и составъ жировъ, взятыхъ для изслѣдованія.
- III. Историческій очеркъ и современное состояніе ученія о прогорканіи.
- IV. Описаніе постановки опытовъ, и хим. свойства скипидара.
- V. Опредѣленіе кислотности.
- VI. Опредѣленіе омыляемости.
- VII. Опредѣленіе іодныхъ чиселъ.
- VIII. Опредѣленіе жирныхъ кислотъ по способу Farnsteiner'a.
- IX. Результаты анализовъ, ихъ разборъ, выводы и заключеніе.

Объясненіе главнѣйшихъ сокращеній:

- Ch. Ztg. = Chemiker Zeitung.
M. = Monatshefte für Chemie.
B. = Berichte d. deutschen Chemischen Gesellschaft.
J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
Z. = Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. a Ch. = Zeitschrift für angewand. Chemie.
V. = Zeitschrift für Untersuchung d. Nahrungs und Genuss-Mittel (neue folge der Vierteljahresschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie der Nahrungs und Genuss-Mittel. et c.
H. Ann. = Helffenberger Anualen.
Ch. Cntrbl. = Chemisches Centralblatt.
- 

I.

Еще въ глубокой древности человекъ сталъ примѣнять въ домашнемъ обиходѣ нѣкоторыя жиры, какъ въ пищу, такъ и для освѣщенія, а съ теченіемъ времени и для медицинскихъ цѣлей. Изъ пищевыхъ жировъ растительнаго происхожденія наиболѣе распространеннымъ являлось оливковое масло, а изъ животныхъ— коровье масло и сало бычачье и свиное, которыя нашли потомъ примѣненія для приготовленія различнаго рода маселъ. Съ возрастаніемъ потребленія коровьяго масла, какъ одного изъ главныхъ пищевыхъ жировъ, въ виду сравнительно быстрой измѣняемости его отъ порчи, появилось, прежде всего въ хозяйствѣ, а потомъ и въ торговлѣ, по мѣрѣ ея развитія, стремленіе къ сохраненію продуктовъ въ прокъ такъ, чтобы первоначальныя качества, придававшіе имъ цѣнность, не измѣнялись бы возможно долгое время при храненіи. Такимъ образомъ появилось храненіе масла и иныхъ продуктовъ въ прохладномъ мѣстѣ, въ водѣ, на льду и въ соленомъ видѣ, а у насъ въ Россіи топленіе масла. По мѣрѣ же развитія научныхъ знаній явились попытки, какъ къ установленію состава жировъ, такъ и къ опытной повѣркѣ дошедшихъ до насъ съ глубокой древности приемовъ храненія, которые, повидимому, должны быть признаны наиболѣе цѣлесообразными и при нашихъ современныхъ знаніяхъ по бактериологіи и химіи. Но хотя попытки научнаго освѣщенія процессовъ, происходящихъ при измѣненіи жировъ и изученіе ихъ химическаго состава относится еще къ XVIII ст.,

тѣмъ не менѣе вопросъ, какъ относительно сущности измѣненій жировъ при ихъ храненіи, такъ и химическій составъ ихъ и въ настоящее время является мало выясненнымъ въ особенности въ смыслѣ измѣненій отдѣльныхъ составныхъ частей жировъ, ибо % содержаніе ихъ до сихъ поръ не установлено точно, равно какъ и не опредѣлена точно химическая натура появляющихся при этомъ новыхъ тѣлъ.

Если обратиться къ исторіи развитія современнаго состоянія учения о порчѣ жировъ, т. е. о тѣхъ причинахъ и измѣненіяхъ, которымъ подвергаются высыхающіе и не высыхающіе жиры при ихъ обычномъ храненіи на воздухѣ и которыя обнимаются словомъ «прогорканіе» жировъ—«прогорклый жиръ», то мы увидимъ, что взгляды многочисленныхъ изслѣдователей могутъ быть подведены подъ одну изъ слѣдующихъ трехъ категорій: или прогорканіе сводится къ чисто химическому процессу, происходящему подъ вліяніемъ кислорода воздуха (въ присутствіи свѣта и влажности), или же причиной прогорканія выступаютъ различнаго рода бактеріи (одинъ какой либо видъ или смѣсь различныхъ видовъ) или, наконецъ, что причиной прогорканія является особаго рода ферментъ бѣлковой натуры (напримѣръ въ коровьемъ маслѣ и въ оливковомъ маслѣ). Но прежде чѣмъ привести въ хронологической послѣдовательности взгляды различныхъ авторовъ на процессы прогорканія, позволю себѣ сказать нѣсколько словъ о химическомъ составѣ жировъ вообще, начало изслѣдованію которыхъ было положено въ концѣ XVIII ст.

II.

Уже въ 1779 г. Scheele отъ кипяченія оливковаго масла съ глетомъ получилъ жидкость, называвшуюся долго потомъ Шеелевой сластью, т. е. глицеринъ. Далѣе многое выяснилось Chevreul, потомъ Berthelot доказалъ путемъ синтеза, что жиры по строенію суть сложные эфиры.

Благодаря Wurtz'у, доказавшему, что глицеринъ есть 3-хъ атомный спиртъ, а также цѣлому ряду изслѣдователей, какъ то König'у, Rechenber'у, Heintz'у, Hener'у, Reichert'у, въ настоящее время принимается, что жиры суть эфиры высшихъ жирныхъ кислотъ, образующіеся отъ соединенія ихъ съ глицериномъ (глицериды) или другими высшими спиртами.

Такимъ образомъ подъ общимъ названіемъ «жиры» подразумеваются всѣ вещества, получаемыя изъ животнаго или растительнаго царства, главная масса коихъ состоитъ изъ глицериноваго или другихъ эфировъ высшихъ жирныхъ кислотъ въ смѣси со свободными кислотами ¹⁾: Въ зависимости отъ консистенціи различаются: а) жидкіе жиры — «масла» въ собственномъ значеніи этого слова, таковы растительныя масла, б) полужидкіе, легкоплавкіе жиры (смазцы, коровье масло) и в) твердые жиры.

При нагреваніи съ основаниями, разведенными кислотами или съ перегрѣтымъ паромъ жиры разлагаются на жирныя кислоты (или ихъ соли) и алкоголи; этотъ процессъ называется омыленіемъ. Въ настоящее время не смотря на трудность изслѣдованія, въ виду легкой измѣняемости высшихъ гомологовъ непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ, намъ извѣстны слѣдующія жирныя кислоты входящія въ составъ жировъ и восковъ:

¹⁾ Benedikt. Analyse der Fette. 1897.

		Физическія свойства.	t° затверд.	t° плавленія	t° кипѣнія
1) уксуснаго ряда C _n H _{2n} O ₂					
хим. форм.					
C ₄ H ₈ O ₂	масляная (въ испорченн. маслѣ).	жидкость уксуснаго запаха Уд. в. при +14°=0.958	-19	-2+2	162,3
C ₅ H ₁₀ O ₂	изоловалеріановая (находится въ жирѣ дельфиновъ).	пахнущая жидкость. Уд. в. при 0° =0.9467	-57	-51	173,7
C ₆ H ₁₂ O ₂	капроновая (изобутиль-уксусная) (находится въ коровьемъ маслѣ).	жидкость Уд. в. при +20°=0.925	ниже -18	—	199,7
C ₈ H ₁₆ O ₂	каприловая (находится въ лимбургскомъ сырѣ).	жидкость Уд. в. при +20°=0.914	+12	+16,5	236,237
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	каприновая (въ коровьемъ маслѣ и въ лимбургскомъ сырѣ).	тонкія иглы	—	+30,0	268—271
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	умбеллуловая, ундекло-вая, ундекановая.	чешуйчато-кристаллическая пахнущая масса	—	28,5	275—280
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	лауриновая (въ лавровомъ и кососовомъ маслахъ).	иглки	—	43,6	225 при 100 mm.
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	миристиновая (въ oleum Myristicae).	кристаллизуется листочкамъ	—	53,8	250,5 при 100 mm.
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	изоцетиновая (въ сѣмянахъ Jatropha Curcas).	листочки	—	55	—

		Физическія свойства	t° затверд.	t° плавленія	t° кипѣнія
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	пальмитиновая (въ пальмовомъ и иныхъ маслахъ и жирахъ).	кристал. въ иглчатыхъ д. узахъ	—	62	350
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	датуриновая (въ сѣмянахъ Datura Stramonium).	тонкія иглы (изъ алко-голя)	—	55	—
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	стеариновая (въ большинствѣ растит. и жив. жировъ)	листочки	—	71—71,5	359—383
C ₂₀ H ₄₀ O ₂	арахиновая (въ коровьемъ маслѣ, въ arachis hypogaea; въ сѣм. Nephelium lappaceum).	маленькіе блестящіе листочки	—	75	—
C ₂₂ H ₄₄ O ₂	бегеновая (въ бегеновомъ маслѣ).	иглы	—	73—78	—
C ₂₄ H ₄₈ O ₂	лигноцериновая (въ маслѣ земляного орѣха).	иглы	—	80,5	—
C ₂₄ H ₄₈ O ₂	карнаубовая (въ карнаубовомъ воскѣ).	—	—	72,5	—
C ₂₅ H ₅₀ O ₂	гіэновая (изъ Нуаена Striata).	кристалл. крупинки	—	—	—
C ₂₇ H ₅₄ O ₂	церотиновая (въ пчелин. воскѣ).	кристаллич.	—	78,0	—
C ₃₀ H ₆₀ O ₂	мелиссовая (вмѣстѣ съ карнаубовой к.).	кристаллич.	—	90,0	—

		Физическія свойства	t° затверд.	t° плавленія	t° кипѣнія
2) Акрилового ряда C_n H_{2n-2}O₂					
C ₅ H ₈ O ₂	тиглиновая (въ кротоновомъ маслѣ).	триклиническія пластинки съ запахомъ бензойной кислоты.	—	64,5	198,5
C ₁₆ H ₃₀ O ₂	гипогеевая (въ орѣховомъ маслѣ изъ <i>Arachis hypogaea</i>)	иглчатые друзы	—	33,0	—
C ₁₆ H ₃₀ O ₂	физеталева (въ головкахъ <i>Physeter macrocephalus</i> Shaw.)	—	—	30,0	—
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	олеиновая (въ большинствѣ растит. и жив. жировъ)	жидкость безъ запаха и вкуса	—	14,0	250,0
C ₁₉ H ₃₆ O ₂	диглиновая (въ диглиновомъ жирѣ).	желтое масло	0	—	—
C ₂₂ H ₄₂ O ₂	эруковая (въ жирномъ маслѣ бѣлой и черной горчицы).	длинные тонкія иглы	—	33—34	281 при 30 mm.
3) ряда C_n H_{2n-4}O₂					
C ₁₇ H ₃₀ O ₂	элеомаргариновая (въ сѣменахъ <i>Elaeocosa vernicia</i>).	ромбическія пластинки	—	48	—
C ₁₈ H ₃₂ O ₂	линолевая (въ льняномъ маслѣ, маковомъ и коноплянномъ и др. жирахъ).	слабо-желтовое масло Уд. в. 0,92	ниже —18	—	—
C ₁₈ H ₃₂ O ₂	таририновая (въ плодахъ <i>Piscammia Tariri</i>).	—	—	50,5	—

		Физическія свойства	t° затверд.	t° плавленія	t° кипѣнія
4) ряда C_n H_{2n-6}O₂					
C ₁₈ H ₃₀ O ₂	линоленовая	жидкость, пахнущая рыбнымъ жиромъ почти во всѣхъ растит. и животн. жирахъ.	—	—	—
C ₁₈ H ₃₀ O ₂	изолиноленовая		—	—	—
C ₁₈ H ₃₀ O ₂	іекориновая		—	—	—
5) C_n H_{2n-8}O₂					
C ₁₇ H ₂₆ O ₂	терапиновая (въ тресковомъ жирѣ).	открыта Heverdahl'емъ, мало изучена.	—	—	—
C ₁₈ H ₂₈ O ₂	названа Mulder'омъ ²⁾ тоже линоленовой кисл., встрѣчается рядомъ съ олеиновой кислотой.	—	—	—	—
6) ряда C_n H_{2n-2}O₃					
C ₁₈ H ₃₄ O ₃	оксиполеиновая	масло	—	—	—
C ₁₈ H ₃₄ O ₃	рициноловая (въ касторовомъ маслѣ).	кристалл.	—	16—17	250 при 15 mm.
C ₁₈ H ₃₄ O ₃	рициновая	блестящія листочки	—	—	—
C ₁₈ H ₃₄ O ₃	рапиновая (въ рапновомъ маслѣ).	жидкость	—	—	—

¹⁾ P. Möller: Cod. liver oil and. Chemistry. London and Christiania, 1895.

²⁾ Z. 1884.

а изъ спиртовъ въ жирахъ и воскахъ находятся:

1) ряда $C_n H_{2n+2} O_3$.

$C_3 H_8 O_3$. — глицеринъ.

2) ряда $C_n H_{2n+2} O$.

$C_{16} H_{34} O$ цетиловый алкоголь.

$C_{18} H_{38} O$ октадециловый »

$C_{27} H_{56} O$ церилаловый и изоцерилаловый.

$C_{30} H_{62} O$ мирициловый (мелиссовый).

3) ряда $C_n H_{2n} O$.

$C_{10} H_{20} O$ не названъ.

$C_{11} H_{22} O$ тоже.

$C_{12} H_{24} O$ ланолиновый алкоголь ¹⁾.

4) ароматическаго ряда.

$C_{26} H_{44} O$ холестеринъ.

$C_{26} H_{44} O$ фитостеринъ.

$C_{26} H_{44} O$ изо-холестеринъ.

Разсмотримъ теперь немного подробнѣе свойства кислотъ и алко-голей, входящихъ въ составъ тѣхъ жировъ, которые служили объ-ектами нашихъ опытовъ и изъ нихъ познакомимся главнымъ образомъ съ встрѣчающимися въ нихъ высшими наиболѣе непредѣльными гомологами, ибо, очевидно, они, какъ сами по себѣ, такъ и ихъ жиры, являясь наиболѣе нестойкими въ химическомъ смыслѣ тѣлами, скорѣе другихъ могутъ подвергнуться тѣмъ или инымъ измѣненіямъ.

Такими кислотами изъ ряда $C_n H_{2n} O_2$ являются лауриновая

¹⁾ Marchetti Gazz. Chim. Ital. 1895, n. Benedikt.

кислота (находится въ oleum lauri), миристиновая (въ oleum nucistae), пальмитиновая, стеариновая, арахиновая кислоты (встрѣчаются въ ol. olivatum, axungia porci, sebum bovinum), изъ ряда $C_n H_{2n-2} O_2$ олеиновая (въ жирахъ растительнаго и животнаго происхожденія), изъ ряда $C_n H_{2n-4} O_2$ линолевая и изъ ряда $C_n H_{2n-6} O_2$ лино-леновая, встрѣчающіяся тамъ же.

Лауриновая кислота $C_{12} H_{24} O_2$ — кристаллизуется изъ спирта въ иглахъ, плавится при $43,6^\circ$, замѣтно растворима въ кипящей водѣ. Первая изъ кислотъ этого ряда перегоняющаяся безъ раз-ложенія на воздухѣ.

Миристиновая кислота $C_{14} H_{28} O_2$ очень сходна съ $C_{12} H_{24} O_2$, вполне нерастворима въ водѣ, плавится при $t^\circ 53,8^\circ$ находится въ небольшомъ количествѣ въ бычачьемъ салѣ. При долгомъ на-грѣваніи ея съ NH_3 образуется: винокаменная и адипиновая ки-слоты и въ небольшихъ количествахъ — глутаровая, щавелевая, кор-ковая и пимелиновая кислоты ¹⁾.

Пальмитиновая кислота $C_{16} H_{32} O_2$ представляется въ видѣ кристаллической бѣлой массы, состоящей изъ собранныхъ въ отдѣльные щетки иглочекъ, безъ запаха и вкуса, плавится при $t^\circ 62^\circ$, образуя жидкость Уд. в. = 0,8527; t° затвердѣванія = $62,618^\circ$ (de Wisser) ²⁾.

При t° около 350° перегоняется въ болѣе своей массѣ безъ разложенія; оставляетъ на бумагѣ жирное пятно. Разведен-ные кислоты на нее не дѣйствуютъ, растворяется съ крѣпкой $H_2 SO_4$ и выпадаетъ при разведеніи ея. Кипящая NH_3 растворяетъ ее очень медленно.

Стеариновая кислота $C_{18} H_{36} O_2$ представляетъ изъ себя блестящія листочки, плав. при $69^\circ,2$ а по Зайцеву при 71° — $71^\circ,5$; t° застыванія по de Wisser'у ²⁾ = $69^\circ,32$; при $t^\circ 11^\circ$ ея Уд. в. почти равенъ Уд. в. воды.

Она не имѣетъ вкуса и запаха, оставляетъ жирное пятно на бумагѣ; перерастворима въ водѣ, легко въ кипящемъ спиртѣ. При

¹⁾ Beilstein. I. 1893.

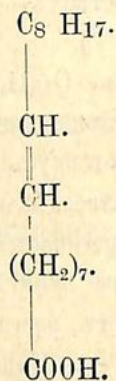
²⁾ Ch. Z. 1885. 830.

нагрѣваніи до 200° съ сѣрой Altschul¹⁾ получили продукты замѣщенія, которые должны быть идентичны съ описанной Benedikt'омъ и Ulzer'омъ²⁾ сѣрно-масляной кислотой.

Арахидовая кислота $C_{20}H_{40}O_2$ плавится при 77°, очень трудно растворима въ холодномъ алкоголѣ при кипяченіи же ея съ алкоголемъ часть ея соединяется со спиртомъ и даетъ этиловый эфиръ; легко бромится въ присутствіи краснаго фосфора; даетъ соединеніе съ $C_3H_5(OH)_3$ моно-, ди-, и три-арахинъ.

Олеиновая кислота $C_{18}H_{34}O_2$ способна или присоединять 2 атома водорода и давать $C_{18}H_{36}O_2$ или же рядъ дву-галлондо-замѣщенныхъ продуктовъ.

При окисленіи ея въ щелочной средѣ $KMnO_4$ она даетъ діоксистеариновую кислоту. По Baruch'у³⁾ она имѣетъ слѣдующее строеніе.



Температура плаванія 14°, —затвердѣванія 4°. Жидкость безъ цвѣта и запаха, Уд. в. при 14° = 0.898, не дѣйствуетъ, будучи вполне чистой, на синюю лакмусовую бумажку и не обезцвѣчиваетъ красный растворъ феноль-фталейна. При стояніи на воздухѣ желтѣетъ, пріобрѣтаетъ прогорклый запахъ и начинаетъ давать кислую реакцію на лакмусъ.

1) Z. a. Ch. 1895, 535.

2) M. 1887, 2081.

3) B. 27, 172.

При пропусканіи струи воздуха черезъ нагрѣтую до 200° олеиновую кислоту получается окислененная кислота¹⁾; при дѣйствіи 4-хъ частей Br. на 7 вѣсовыхъ частей олеиновой кислоты получается дибромостеариновая кислота $C_{18}H_{33}COOH + Br_2 = C_{18}H_{33}Br_2COOH$ — желтое масло, а по изслѣдованію v. Hübl'я точно также идетъ процессъ при дѣйствіи его іодуртутнаго раствора; при храненіи ея эта способность къ присоединенію падаетъ, что по Fahrion'у²⁾ слѣдуетъ отнести насчетъ происходящей при этомъ ея полимеризаціи.

При сплавленіи съ KNO (Wagentrapp) распадается на пальмитиновую кислоту и уксусную: $C_{18}H_{34}O_2 + 2KNO = C_{16}H_{32}O_2 + C_2H_3KO_2$. $KMnO_4$ въ щелочномъ растворѣ окисляетъ ее въ діоксистеариновую кислоту.

При дѣйствіи уксусной кислоты даетъ твердую элаидиновую кислоту; даетъ моно-, ди- и три-олеинъ; послѣдній представляетъ изъ себя жидкость, кипящую безъ разложенія въ пустотѣ, мало растворимую въ спиртѣ, легко въ эфирѣ.

Линолевая кислота $C_{18}H_{32}O_2$ прежде отождествлялась съ льняной кислотой (жидкая кислота льнянаго масла), которая, какъ оказалось, состоитъ изъ трехъ кислотъ: линолевой, линоленовой и изолиноленовой; она выдѣлена Назиг'ой³⁾ изъ жидкихъ кислотъ коноплянаго масла въ видѣ тетробромида съ точкой плавленія 114°—115°, который, будучи возстановленъ съ помощію цинка и спиртоваго раствора хлористаго водорода, даетъ жидкую $C_{18}H_{32}O_2$. При окисленіи ея $KMnO_4$ въ щелочномъ растворѣ получается сативинная (тетраоксистеариновая) кислота $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ ⁴⁾, имѣющая подъ микроскопомъ игольчатое строеніе, плавящаяся при 173°.

Линоленовая кислота $C_{18}H_{30}O_2$ получена Назиг'ой⁵⁾ при возстановленіи цинкомъ и спиртовымъ растворомъ HCl гексабромида, т. плавленія 177°, изъ жирныхъ кислотъ льнянаго масла;

1) Benedikt und Ulzer Zeitschrift f. Chem. Jnd. 1887. N. 9

2) Ch. Ztg. 1893. 484.

3) M. VIII.

4) Bauer und Nazura. M. VII. 8.

5) M. VIII.

полученное такимъ образомъ жидкое масло имѣеть іодное число 245, тогда какъ теоретически $C_{18}H_{30}O_2$ можетъ присоединить J_6 , или 1,0—0,274 J, т. е. іодное число должно быть равнымъ 274. При окисленіи щелочнымъ растворомъ $KMnO_4$ даетъ соответственную гексаоксистеариновую кислоту—линузиновую кислоту $C_{18}H_{30}O_2(OH)_6$ — кристаллическія ромбическія пластинки t° плавленія 203—205°.

Но прежде чѣмъ перейти къ исторіи развитія ученія о прогорканіи, рассмотримъ добываніе, свойства и х. составъ жировъ, послужившихъ для нашихъ опытовъ.

Оливковое масло получается изъ мякоти плода olea europaea; въ продажѣ встрѣчается очень много различныхъ сортовъ, достоинство которыхъ зависитъ, между прочимъ, отъ самихъ маслинъ, способа приготовленія, времени сбора и т. д.; цвѣтъ его бываетъ отъ золотистаго или зеленаго до безцвѣтнаго. Въ мякоти плода по послѣдованію Tholomei ¹⁾ содержатся экзимы—олеазы, производящія такъ называемое броженіе масла; эти олеазы при производствѣ масла переходятъ въ него и отъ нихъ зависитъ его выцвѣтаніе, ибо, по удаленіи ихъ взбалтываніемъ съ водой, масло сохраняетъ свою окраску на свѣту. Уд. в. масла при 15° C. отъ 0,914 (Allen) до 0,918 (Ulzer).

Оно имѣеть кислую реакцію, зависящую отъ свободныхъ жирныхъ кислотъ, количество которыхъ, будучи перечислено на олеиновую кислоту равно 1,66 (Rechenberg), 1,70 (Salkowski). Это самыя низкія величины изъ цифръ, даваемыхъ различными изслѣдователями, ибо Allen даетъ для кислотности оливковаго масла цифры отъ 2,2—25,1, среднее 8,05, Nördlinger среднее—12,97, а Ulzer для большинства имъ изслѣдованныхъ маселъ находилъ кислотность равную 3—20%, въ другихъ же 20—25%, а въ немногихъ кислотность была выше 25%.

Оливковое масло содержитъ около 28% твердыхъ глицеридовъ и около 72% жидкихъ триглицеридовъ, принимавшихся ранѣе за

¹⁾ Atti Acc. di Lincei. Rndet. 1896, n. Benedict, Anal. d. Fette.

чистый триолеинъ, пока Nazuga и Grüssner ¹⁾ не нашли линолевой кислоты, присутствіе которой объяснило казавшуюся несоответственно высокой цифру для іоднаго числа оливковаго масла, ибо если 1,0 триолеина поглощаетъ 82% іода, то, при содержаніи его въ количествѣ 72%, 1,0 масла долженъ бы имѣть іодное число равнымъ лишь 62, а между тѣмъ оно въ среднемъ выше 75. По изслѣдованіямъ Farnsteiner'a ²⁾ въ оливковомъ маслѣ до 70% олеиновой кислоты, до 10% твердыхъ кислотъ (стеариновой, пальмитиновой и арахидиновой) и до 15% болѣе непредѣльныхъ жидкихъ кислотъ, которыя состоятъ изъ линолевой и линоленовой кислотъ, (послѣдней очень немного). Для нашихъ опытовъ служило huile de vierge уд. в. 0.916, желтовато-зеленоватаго цвѣта.

Свиное сало представляетъ изъ себя бѣлое жирное вещество безъ запаха, съ сладковатымъ жирнымъ вкусомъ; при средней t° оно имѣеть консистенцію киселя; оно равномерно по всей своей массѣ и едва зернисто на ощупь.

Т. пл. около 33°, уд. в. отъ 0,930—0,940 ³⁾. Свиное сало состоитъ изъ пальмитина, стеарина и олеина въ своей главной массѣ, къ которымъ примѣшаны и нешія жирныя кислоты; содержитъ до 0,25% неомыляемыхъ веществъ (Allen и Thomson).

Содержаніе непред. ж. кислотъ признается всеми изслѣдователями для американскаго св. сала, а для европейскаго взгляды авторовъ расходятся: одни (Benedikt, Nazuga) отрицаютъ ихъ присутствіе, другіе же находили всегда или линолеиновую (Fhagion ⁴⁾) или же линолевою и линоленовую кислоты (Farnsteiner ⁵⁾).

Этотъ послѣдній даетъ слѣдующій составъ для свиного сала: твердыхъ ж. кисл.—52,2%, олеиновой кисл.—39,2 болѣе непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ 25,9%, въ числѣ которыхъ находится умѣренное количество линоленовой кислоты. Свиное сало

¹⁾ Benedict. 447.

²⁾ Оригин. статьи въ V. 1899 и 1900 гг.

³⁾ Hager. Руководство къ фармац. и мед. хим. практ. р. перев. 1889.

⁴⁾ Ch. Ztg. 1898.

⁵⁾ l. c.

имѣть кислую реакцію равную (по олеиновой кислот.) 0,42 (Dieterich) 0,098—0,564% (Späth).

Употребленное для опытовъ, свиное сало удовлетворяло всѣмъ требованіямъ для него, которыя ему предъявляются Hager'омъ (l. c).

Unguentum populeum представляетъ изъ себя зеленатоватую мазь приготавливаемую по Р. Ф. слѣдующимъ образомъ. Прежде всего получается настаиваніемъ 2 частей тополевыхъ почекъ на 8 ч. 90% спирта впродолженіе 12 часовъ съ послѣдующимъ отжиманіемъ и выпариваніемъ до густоты экстракта—*extractum gemmatum populi*, который уже смѣшивается съ чистымъ свинымъ саломъ такъ: берется 1 часть *extr. gemm. pop.*, 1 часть *alcoholi 90%* и 8 частей *adipis suilis eloti*, что по смѣшеніи и даетъ такъ называемую тополевою помаду.

Oleum lauri, бабковая мазь, представляетъ изъ себя жиръ консистенція мази, зернистый, зеленый съ салнымъ лавровымъ запахомъ и горькимъ, жирнымъ, бальзамическимъ вкусомъ; получается изъ плода и листьевъ *Laurus nobilis*; т. плавленія его 33°—36° (Willow), 32—34 (De Negri und Fabris); состоитъ главнымъ образомъ изъ три-лаурина, небольшого количества миристина, а также смолы, хлорофилла и эфирнаго масла, придающаго ему запахъ, а по Wallach'у изъ цинеола, пинена¹⁾ и лауриновой кислоты²⁾. Масло, получаемое изъ листьевъ калифорнскаго лавра (*Laurus calif. oregonensis calif.*) содержитъ терпинеоль, повидимому, идентичный съ β — борнеоломъ ($C_{10}H_{17}OH$), т° кипѣнія 167°—168° и умбелловое масло ($C_8H_{12}O$), кипящее при 215°—216°³⁾. Иодное число лаврового масла по v. Hubl'ю 49,0, по de Negri u. Fabris 67,6; Köfistorfer'овское по Allen'у 198,9 по de Negri u. Fabris 197,5. De Negri und Fabris для *ol. lauri indic.* даютъ слѣдующія цифры: иодное число 118,8, омыляемость 170,0, кислотность 33,0;

¹⁾ Wallach A. 252; Brühl, B. 23. 546.

²⁾ Blas. A. 234.

³⁾ Stillman B. 13. 629.

Уд. в. при 15° С. 0.926; т. пл. 24°—26°. Взятое для опытовъ масло имѣло т. пл. 35°.

Oleum Nucistae (ol. myristicae expressum, bulgyrum nucistae, oleum n. moscatae)—выжатое мускатное масло приготавливается выжиманіемъ при нагрѣваніи т. н. мускатныхъ орѣховъ; лучшимъ сортомъ считается явайское м. масло, привозимое въ Европу въ видѣ продолговатыхъ, четырехугольныхъ кусковъ, толщиною въ руку, завернутыхъ въ дубъ или листья пизанга. Оно имѣетъ консистенцію сала, но болѣе хрупко, красновато-желтаго или желтовато-бураго цвѣта, съ бѣловатыми и красноватыми жилками; завернутое въ бумагу, при закиганіи горитъ почти безъ дыма, свѣтлымъ почти не коптящимъ пламенемъ, не оставляя при задуваніи неприятнаго салнаго запаха. Вкусъ пріятный, жирный, похожій на мускатные орѣхи; хорошо растворимо въ кипящихъ алкоголѣ и эфирѣ, т. плавл. 42°—46° (Hager) 47°—48° (Rudolf) 38,5—51° (Dieterich); Уд. в. 0.995.

Состоитъ (по Benedikt'у) изъ 4% (6—8% Hager) эфирнаго масла, 44% твердаго жира, главная составная часть котораго миристинъ, и жидкаго жира, который представляетъ изъ себя жирное масло, Уд. в. 0.870—0.930 и состоитъ по Sacht'у¹⁾ изъ углеводовъ, изомерныхъ терпентиному маслу и масла, содержащаго кислородъ. По Wallach'у²⁾ и Semmler'у³⁾ содержитъ миристинъ $C_{12}H_{14}O_3$ — кристал. масса, плавящаяся при 90°, 2 Уд. в. при 25°С 1,501; т. кип. 142°—149° при 10 mm. Иодное число мускатнаго масла—31 (v. Hubl), 40—52 (Dieterich), 56, 50,4, 80,8 (E. Späth); омыляемость 148—191,4—234.0.

Имѣвшееся для опытовъ *ol. nucistae* плавилось при 50°, въ остальныхъ свойствахъ вполне соответствовало даваемому описанію. Всѣ масла и *unguentum popul.* передъ анализомъ были профильтрованы черезъ шведскую бумагу, причемъ твердые жиры были расплавлены и фильтровались при помощи плантамуровской воронки;

¹⁾ J. 1862.

²⁾ B. 23. 1805.

³⁾ A. 227. 228. 262. 105,

получавшіяся расплавленные жиры представляли изъ себя вполне прозрачныя однородныя жидкости, которыя охлаждались при помѣшиваніи, дабы достигнуть наибольшаго смѣшенія составныхъ частей, имѣющихъ разныя температуры застыванія.

III.

По мѣрѣ увеличенія нашихъ знаній въ области химіи исправлялись и развивались взгляды на причины измѣненія жировъ при ихъ прогорканіи и на самую сущность этого процесса. Уже въ 1783 г. Georgi въ своей работѣ «*adipis porcinae et rancidae examen chemicum*» указалъ на измѣненія, происходящія при прогорканіи жировъ; Berthelot¹⁾, A. Scherer²⁾, Saussur (работа котораго подтверждена Закомъ³⁾ въ 1871 году) считали, что при прогорканіи происходитъ поглощеніе O, которое они ставили причиною измѣненія жира.

Liebig⁴⁾ считаетъ причиною прогорканія дѣйствіе постороннихъ тѣлъ, имѣющихъ характеръ ферментовъ, которыя разлагаютъ жиры на жирныя кислоты и глицеринъ, могущій оставаться въ свободномъ видѣ или подвергаться дальнѣйшимъ измѣненіямъ при дѣйствіи кислорода воздуха и тогда получаютъ изъ глицерина и другихъ веществъ такіе продукты, которые обуславливаютъ прогорклость; чѣмъ менѣе въ жирахъ постороннихъ примѣсей не жирной природы, тѣмъ труднѣе они прогораютъ.

Löwig⁵⁾ говоритъ: прогорканіе жировъ есть своего рода ферментативный процессъ, происходящій при дѣйствіи свѣта и воздуха, кажется лишь въ присутствіи азотъ—содержащаго не жирнаго тѣла. Berthelot¹⁾ считаетъ влажность главнѣйшимъ условіемъ прогорканія жировъ, а примѣсямъ не жирной природы принадлежитъ способствующая, но не коимъ образомъ не главная

¹⁾ Journal de Ph. et de chimie 1855.

²⁾ Versuch einer popul. Chem. 1795.

³⁾ Comptes rend. 1871.

⁴⁾ Handbuch d. organ. Chem. 1843.

⁵⁾ Organ. Chem. 1847.

роль. Окисленіе есть сопутствующее явленіе, которое обуславливается присутствіемъ олеина. Одинаковыхъ воззрѣній держится Корр¹⁾, а Певн²⁾ придерживается взгляда Liebig'a, высказаннаго въ 1843 году. По Fehling'у³⁾ не высыхающія масла, воспринимаютъ кислородъ воздуха и становятся прогорклыми. Пока еще неизвѣстнымъ образомъ при этомъ появляются свободныя жирныя кислоты (муравьиная, пропионова, другіе низшіе гомологи и глицеринъ). Еще не установлено, что яичный бѣлокъ, слизь и прочія тому подобныя вещества, способствующія и ускоряющія распадѣніе, являются носителями кислорода, хотя возможно, что они дѣйствуютъ подобно ферментамъ—за послѣднее говоритъ то обстоятельство, что креозотъ и т. п. вещества препятствуютъ прогорканію.

Hagemann въ своемъ «*Ein Beitrag zur Butterconserwirung*. 1882» не ставитъ на первое мѣсто масляное броженіе; прогорклый же запахъ и вкусъ, производимые свободными кислотами, въ особенности масляной, онъ приписываетъ тому, что происходящая изъ молочнаго сахара молочная кислота является причиною разложенія глицеридовъ масляной кислоты. Wiel und Gnehm⁴⁾ приписываютъ прогорканіе вліянію молочнаго грибка, который не разрушается при сбиваніи коровьяго масла.

Schädler⁵⁾ сводитъ прогорканіе къ окисленію жировъ, идущему въ началѣ медленно, но потомъ быстрѣе; возможно, что распадѣніе глицеридовъ находится въ зависимости отъ ферментовъ; съ присоединеніемъ кислорода образуется изъ глицерина и свободной кислоты (олеиновой) различныя летучія кислоты, которыя и придаютъ жиру прогорклый вкусъ и запахъ.

Flügge, Nencki, Reichenberg, Schulz, Gottstein⁶⁾ и многіе другіе считаютъ бактеріи за причину прогорканія жировъ. Soxh-

¹⁾ Organ. Chem. 1850.

²⁾ Ученіе о пищѣ—русскій переводъ 1876 г.

³⁾ Handbuch d. organ. Chem. 1878.

⁴⁾ Handbuch d. Hygien. 1880.

⁵⁾ Technologie der Fette und Oele. 1883.

⁶⁾ Органовъ Сиб. диссертація 1891 г.

let ¹⁾ не приписывает микроорганизмам выдающейся роли въ процессѣ прогорканія, ибо оно происходитъ при минимальномъ содержаніи воды, солей и казеина, между тѣмъ Wirschow ²⁾ приписываетъ микроорганизмъ если не главное, то выдающееся значеніе. Escherich ³⁾ приписываетъ Darmbakterien высокую способность разлагать жиры; этого взгляда придерживаются Müller ⁴⁾, Lüdy ⁵⁾ и Gottschtein ⁶⁾; послѣдній говоритъ, что жиры разлагаются анаэробными бактеріями. Duclaux ⁷⁾ считаетъ, что не микроорганизмы дѣйствуютъ разлагающимъ образомъ на жиры, но кислородъ воздуха при одновременномъ дѣйствіи свѣта и влажности (ислѣдованія производились надъ коровьимъ масломъ).

М. Gröger ⁸⁾ приходитъ къ выводу, что водою жиры разлагаются на жирныя кислоты и глицеринъ, а въ дальнѣйшемъ происходитъ окисленіе этихъ продуктовъ распада подъ влияніемъ кислорода воздуха.

По Fremi ⁹⁾ главная роль въ разложеніи жировъ принадлежитъ особой группѣ ферментовъ изъ живой протоплазмы, мѣнѣе, котораго, частью придерживается и Ritsert. Въ своей диссертаци ¹⁰⁾ онъ говоритъ, что кромѣ бактерій въ прогорканіи участвуютъ и ферменты; влажность вовсе не необходимый факторъ; прогорканіе — прямой исходъ окисленія, причемъ скорость этого процесса пропорціональна дѣйствію свѣта; для предотвращенія прогорканія необходимо полное отсутствіе доступа воздуха, тогда свѣтъ уже дѣйствія не оказываетъ (опыты велись главнымъ образомъ на свиномъ салѣ).

¹⁾ Jahresbericht ü. d. Forsch. in. d. Untersuch. d. N. u. G. Mittel Ch. 1885.

²⁾ Repert. d. anal. Chem. 1886.

³⁾ Darmbakterien. Inaug.—Dissert. 1886.

⁴⁾ Zeitschrift f. Klin. Medic. Bd. XII.

⁵⁾ Arch. f. exper. Pathol. 1889.

⁶⁾ Berl. Klin. Woch. 1887. 18.

⁷⁾ Ann. de l'Institut. Paster 1888.

⁸⁾ Z. a Ch. 1889.

⁹⁾ Arch. f. Hyg. 1890. X.

¹⁰⁾ Ueber Ranzigwerden der Fette. Inaug.—Dissert. 1890.

Выводъ Ritsert'a подтвердилъ Arata ¹⁾.

Benedikt считаетъ причиной прогорканія небольшую нечистоту жировъ и думаетъ, что эти-то примѣси и дѣйствуютъ на подобіе ферментовъ. Beilstein ²⁾ говоритъ: жиры, будучи хранимы при доступѣ воздуха, становятся прогорклыми и непріятно пахнущими, что происходитъ вслѣдствіе частичнаго разложенія жировъ, подъ влияніемъ влажности на глицеринъ и свободныя жирныя кислоты.

Baumann ³⁾ нашелъ, что *Bacillus ditripeticus casei* обладаетъ способностью разлагать молочный сахаръ и этимъ пояснилъ мысль Hagemann'a (1882).

Sigismund, разбирая критически въ своей диссертаци ⁴⁾ работу Ritsert'a, который, какъ извѣстно, сводитъ все къ чисто химическому процессу окисленія, въ присутствіи свѣта и воздуха и отрицаетъ всякое влияніе ферментовъ, приводитъ въ опроверженія этихъ взглядовъ слѣдующія наблюденія: если масло содержащая сѣмена извлекать водою или глицериномъ, экстрактъ осадить алкоголемъ, то, по удаленіи алкоголя, получится осадокъ; онъ бралъ небольшое количество этого высушеннаго при 30° осадка, смѣшивалъ съ водою и масломъ въ эмульсію и, по прошествіи 24 часовъ, опредѣлялъ количество свободныхъ жирныхъ кислотъ, при чемъ параллельно ставилъ опыты съ одинаковымъ по вѣсу количествомъ яичнаго бѣлка и водою и просто масла съ водою. Опытъ эти дали слѣдующія результаты: послѣ 24 час. дѣйствія 0,2—0,5 подобнымъ путемъ полученнаго бѣлковаго тѣла изъ сѣмянъ брюквы на масло при обыкновенной t° кислотность его была равна (въ mlgr) — 51,95, а въ контрольныхъ опытахъ лишь 8—11 mlgr. Такимъ образомъ Sigismund доказываетъ присутствіе въ масленыхъ сѣменахъ осаждаемаго алкоголемъ фермента, который обладаетъ отщепляющимъ дѣйствіемъ на жиры Fett-abspaltender Ferment).

¹⁾ Ann. dell'Insit. d'Igien. dell'Univers. di Roma. N. S. V. II no V. 1890.

²⁾ Organ. Chem. I. 1893.

³⁾ Beiträge zur Erforschung der Käse-Reifung Landw. Versuchsstation Bd. XVII.

⁴⁾ Untersuchung über die Ranzigwerden d. Butter. Halle 1893.

v. Klecki¹⁾ на основаніи того, что фтористый калий, будучи прибавленъ въ количествѣ 4‰, сохраняетъ маслу всѣ его первоначальныя свойства, признаетъ, что главную роль въ прогорканіи играютъ бактеріи.

H. W. Conn²⁾ на основаніи своихъ многочисленныхъ опытовъ съ 55 различными бактеріями молока говоритъ, что вкусъ, ароматъ и кислоты масла являются результатомъ совокупности вліянія всѣхъ бактерій, а не какихъ либо разновидностей ихъ въ частности.

Такое же значеніе за бактеріями признали Lafar³⁾ и H. Schmidt⁴⁾, хотя одновременно Neuyerdahl⁵⁾, на основаніи своихъ изслѣдованій надъ тресковымъ жиромъ, пришелъ къ прямо противоположному выводу: «прогорканіе есть окисленіе съ образованіемъ океникислотъ».

Späth⁶⁾ точно также считаетъ, что прогорканіе есть окислительный процессъ; подъ вліяніемъ кислорода воздуха ненасыщенныя кислоты распадаются съ образованіемъ новыхъ производныхъ съ меньшимъ содержаніемъ углерода. Производя свои опыты на свиномъ салѣ, Späth нашелъ, что прогорелый жиръ имѣетъ высшую точку плавленія.

Stutzer⁷⁾ пишетъ о прогорканіи слѣдующее: значительныя измѣненія масла при храненіи сводятся къ жизнѣдѣтельности микроорганизмовъ и бактерій, находящихся благоприятныя условія для сохраненія ихъ жизнеспособности въ не жирныхъ частяхъ коровьяго масла, какъ то въ казеинѣ и въ другихъ растворенныхъ составныхъ частяхъ — молочномъ сахарѣ и пр.; точно также кислородъ воздуха играетъ важную роль при прогорканіи; одновременное дѣйствіе свѣта ускоряетъ окисленіе, но одинъ свѣтъ безъ доступа атмосфернаго воздуха этой способностью не обладаетъ.

¹⁾ Uber Ranzigw. d. Butter. Jnaug.—Diss. Leipzig 1894.

²⁾ Cntrblatt f. bacteriol. 1896.

³⁾ Arch f. Hyg. 1890—Bacteriolog. Studien über Butter 1895.

⁴⁾ Zeitschrift f. Hyg. und Infect. Kr. 1896.

⁵⁾ L. c.

⁶⁾ Z. 1896.

⁷⁾ Weyl. Handbu h d. Hyg. Pd. III. 1896.

H. Schmidt¹⁾ приписываетъ бактеріямъ главную роль при прогорканіи жировъ. Въ 1897 году появляются три работы доказывающія, что главная роль при прогорканіи не принадлежитъ бактеріямъ ибо это есть чисто химическій процессъ. Такъ Späth дополняетъ высказанные имъ годъ назадъ взгляды на прогорканіе и еще разъ повторяетъ, что прогорканіе есть чисто химическій процессъ.

G. A. Mjöen, работа подъ руководствомъ профессора Hilger'a²⁾, пришелъ къ слѣдующимъ выводамъ: процессъ прогорканіе есть процессъ чисто химическій; свѣтъ играетъ повидимому большую роль; бактеріи же не разлагаютъ свѣжихъ жировъ. Для удобства наблюденій надъ прогорканіемъ Mjöen ставилъ жиры въ искусственныя условія скорѣйшаго прогорканія, для чего подвергалъ ихъ дѣйствію тепла, свѣта, влажности, CO², воздуха, различныхъ бактерій и т. п. (также поступалось при подобнаго рода изслѣдованіяхъ и въ лабораторіи профессора Пржибытка). И, наконецъ, E. Magx³⁾ высказываетъ мнѣніе, что, при прогорканіи образованіе кислотъ есть явленіе вторичное, а первичное есть образованіе алдегидо — подобныхъ тѣлъ, что имъ снова подтверждено въ 1899 году⁴⁾ Въ работѣ Alberto Scala находимъ слѣдующее: прогорканіе жировъ является послѣдствіемъ дѣйствія свѣта и воздуха на олеиновую кислоту и другія кислоты ея ряда, вслѣдствіе чего изъ олеиновой кислоты образуется энантолъ (нормальный гептиловый алдегидъ), муравьиная кислота, уксусная, масляная и высшія кислоты; при дальнѣйшемъ окисленіи олеиновой кислоты происходитъ и твердая кислота, которая, можетъ быть, есть дистеариновая кислота. Если олеиновую кислоту предоставить дѣйствію свѣта и воздуха, то получатся тѣ же продукты, что и при прогорканіи жира. За причину неприятнаго запаха прогорелаго жира Scala принимаетъ энантовый алдегидъ.

¹⁾ Zeitschrift. f. Hyg. Infect. Kr. Bd. XXVIII, 1896.

²⁾ Milchzeitung. 1897.

³⁾ Chem. Rev. u. d. Fett—u. Harz—Jnd. 1897, n. V. 1897.

⁴⁾ Jbid. 1892.

⁵⁾ Staz. Sperim. agr. 1898. 30, n. V. 1898.

Dr. A. Swaving въ своей работѣ о прогорклыхъ маслахъ ¹⁾ приходитъ къ выводу, что скорѣе и сильнѣе всего (онъ судитъ по Reichert-Meissl'евскому числу) измѣняется влажное масло при ступѣ воздуха и дѣйстви свѣта.

А. И. Никитинъ ²⁾ въ первомъ положеніи своей диссертациі говоритъ слѣдующее: «вѣрнымъ обезпеченіемъ отъ порчи жировъ и маселъ на неопредѣленно долгое время служить съ одной стороны прекращеніе свободнаго къ нимъ доступа воздуха, а съ другой—сохраненіе ихъ въ темномъ и равномѣрнохолодномъ мѣстѣ». Въ слѣдующемъ, 1899 г., G. Parasogli ³⁾ подтверждаетъ снова, что воздухъ дѣйствуетъ на жиры, которыя прогораютъ тѣмъ быстрѣе, чѣмъ t° ближе къ 40° C.; далѣе онъ установилъ, что по скорости прогорканія, масла можно расположить такъ: оливковое масло, касторовое, Colza-Oel, сезамовое, хлопчатобумажное, миндальное, Naz-Oel, льняное масло и ворвань. Amthor ⁴⁾ высказываетъ предположеніе, что на микроорганизмы и на превращеніе молочнаго сахара въ алкоголь надо смотрѣть какъ на причину образования пахучихъ веществъ коровьяго масла. Одновременно наступаетъ отщепленіе глицерина, вслѣдствіе чего кислоты становятся способными къ образованію эфировъ (и алдегидовъ тоже, какъ это казалось бы). Такъ какъ по Duclaux (l. cit.) глицеридъ масляной кислоты наименѣе постояненъ, то прежде всего въ процессъ вовлекается масляная кислота; что касается до запаха, то онъ зависитъ не отъ свободныхъ жирныхъ кислотъ, а отъ эфировъ масляной кислоты, которые и придаютъ характерный вкусъ и запахъ. Точно также и J. Hanús ⁵⁾ предполагаетъ, что прогорканіе есть чисто химическій процессъ, связанный съ образованіемъ алдегидоподобныхъ тѣлъ.

¹⁾ V. Origin. Arbeit. 1898.

²⁾ Къ вопросу о прогоркаемости жировъ. Спб. Дисс. 1898 г.

³⁾ О дѣйствіи атмосфернаго воздуха на нѣкогорыя масла. Staz. Sperim. Agric. Ital. 1898, n. V. 1899.

⁴⁾ Ueber die Ursachen beim Ranzigwerden. Z. a. Ch. 1899.

⁵⁾ Оригин. работа изъ Имп. кор. Чехской высшей школы въ Прагѣ. V. 1900. Н. 5.

Наконецъ R. Reinmann въ своей работѣ «изслѣдованіе о причинахъ прогорканія коровьяго масла» ¹⁾, привелъ довольно тщательно почти всю литературу вопроса о прогорканіи, переходить къ своимъ опытамъ со слѣдующими словами: «это почти вся литература по сему вопросу и видно, что еще нужно многое для выясненія химическаго процесса прогорканія; это разнорѣчіе во взглядахъ на этотъ процессъ происходитъ отъ неоднородности химическаго состава коровьяго масла, которое кромѣ жира содержитъ массу другихъ примѣсей, не остающихся безъ вліянія на тотъ или иной ходъ процесса. Несомнѣнное присутствіе при прогорканіи микроорганизмовъ можетъ навести на мысль объ ихъ важной роли при прогорканіи». Свои взгляды на прогорканіе Reinmann резюмируетъ такъ: онъ не присоединяется къ мнѣнію Duclaux, что прогорканіе масла есть слѣдствіе дѣйствія воздуха при одновременномъ дѣйствіи свѣта, ибо масла, приготовленные изъ стерилизованныхъ сливокъ, не прогораютъ; точно также онъ не присоединяется къ мнѣнію Gottstein'a, который говоритъ, что прогорканіе есть дѣйствіе анаэробныхъ бактерій, ибо масло при полномъ отсутствіи кислорода не измѣняется. За участіе кислорода въ процессѣ прогорканія говоритъ то, что при полномъ отсутствіи кислорода прогорканіе не происходитъ; противъ этого мнѣнія говоритъ то, что масло, приготовленное изъ стерилизованныхъ сливокъ, не прогоркаетъ и то, что antiseptica препятствуютъ прогорканію.

Что говоритъ за участіе микроорганизмовъ и что противъ? За—говоритъ то, что стерилизованное, т. е. приготовленное изъ стерилизованныхъ сливокъ, масло можетъ быть инфицировано прогорклымъ масломъ: прибавка бактерійно-мертваго вещества ускоряетъ прогорканіе; противъ—опыты съ чистыми культурами и ихъ смѣсями, ибо ими нельзя заставить прогоркнуть стерилизованное масло.

За ферменты, какъ за главную причину прогорканія говорить заражаемость стерилизованнаго масла, когда сами культуры

¹⁾ Cntrblatt f. Bacter. u. Infekt. Kr. 1900. № 5, 6, 7.

его не заражаютъ; противъ—говоритъ дѣйствіе поваренной соли. Высокое содержаніе казеина и молочнаго сахара способствуетъ прогорканію. Кислородъ воздуха прямого соотношенія съ прогорканіемъ не имѣетъ. Свѣтъ не играетъ никакой роли. Что является причиной прогорканія: микроорганизмы или ферменты—еще не рѣшенный вопросъ.

Если такимъ образомъ послѣдній по времени изслѣдователь, Reinmann, признаетъ, что причина прогорканія еще не рѣшенный вопросъ, то вопросъ о качественныхъ измѣненіяхъ, происходящихъ въ жирахъ при ихъ прогорканіи, является еще менѣе разъясненнымъ, хотя, за послѣднее время, мнѣнія различныхъ авторовъ относительно хода разложенія жировъ и ихъ конечныхъ продуктовъ гораздо болѣе согласны между собою, чѣмъ мнѣнія о причинахъ начала этихъ измѣненій.

Уже Liebig (l. c.) высказалъ, что измѣненіе жировъ должно идти съ образованіемъ глицерина и свободныхъ жирныхъ кислотъ.

Berthelot (l. c.) указалъ, что расщепленіе должно начинаться съ олеина. Fehling (l. c.), развивая мнѣніе Liebig'a, доказываетъ, что освободившіяся жирныя кислоты могутъ расщепляться до муравьиной, уксусной и пропионовой кислотъ.

Köttstorfer ¹⁾ говоритъ, что прогорбаніе связано съ образованіемъ большихъ количествъ свободныхъ кислотъ и что степень его пропорціональна ихъ содержанію. Nagemann въ 1882 г. первый высказывается категорически, что причина прогорканія находится въ разложеніи глицеридовъ масляной кислоты.

Schädler (l. c.) видитъ суть прогорклости въ образованіи изъ свободныхъ глицерина и олеиновой кислоты летучихъ кислотъ, которыя и придаютъ жиру прогорклый характерный вкусъ.

Wirchoff (l. c.) и Schweissinger ²⁾ находили при прогорканіи жировъ уменьшеніе количества летучихъ жирныхъ кислотъ. По изслѣдованіямъ Lenz'a ³⁾ лошадиный жиръ при храненіи претер-

пѣваетъ слѣдующія измѣненія: при долгомъ храненіи (болѣе 2-хъ лѣтъ) количество водорода и углерода убываетъ, а кислорода прибываетъ; количество нерастворимыхъ жирныхъ кислотъ уменьшается, а растворимыхъ остается безъ измѣненія.

Duclaux (l. c.) присоединяется къ мнѣнію, высказанному въ 1878 г. v. Fehling'омъ т. е., что жиры подъ влияніемъ кислорода воздуха распадаются на глицеринъ и свободныя жирныя кислоты и далѣе получаютъ оксикислоты, муравьиная кислота и, наконецъ, окисленіе можетъ идти до угольной кислоты.

Langheim ¹⁾ нашелъ, что жиры, будучи сохраняемы въ герметически закупоренныхъ банкахъ, хотя и медленно, но все же горкнутъ; при этомъ увеличивается количество свободныхъ жирныхъ кислотъ и, повидимому, это повышеніе кислотности для свиного сала; на примѣръ, находится въ связи съ образованіемъ оксикислотъ.

M. Gröger (l. c.) и Fremi, а за ними Fahrion ²⁾ считаютъ, что получившіяся отъ распада жиловъ свободныя жирныя кислоты и свободный глицеринъ подвергаются дальнѣйшему окисленію, ибо этимъ изслѣдователямъ не удалось доказать присутствія глицерина въ прогорклыхъ маслахъ. Кислоты-же съ отщепленіемъ CO₂ образуютъ рядъ предѣльныхъ кислотъ.

Одновременно почти съ M. Gröger'омъ Ritsert высказалъ мнѣніе, что жирныя кислоты, окисляясь, даютъ не низшіе гомологи уксуснаго ряда, а оксикислоты. Это повидимому подтверждается изслѣдованіями Wachtel'я ³⁾, Bodzynsky'аго и Ruffi ⁴⁾, нашедшихъ въ прогорклыхъ твердыхъ жирахъ повышеніе молекулярнаго вѣса жирныхъ кислотъ, что можетъ зависѣть отъ образованія глицеридовъ оксикислотъ.

Къ мнѣнію Ritsert'a присоединяется и Arata (l. c. 1892 г.). Heyerdahl (l. c.) тоже указываетъ на увеличеніе оксикис-

¹⁾ Z. 1879.

²⁾ Pharmac. Cntrbltt. 1887.

³⁾ Z. a. Ch. 1900.

¹⁾ Musspatt's. Chem. IV. A. 3. Bd. 504.

²⁾ Z. a. Ch. 1892.

³⁾ Ch. Ztg. 1890.

⁴⁾ Z. 1890.

лоть и его взгляды подтверждаются позднейшими работами Späth'a (I. c.). Наконец, А. Smidt ¹⁾ прямо говорит, что прогорклымъ можетъ считаться только тотъ жиръ, въ которомъ отщепившейся при храненіи глицеринъ, весь или частью, окисленъ до альдегидовъ и кетоновъ.

Maurohofer ²⁾ нашель, что кислото-подобные продукты перегона прогорклаго масла вовсе не обуславливаютъ, какъ-бы это должно казаться, прогорклаго вкуса и запаха.

Это несогласіе въ результатахъ изслѣдованія прогорклыхъ жировъ значительно уменьшится, если обратить вниманіе на неодинаковость исходнаго матеріала, т. е. на то, что не все авторы вполне согласны, съ какого момента жиръ долженъ признаваться начавшимъ горкнуть, или уже прогорклымъ. Зависеть это главнымъ образомъ отъ того, что сужденіе о прогорклости масла преимущественно основывается на содержаніи свободныхъ жирныхъ кислотъ (летучихъ и не летучихъ), и если измѣненіе ихъ количество и даетъ указаніе на измѣненіи самаго масла, то оно ни коимъ образомъ не можетъ указывать на степень его прогорклости. Schweissinger ³⁾, Fl. Wallenstein ⁴⁾, Runschke, Fischer ⁵⁾, Bessana ⁶⁾, Bollantyne ⁷⁾ обратили вниманіе на несоотвѣтствіе между опредѣляемой на вкусъ и запахъ прогорклостью и кислотностью. Точно также высказывается Sendtner ⁸⁾ и Kemmerer ⁹⁾, такъ что предложенія многихъ авторовъ ¹⁰⁾ установить предѣлъ кислотности жировъ, при которой они еще могутъ быть признаваемы годными къ употребленію (отъ 3 до 8°—12°—20°), слѣдуетъ

¹⁾ Z. 1898.

²⁾ Z. 1898.

³⁾ Z. a. Ch. 1890.

⁴⁾ Ch. Ztg. 1892.

⁵⁾ Jahresber. d. Chem. Untersuchung. d. St. Breslau. 1890—1891.

⁶⁾ Ch. Ztg. 1891.

⁷⁾ Journ. Soc. Ch. Ind. 1891.

⁸⁾ Forschungsber. ü Lebensmittel. 1895.

⁹⁾ Berichte über Thätigkeit Untersuchungsanstalt d. Stadt Nürnberg. 1897.

¹⁰⁾ Köttstörfer, v. Klecki, Medicus, общества швейцарскихъ и австрій-

считать непримѣнимымъ для сужденія о степени прогорклости масла.

Такой-же точки зрѣнія держится и С.-Петербургская Городская Лабораторія: на основаніи своихъ многочисленныхъ наблюденій лабораторія пришла еще въ 1892 году къ заключенію, что кислотность масла въ 8° нельзя считать предѣльной цифрой для допущенія масла къ употребленію въ пищу, а слѣдуетъ руководствоваться и кислотностью и, главнымъ образомъ, вкусомъ и запахомъ изслѣдуемаго масла ¹⁾, ибо все русскія топленныя масла имѣютъ значительно вышеную кислотность.

А. Smidt (I. c.) уже прямо различаетъ жиры: 1) кислые, 2) прогорклые, 3) кислые и прогорклые. Первыми называются такіе жиры, которые содержатъ много свободныхъ кислотъ, но свободный глицеринъ которыхъ еще не измѣненъ (повидимому въ одномъ изъ такихъ случаевъ глицеринъ былъ найденъ Gantter'омъ); жирами прогорклыми онъ называетъ такіе, гдѣ содержаніе свободныхъ жирныхъ кислотъ не такъ велико, но зато свободный глицеринъ весь или частью окисленъ до альдегидовъ или кетоновъ, и, наконецъ, къ третьей категоріи принадлежатъ тѣ жиры, въ которыхъ имѣются продукты окисленія глицерина одновременно съ высокимъ содержаніемъ свободныхъ кислотъ.

Maurohofer (I. c.) пытается опредѣлить нѣсколько ближе названіе «прогорклый». Онъ называетъ масло прогорклымъ только тогда, если оно имѣетъ характерный запахъ маслянаго эфира, который принимаетъ каждое масло, когда оно обычнымъ образомъ получается и сохраняется. Если, наприм., говоритъ онъ, мы поставимъ масло на прямой солнечный свѣтъ, то, правда, оно скоро станетъ негоднымъ въ пищу, но вовсе не будетъ имѣть того запаха и вкуса, которые свойственны каждому прогорклому маслу.

Все эти работы, указывая съ одной стороны на не вполне точное пониманіе слова «прогорклый», съ другой стороны довольно ясно доказываютъ, насколько трудно установить критерій

¹⁾ Левинъ. Коровье масло. Изъ отчета Спб. Городской Лабораторіи за 1892 г.

для сужденія о началѣ и степени прогорклости на основаніи изслѣдованія измѣненій какого либо одного свойства жира и притомъ наиболѣе легко уловимаго: все эти соображенія имѣли въ виду главнымъ образомъ для санитарно-полицейскаго контроля надъ жирами, почему и было стремленія найти такіе способы, которые отличались-бы удобоисполнимостью и требовали-бы наименьшей затраты времени и матеріала. Только въ нѣкоторыхъ, по преимуществу послѣднихъ, работахъ имѣются сравнительныя данныя для измѣненій величины не одной только кислотности, но рядомъ и омыляемости, іоднаго, Рейхертъ—Мейселевскаго и ацетильнаго чисель. Такого рода изслѣдованія жировъ важны потому, что о неизмѣняемости ихъ должно судить не по одному какому либо химическому свойству, а по совокупности результатовъ изслѣдованія жировъ — обстоятельство, которое, повидимому, проходитъ красною нитью черезъ все возможные санитарно-химическіе анализы при рѣшеніи вопросовъ о годности или негодности того или иного пищевого продукта (вода, хлѣбъ и пр.). И дѣйствительно, наприм., относительно кислотности масла Левинъ справедливо указываетъ на то, что, принявъ за предѣлъ 8° , надо бы забраковывать большинство русскихъ топленыхъ маселъ, которыя между тѣмъ вполне удовлетворительны по іодному числу, Кеттсторферовскому и Рейхертъ—Мейселевскому числамъ. Хотя, съ другой стороны, если предположить, что масло при храненіи стало только кислымъ — по дѣленію А. Schmidt'a, то, можно допустить, что въ числѣ вновь образовавшихся и такимъ образомъ повысившихъ кислотность жира жирныхъ кислотахъ будутъ и такія, которыя по своей предѣльности не окажутся способными къ образованію іодозамѣщенныхъ продуктовъ, но тогда все же увеличеніе кислотности должно сказаться и на градусахъ омыляемости, увеличивая ихъ, (какъ это должно бы казаться съ перваго взгляда); вмѣстѣ съ тѣмъ возможно, что образовавшіяся кислоты будутъ непредѣльны и окажутъ вліяніе на величину іоднаго числа. Но если допустить, что во время прокисанія масла происходитъ окисленіе непредѣльныхъ кислотъ, т. е. уменьшеніе ихъ способности къ присоединенію іода,

что должно выразиться уменьшеніемъ іоднаго числа и что подобное измѣненіе эфировъ жирныхъ кислотъ влечетъ за собой уменьшеніе ихъ омыляемости, то можно себя представить такой случай, когда будетъ имѣться лишь повышеніе кислотности, по іодное число и омыляемость останутся безъ измѣненія, компенсируясь такимъ образомъ: могущее произойти отъ образованія новыхъ непредѣльныхъ тѣлъ повышеніе іоднаго числа уравновѣсится пониженіемъ его въ силу окисленія болѣе непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ, какъ то линоленовой, линолевой и пр., а уменьшеніе омыляемости будетъ уравновѣшено повышеніемъ общей кислотности жира. Такого рода допущеніе указываетъ, насколько трудно опредѣлить точно, въ какомъ именно направленіи идетъ измѣненіе жировъ при ихъ прогорканіи, руководясь только цифрами ихъ кислотности или измѣненіемъ какого другаго химическаго ихъ свойства, такъ что сдѣлать болѣе или менѣе вѣроятное заключеніе о ходѣ процесса можно только въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ имѣется нѣсколько послѣдовательныхъ цифровыхъ данныхъ для каждаго образца, въ особенности же при опредѣленіи средствъ и способовъ сохраненія жировъ.

Подобнымъ образомъ, съ такой достоюлжной подробностью, разработанъ вопросъ о вліяніи на прогорканіе жировъ NaCl, нейтральныхъ солей, салициловой кислоты и другихъ подобныхъ консервирующихъ средствъ въ диссертацияхъ докторовъ Никитина и Якименко¹⁾, но желателенъ еще болѣе подробный анализъ при рѣшеніи вопроса о вліяніи на прогорканія жира средствъ менѣе индифферентныхъ, чѣмъ вышеперечисленныя, какъ по отношенію къ свѣту и воздуху, такъ и къ тѣмъ химическимъ манипуляціямъ, которыя производятся для опредѣленія іоднаго числа, окисляемости и пр.

Но кромѣ этихъ, уже лабораторно изслѣдованныхъ средствъ оказывающихъ то истинное вліяніе на прогорканіе жировъ, имѣется еще слѣдующія факты изъ повседневной практики: замѣчено, если масло хранится въ сосновыхъ кадкахъ, то 1) масло, находящееся

¹⁾ Спб. диссертаци. 1898 и 1899 гг.

въ новой кадкѣ портится менѣе быстро, чѣмъ въ болѣе старой, бывшей въ употребленіи, кадкѣ и 2) что вообще въ сосновыхъ кадкахъ масло хранится долѣе; далѣе, если растереть сало съ тополевыми почками, т. е. приготовить такъ называемую тополевую помаду, столь распространенную въ народѣ, то сало въ такой смѣси не приобретаетъ прогорклаго запаха годами; точно также растительные жиры, содержащіе въ своемъ составѣ терпены какъ *oleum lauri* (бабковая мазь), *oleum nucetae*, лимонное, бергамотное и т. п. масла способны очень долго сохраняться безъ всякаго видимаго измѣненія; наконецъ, если смѣшать столь легко измѣняющійся жиръ, какъ свиное сало, со скипидаромъ, то, какъ показываютъ многочисленные наблюденія въ аптекахъ, такая смѣсь, называемая при 25% содержаніи скипидара *axungia porci terebinthinata, seu unquentum terebinthinae*, способна сохраняться продолжительное время, не переставая отвѣчать требованіямъ фармакопей.

Изученіе этой особенности жировъ въ смыслѣ ихъ лучшей сохраняемости, могущей быть поставленной въ связь съ примѣсью скипидара или иныхъ терпеновъ, т. е. тѣлъ, хотя и обладающихъ незначительной способностью задерживать гніеніе и броженіе, но зато легко измѣняющихся подъ вліяніемъ свѣта, кислорода воздуха и влажности, могло бы выяснитъ какъ роль этихъ послѣднихъ факторовъ, (столь важныхъ по всемъ имѣющимся даннымъ для измѣненія самихъ жировъ), такъ и самый процессъ разложенія жировъ при ихъ прогорканіи.

IV.

Исходя изъ этой точки зрѣнія профессоръ Пржебытекъ и предложилъ мнѣ изслѣдовать вліяніе скипидара и нѣкоторыхъ терпеновъ на прогорканіе жировъ по слѣдующему плану: предполагалось взять по какому-либо представителю жировъ растительнаго и животнаго царства и, опредѣливъ, по возможности точно, химическій составъ исходныхъ матеріаловъ, приготовить

смѣси съ различнымъ содержаніемъ скипидара, поставить ихъ въ условія наискорѣйшей порчи и наблюдать за измѣненіемъ первоначальныхъ цифръ анализа, причемъ, для полученія вполне сравнимыхъ между собой и съ цифрами исходнаго чистаго жира данныхъ, предполагалось удалять прибавленный скипидаръ, такъ какъ онъ самъ, измѣняясь подъ вліяніемъ тѣхъ манипуляцій, которыя производятся при анализѣ жировъ, не могъ не оставаться безъ вліянія на получаемыя цифры для іоднаго числа, кислотности и пр. Было взято оливковое масло, свиное сало, профильтрованы (сало фильтровалось расплавленнымъ при возможно низкой t° при помощи плантамуrowsкой воронки) черезъ фильтровальную бумагу, послѣ чего были приготовлены смѣси со скипидаромъ, прибавляя его къ оливковому маслу въ количествѣ $\frac{1}{10}\%$, $\frac{1}{4}\%$, $\frac{1}{2}\%$, 1% и 10% , а къ свиному салу— $\frac{1}{10}\%$, $\frac{1}{4}\%$, $\frac{1}{2}\%$, 1% , 10% и 25% изъ бюретки по расчету его Уд. в. Для смѣшиванія масла со скипидаромъ употреблялось взбалтываніе и помѣшиваніе палочкой, и смѣсь считалась однородной послѣ суточного стоянія, для смѣшенія же со свинымъ саломъ употреблялся тотъ приемъ, который предписывается Россійскою Фармакопеею для приготовленія мазей вообще: на восковой бумагѣ отвѣшивалось 200.0 предварительно профильтрованного, вполне прозрачнаго въ расплавленномъ состояніи, сала и изъ этой навѣски бралась небольшая порція, которая помѣщалась въ фарфоровую ступку, куда, послѣ предварительнаго растиранія ея прибавлялся или весь (въ случаѣ малаго количества) или часть потребнаго скипидара. Когда скипидаръ былъ достаточно перемѣшанъ, прибавлялась при тщательномъ помѣшиваніи, избѣгая потерь, малыми порціями, оставшаяся часть сала съ такимъ расчетомъ, чтобы на это перемѣшиваніе тратилось около $\frac{3}{4}$ часа времени, что въ связи съ вышеуказаннымъ давало увѣренность въ однородности получаемой смѣси. Смѣси оливковаго масла со скипидаромъ (бралось тоже по 200,0 масла) были въ началѣ розлиты въ орленмейеровскія колбы емкостью около 350 к. снт., а сало со скипидаромъ было переложено въ широкогорлыя 5 ф. банки. Приготовивъ такія смѣси и имѣя чистое сало и масло и слѣдя

за измененіями іоднаго числа, омыляемости и кислотности чистыхъ жировъ и съ примѣсью скипидара, являлось возможнымъ судить о степени измененія жировъ при одинаковыхъ условіяхъ храненія, но при разномъ % содержаніи скипидара.

При разсмотрѣніи цифръ анализа смѣсей оливковаго масла со скипидаромъ оказалось, что порціи съ прибавкой скипидара даютъ цифры для кислотности, омыляемости и іодныхъ чиселъ отличныя отъ соотвѣствующихъ цифръ чистаго масла, что разница эта не можетъ быть отнесена на измененіе % содержанія масла въ единицѣ смѣси; далѣе, что это отличие будучи сравнительно небольшимъ въ S° , ббльшимъ въ цифрахъ омыляемости, становились всего сильнѣе, какъ это указывалось выше, въ іодномъ числѣ. Въ виду того, что іодное число даетъ намъ возможность судить о направленіи процессовъ при прогорканіи масла, указывая на характеръ и степень измененія жирныхъ кислотъ, а также въ виду большой точности этого метода, желательно было устранить вліяніе скипидара при производствѣ опредѣленія іоднаго числа и Кеттсторферовскаго числа и такимъ образомъ имѣть цифры, сравнимыя въ каждый данный моментъ съ цифрами исходнаго чистаго жира, для чего и былъ предпринятъ рядъ опытовъ удаленія скипидара изъ смѣси его съ масломъ.

Въ началѣ испытанъ былъ слѣдующій пріемъ: бралась смѣсь опредѣленнаго содержанія скипидара съ оливковымъ масломъ и подвергалась омыленію спиртовымъ растворомъ KNO въ условіяхъ указанныхъ Коттсторферомъ; по окончанію омыленія спиртовый растворъ мыла переливался изъ колбы въ фарфоровую чашку, колба тщательно ополаскивалась спиртомъ, который сливался въ ту же чашку, гдѣ онъ и выпаривался. Когда мыло начинало густѣть, то въ чашку высыпалась жженая магнезія; при дальнѣйшемъ до суха выпариваніи производилось постоянное помѣшиваніе стеклянной палочкой, благодаря чему удавалось получить мыло въ видѣ крупнаго порошка, легко отстающаго отъ чашки; этотъ порошокъ помѣщался въ бумажную гильзу сокслетовскаго экстрактора, чашка смывалась нѣсколько разъ той же MgO и вся эта масса экстра-

гировалась петролейнымъ эфиромъ въ продолженіи 2—4—6 часовъ, по окончаніи чего все содержимое гильзы высыпалось въ Эрленмейеровскую колбу, куда наливалась вода, и, по раствореніи мыла при нагреваніи на водяной банѣ, прибавлялось H_2SO_4 1:5.

Разложивъ такимъ образомъ мыло и выдѣливъ путемъ нагреванія на водяной банѣ жирныя кислоты въ видѣ желтаго маслянистаго слоя на поверхности жидкости, жирныя кислоты отфильтровывались на предварительно смоченную фильтру, слѣдуя указаніямъ Негер'а и промывались горячей водой въ количествѣ 4—5 Ltr., послѣ чего воронка съ жирными кислотами ставилась въ стаканъ съ холодной водой, благодаря чему жирныя кислоты застывали въ твердую массу, что давало возможность стечь оставшейся на фильтрѣ водѣ. Собранныя такимъ образомъ на фильтрѣ (предварительно взвѣшенномъ если надо) жирныя кислоты сушились до постояннаго вѣса въ сушильномъ шкафу при $t^{\circ} 100^{\circ}$ — 105° ; потомъ охлаждались подъ эксквкаторомъ и, если было желательно, взвѣшивались; тогда по вычитанію вѣса фильтры получался вѣсъ жирныхъ кислотъ, т. е. число Генера.

Такимъ образомъ полученныя свободныя жирныя кислоты смѣси служили для опредѣленія ихъ іодныхъ чиселъ, такъ какъ представлялось вѣроятнымъ, что при этихъ манипуляціяхъ скипидаръ будетъ удаленъ, ибо мыло почти нерастворимо въ петролейномъ эфирѣ, скипидаръ же растворимъ въ немъ легко, причемъ предполагалось, что іодныя числа жирныхъ кислотъ, выдѣленныхъ по означенному способу, какъ изъ чистаго масла, такъ и изъ масла съ примѣсью скипидара, будутъ одинаковы (т. е. въ предѣлахъ ошибки и разницы % содержанія самаго жира въ единицѣ смѣси). Между тѣмъ эти предположенія вполне не оправдались, что могло зависѣть отъ слѣдующаго: когда омыляется масло, то можно допустить, что при тѣхъ же условіяхъ спиртовый KNO подѣйствуетъ и на скипидаръ, давъ нѣчто въ видѣ скипидарнаго мыла (осмаливая скипидаръ), которое, возможно, можетъ относиться къ петролейному эфиру такъ же, какъ обыкновенное мыло и тогда, по извлеченіи петролейнаго эфира, останется вмѣстѣ съ мыломъ нѣ-

что, изъ скипидара происшедшее, которое, смѣшавшись съ выдѣляемыми потомъ жирными кислотами, частью растворившись въ нихъ, не можетъ остаться безъ вліянія на іодное число. Кромѣ того оказалось, что остатокъ въ гильзѣ послѣ извлеченія петролейнымъ эфиромъ при 1% и вышемъ содержанія скипидара имѣлъ легкій запахъ терпена. Тогда были сдѣланы опыты удаленія скипидара путемъ 24 часового высушиванія въ сушильномъ шкафу при t° 100° мыла, полученнаго изъ скипидарнаго масла, или чистаго или выпареннаго съ MgO. Но это пришлось совершенно оставить, ибо, несмотря на 48 ч. и болѣе продолжительную сушку, запахъ скипидара былъ ясно ощутимъ. Тогда пробовалось высушиваніе мыла съ MgO на водяной банѣ, при ея кипѣніи, при чемъ каждый часъ мыло обливалося изъ промывалки небольшимъ количествомъ спирта въ той надеждѣ, что спиртъ, испаряясь, будетъ увлекать и скипидаръ. Но и это пришлось признать не достигающимъ цѣли, ибо запахъ скипидара упорно оставался. Приводимыя цифры показываютъ недостаточность означенныхъ приемовъ, ибо іодное число жирныхъ кислотъ, выдѣленныхъ по способу Генера, для чистаго масла колебалось отъ 93 до 75 въ зависимости отъ времени и способа сушки, а іодныя числа для жирныхъ кислотъ, получившихся извлеченіемъ ихъ хлороформомъ послѣ разложенія H_2SO_4 мыла образцовъ масла съ примѣсью скипидара слѣдующія:

I. Для жирныхъ кислотъ изъ мыла послѣ извлеченія его петролейнымъ эфиромъ для удаленія скипидара:

96—81,9; 65, 52; 72,5; 89,5;

для мыла изъ чистаго масла послѣ той-же обработки оно равнялось 78,9, между тѣмъ какъ безъ обработки оно равно 82, (обстоятельство подтверждающее мнѣніе Франке объ окисляемости солей жирныхъ кислотъ).

II. послѣ сушенія изъ масла со скипидаромъ въ сушильномъ шкафу при 100° — 105°, безъ всякихъ прибавокъ:

62,6; 70,7; 77,8; 80,0.

III. тоже послѣ сушенія съ MgO:

67,0; 69—70,3; 73,2.

IV. тоже послѣ сушенія съ трепеломъ:

72,0 — 78,2.

V. послѣ продолжительнаго выпариванія до суха съ MgO и послѣдующими прибавленіями спирта:

75,6; 77,8; 80,6; 86,8.

Затѣмъ были сдѣланы попытки удалять скипидаръ изъ раствора мыла путемъ перегонки его съ водянымъ паромъ, съ которымъ скипидаръ перегоняется нацѣло; мыло же не перегоняется (и не измѣняется). Такъ какъ мыло, при пропусканіи черезъ него пара, въ особенности въ началѣ, когда оно холодное, очень сильно пѣнится, такъ какъ оно пѣнится и при подогреваніи снизу горѣлкой колбы, гдѣ происходитъ перегонка, то всѣ перегонки приходилося прекращать, опыты пропадали, ибо мыло начинало пѣниться и, подымаясь, попадало въ холодильникъ и т. д., пока не пришла мысль воспользоваться паромъ же для уменьшенія количества пѣны и для ея разбиванія. Для этой цѣли паръ проводился въ колбу по двумъ трубкамъ, изъ коихъ одна обычнымъ образомъ погружалась въ жидкость, а другая кончалась на одномъ уровнѣ съ началомъ трубки, отводящей паръ въ холодильникъ. Если сдѣлать небольшое отверстіе у второй паропроводящей (т. е. верхней) трубки и если ее соединить съ главной, идущей отъ паробразовательнаго котла, трубкой съ помощью каучуковой смычки, на которую поставить винтовой зажимъ, то станетъ возможнымъ регулировать притокъ пара въ колбу черезъ верхнюю и нижнюю трубку. Если при пропусканіи пара въ холодную мыльную жидкость только черезъ нижнюю трубку мыло начнетъ мало помалу пѣниться, то это можетъ быть допустимо лишь до известнаго желательнаго предѣла, ибо достаточно открыть зажимъ и пустить паръ въ верхнюю трубку, чтобы эта струя пара механически разбила пузыри и; кромѣ того, паръ, наполнивъ и

согрѣвъ свободное пространство колбы до 100°, этимъ повыше-
 ніемъ t° въ значительной степени уменьшилъ бы способность мыла
 пѣниться и образовывать пузыри. Дѣйствительно, при большомъ
 вниманіи, удалось получить нѣсколько удачныхъ перегоновъ безъ
 перебрасыванія, но, не смотря на это, остатокъ въ колбѣ все же
 имѣлъ какой то запахъ, безусловно не свойственный мыльному рас-
 твору, а напоминающій терпентъ. Если, такимъ образомъ, всѣ эти
 манипуляціи, изъ коихъ извлеченіе петролейнымъ эфиромъ въ
 экстракторѣ наиболѣе удобоисполнимо, не приводили къ полному
 удаленію скипидара, то безусловно онѣ значительно уменьшали его
 количество послѣ извлеченія. Поэтому можно бы было остановиться
 на извлеченіи скипидара петролейнымъ эфиромъ въ экстракторѣ Сок-
 склета, допустивъ, что послѣ каждаго, опредѣленное время для-
 щагося, извлеченія количество остающагося скипидара, при прочихъ
 равныхъ условіяхъ, будетъ одинаково и такимъ образомъ уменьшить
 вліяніе остающагося скипидара на величину іоднаго числа до де-
 сятыхъ долей процента, т. е. сдѣлаетъ его равнымъ погрѣшности
 самаго метода опредѣленія іоднаго числа, если бы ко всему
 этому не примѣшивалось еще одно обстоятельство, которое не-
 устранимо, не можетъ быть подвергнуто измѣренію и всегда вполнѣ
 одинаково вліять на результаты, не говоря уже о томъ, что из-
 слѣдованіями Hönig'a и Spitz'a ¹⁾ доказана растворимость мыла въ
 петролейномъ эфирѣ. Дѣло въ томъ, что въ числѣ жирныхъ ки-
 слотъ находятся такія мало постоянныя, но зато имѣющія весьма
 высокое іодное число и, значить, сильно вліяющія на него, ки-
 слоты, про которыя трудно допустить, чтобы онѣ не окислялись
 при промываніи 4—5 Ltr. горячей воды, а тѣмъ болѣе при вы-
 сушиваніи, которое длится сравнительно очень долго отъ 6—18 ча-
 совъ въ общей сложности, при извлеченіи и полученіи кислотъ
 по способу Генера.

Если относительно перваго допущенія т. е. объ измѣненіи
 жирныхъ кислотъ при ихъ промываніи горячей водой и при на-
 грѣваніи съ разведенной кислотой, (пока онѣ не выдѣлятся въ

¹⁾ W. Fahrior Z. a. Ch. 1898. 267, 273.

видѣ маслянистаго слоя), не имѣется указаній въ литературѣ, то
 на второе обстоятельство, т. е. на измѣненіе въ всѣхъ жирныхъ
 кислотъ, выдѣляемыхъ изъ мыла оливковаго масла и другихъ,
 когда онѣ сушатся при t° 94°C. для удаленія слѣдовъ воды, ука-
 зывается R. R. Fatlock ¹⁾. При этомъ въ однихъ случаяхъ (олив-
 ковое масло) наблюдается уменьшеніе вѣса; въ другихъ—(масло
 льнянаго сѣмени) увеличеніе его. Это обстоятельство авторъ объяс-
 няетъ тѣмъ, что въ первомъ случаѣ путемъ окисленія кислоро-
 домъ воздуха при нагрѣваніи получается рядъ летучихъ соеди-
 неній, а во второмъ—процессъ не заходитъ такъ далеко и кон-
 чается на стадіи присоединенія кислорода, образованіе же летучихъ
 тѣлъ идетъ труднѣе. Если напр., для oleum olivarum, считать
 въ началѣ вѣсъ жирныхъ кислотъ равнымъ 100, то черезъ
 24 ч. сушенія при 90° онѣ уже 99,22, а черезъ 720 часовъ—
 92,62; для льнянаго масла—черезъ 24 часа—101,25, черезъ
 48 часовъ—101,23, черезъ 120 часовъ—100,19.

Точно также въ 1899 году A. Zega и R. Majstrovic ²⁾
 указываютъ на то, что если опрѣдѣлять іодное число жирныхъ
 кислотъ, полученныхъ по способу Генера, то это не будетъ вѣрно,
 ибо числа эти будутъ находиться въ прямой зависимости отъ t°
 сушенія кислотъ и продолжительности его. Повидимому эти же со-
 ображенія побудили G. Posetto ³⁾ опредѣлять Генеровское число
 слѣдующимъ образомъ: онѣ извлекаетъ полученные разложеніемъ
 мыла H₂ SO₄ жирныя кислоты эфиромъ въ особомъ приборчикѣ,
 дающимъ ему возможность взять точно часть эфирнаго слоя. Ото-
 гнавъ эфиръ въ предварительно взвѣшанной колбочкѣ, P. полу-
 чаетъ, по соотвѣтственномъ перечисленіи, вѣсъ жирныхъ кислотъ,
 который, на основаніи вышесказаннаго, не можетъ признаваться
 вполнѣ тождественнымъ съ Генеровскимъ числомъ.

Точно также и Cassal ⁴⁾ предлагаетъ извлекать жирныя
 кислоты, собранныя на фильтрѣ, промываніемъ ихъ эфиромъ и въ

¹⁾ Journ. Soc. Ch. Ind. 1890. nach. Ch. Ztg. Repert. XV. 159.

²⁾ Ch. Zeit. 1899. 23.

³⁾ Bull. Chim. farm. 1897, n. Ch. Ztg. XXI. 197.

⁴⁾ Ch. Cntrbl. 1893.

дальнѣйшемъ не сушить, а лишь испарить перелитый во взвѣшанную чашку эфирный растворъ жирныхъ кислотъ. Поэтому становится понятнымъ, какую цѣнность могутъ имѣть въ данномъ случаѣ іодныя числа жирныхъ кислотъ, полученныхъ по Генеру, ибо измѣненія жировъ при прогорканіи могутъ вліять гораздо меньше на величину іоднаго числа, чѣмъ вышеуказанные факторы, между тѣмъ ошибка изыскиваемого метода должна быть меньшей, чѣмъ разница въ % содержаніи терпена въ двухъ послѣдующихъ смѣсяхъ, напр. въ случаѣ смѣси съ $\frac{1}{10}$ % и съ $\frac{1}{4}$ % скипидара гдѣ эта разница равна лишь 0,15%; поэтому имѣющіяся цифры для химическаго состава смѣсей являются результатами ихъ анализа безъ предварительнаго удаленія скипидара, такъ что цифры эти лишь относительно сравнимы. Но въ виду того, что измѣненія цифръ, въ особенности іоднаго числа при храненіи жира могло бы быть относимо, какъ къ измѣненію химическаго состава масла, такъ и къ измѣненію самаго скипидара, то такимъ образомъ, даже имѣя рядъ цифръ, полученныхъ въ различные сроки храненія, не смотря на ихъ измѣняемость, нельзя было бы сказать, насколько измѣнилось само масло, такъ какъ масло могло оставаться неизмѣненнымъ, а скипидаръ, измѣняясь, такъ сказать за масло, могъ дать то или иное отклоненіе въ величинѣ іоднаго числа и другихъ чиселъ. Чтобы устранить это обстоятельство, чтобы по возможности прослѣдить съ какихъ составныхъ частей жира, т. е. съ какихъ кислотъ начинаются измѣненія, число обычно даваемыхъ цифръ для жировъ при ихъ анализѣ было дополнено цифрами для % содержанія жирныхъ кислотъ какъ въ исходныхъ матеріалахъ, такъ, при послѣдующихъ анализахъ, и во всѣхъ смѣсяхъ¹⁾. Зная такимъ образомъ для сала и для масла, а равно и для ихъ смѣсей со скипидаромъ: 1) кислотность, 2) омыляемость, 3) іодное число жировъ, 4) іодное число жирныхъ кислотъ, извлекаемыхъ хлороформомъ, 5) іодное число смѣси твердыхъ и олеиновой кислотъ, 6) количество твердыхъ и олеиновой кислотъ, 8) количество олеи-

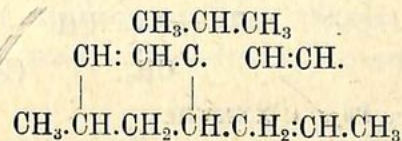
¹⁾ Опредѣленіе жирныхъ кислотъ производилось по способу Farnsteiner'a см. п.

новой кисл., 8) количество твердыхъ кислотъ, 9) количество болѣе непредѣльныхъ кислотъ (линолевой, линолеиновой и др. стр.) и 10) въ исходныхъ матеріалахъ обычное генеровское число и его іодное число, слѣдя за измѣненіями всѣхъ этихъ цифръ при храненіи жировъ, можно было надѣяться получить возможность сдѣлать болѣе или менѣе точные выводы какъ относительно вліянія скипидара на ходъ прогорканія, такъ и относительно направленія происходящихъ при этомъ процессовъ.

Въ виду нѣкоторой многочисленности опредѣленій планъ изложенія въ дальнѣйшемъ будетъ таковъ, что прежде всего будетъ описана методика каждаго опредѣленія вообще, а затѣмъ уже всѣ, полученные при соблюденіи указуемыхъ способовъ анализа, данныя будутъ представлены въ послѣдней главѣ сгруппированными въ формѣ таблицъ и подвергнуты разсмотрѣнію.

Но прежде чѣмъ перейти къ изложенію методики, считаю необходимымъ сказать нѣсколько словъ о скипидарѣ и тѣхъ его химическихъ и физическихъ свойствахъ, знакомство съ которыми необходимо для рѣшенія вопросовъ о томъ или иномъ его вліяніи.

Скипидары представляютъ изъ себя безцвѣтныя, сильно преломляющія свѣтъ, жидкости, съ точкой кипѣнія 155°—180°, Уд. в. 0.85—0.89 и, смотря по своему происхожденію, обладаютъ различной вращательной способностью, ибо представляетъ изъ себя смѣсь углеводородовъ, называемыхъ терпенами, составъ коихъ выражается формулой C_5H_8 простой удвоенной или многократно повторенной; такимъ образомъ различаются: 1) гемитерпены или пентены C_5H_8 , 2) терпены собственно $C_{10}H_{16}$, 3) полутерпены $C_{15}H_{24}$ точка кипѣнія 249—260, Уд. в. 0,904—0.927:



4) дитерпены $C_{20}H_{32}$, точка кипѣнія 315°, Уд. в. 0,939; 5) поли-терпены (C_5H_8)_x.

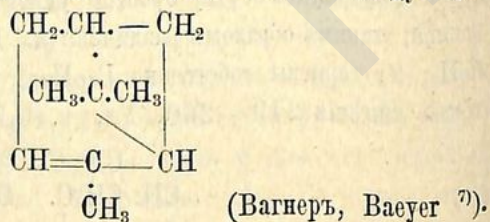
Настоящіе терпены очень распространены въ растительномъ

царствѣ, какъ составная часть множества эфирныхъ маселъ и въ виду своей легкой измѣяемости подѣ вліяніемъ химическихъ и физическихъ дѣятелей, кислорода воздуха, влажности и пр. представляютъ очень трудный предметъ для изслѣдованія, почему они до послѣдняго времени, не смотря на массу изслѣдованій (Бертело ¹⁾, Тильдена ²⁾, Рибана, Гладстона ³⁾, Армстронга, Флавицкаго и многихъ другихъ) не были систематизированы. Лишь благодаря работамъ О. Wallach'a ⁴⁾, Байера ⁵⁾, Вагнера ⁶⁾ стало возможнымъ свести все извѣстные терпены къ слѣдующимъ 12 типамъ: гераниемъ, фелладренъ, пиненъ, лимоненъ, дипентенъ, камфенъ, фенхенъ, силвестренъ, терпиненъ, терпиноленъ, танацетенъ и искусственно полученный Байеромъ метилпропилъ гидробензолъ; по химическому же строенію они дѣлятся на группу, относящуюся по строенію къ жирному ряду—гераниенъ и вѣроятно фелладренъ, остальные имѣютъ замкнутое кольцеобразное строеніе; послѣдніе въ свою очередь распадаются на двѣ подгруппы: пиненъ камфенъ, фенхенъ, которые присоединяютъ по 2 атома галлонда, а все остальные по 4 атома галлонда.

Кромѣ того, они способны соединяться непосредственно съ водой, давая терпегидраты; слѣдующимъ свойствомъ терпеновъ является та легкость, съ которой они полимеризуются.

Скипидары содержатъ только пиненъ, дипентенъ, лимоненъ, силвестренъ, иногда терпиненъ и цимоль (C₁₀H₁₄).

Пиненъ, т. кип. 160°, Уд. в. 0,86, имѣетъ слѣдующую структурную формулу:



¹⁾ Ann. Chem. Phys. t. XXXVIII.

²⁾ В. 12. 11. 33.

³⁾ J. 1872. 814.

⁴⁾ А. 227. 300 Handwörterbuch d. Ch. v. Ladenburg. Bd. XI.

⁵⁾ В. 27.

⁶⁾ Ж. Р. Ф. X. Общ. 1894 и слѣд. годовъ.

⁷⁾ В. 27, 1651; В. 29, 13.

Все скипидары представляютъ смѣсь различныхъ терпеновъ, изъ коихъ главную часть составляетъ пиненъ, къ которому присоединены остальные моно, сескви- и поли-терпены, при чемъ количества ихъ неодинаковы, даже для скипидаровъ изъ одного и того же терпентина.

Русскій и шведскій скипидаръ изъ pines silvestr. по изслѣдованіямъ Тильдена ¹⁾, Флавицкаго ²⁾, Attenbeg'a ³⁾, Валлаха ⁴⁾, Аскана и Гельта ⁵⁾, имѣютъ одинъ и тотъ же составъ. Главная часть—правый пиненъ, недѣятельный дипентенъ, правый силвестренъ и, вѣроятно, терпиненъ и цимоль. По этому русскій скипидаръ вращаетъ вправо и благодаря присутствію дипентена сильнѣе всехъ прочихъ сортовъ притягиваетъ кислородъ изъ воздуха и скорѣе всехъ окисляется. Сырой русскій скипидаръ имѣетъ $\alpha_j = 19^\circ$ по Менделѣеву и $+ 20_j$ по Флавицкому.

По Флавицкому ⁶⁾ точка кипѣнія терпена изъ русскаго терпентиннаго масла = $155^\circ,5 - 156^\circ,5$, Уд. в. = 0,86 при 20° (α)D = $+ 32^\circ$, при t° 20°, молекулярная преломляемость = 72,24.

Терпентинное масло или скипидаръ въ водѣ не растворимо; очень легко окисляется въ особенности при стояніи на солнечномъ свѣтѣ; онъ легко притягиваетъ О воздуха, на счетъ котораго постепенно окисляется, образуя рядъ кислотъ и въ концѣ концовъ превращается въ липкую смолу.

Постоявшій на воздухѣ скипидаръ обладаетъ сильными окислительными свойствами: обезцвѣчиваетъ синій растворъ индиго, выдѣляетъ іодъ изъ іодистаго калия, окисляетъ соли закиси желѣза и олова, мышьяковистую кислоту; сѣрнистую кислоту переводитъ въ сѣрную, уксусно-свинцовую соль переводитъ въ перекись свинца; при продолжительномъ дѣйствіи окисляетъ и органическія кислоты, напр., малоновую въ щавелевую; онъ те-

¹⁾ В. 11, 151.

²⁾ Ж. Р. Ф. X. О. 1873 г. 307.

³⁾ В. 10, 202.

⁴⁾ А. 230—270.

⁵⁾ Ch. Ztg. 1893, 1923.

⁶⁾ В. 20, 1956.

ряет эту окислительную способность послѣ перегонки или кипяченія но, постепенно приобретает ее снова.

Это свойство скипидара Шенбейнъ ¹⁾ объяснял тѣмъ, что скипидаръ обращаетъ кислородъ воздуха въ озонъ, присутствіемъ котораго въ скипидарѣ, состоявшемъ на воздухѣ, и объясняется его окислительная способность.

Но изслѣдованіями Вертелло ²⁾, Гузо ³⁾, Папасольби, Клингцетта ⁴⁾ и др. это объясненіе не подтвердилось. Изъ опытовъ Клингцетта ⁵⁾ и Радуловича выяснилось, что этой способностью скипидаръ обязанъ перекису водорода.

При окисленіи скипидара на воздухѣ въ присутствіи влажности образуется уксусная кислота и перекису водорода. Радуловичъ ⁶⁾ показалъ, что при окисленіи скипидара кислородомъ воздуха въ присутствіи воды, образуется перекису водорода, а по Бардскому ⁷⁾ еще и азотистая кислота. Благодаря своей окисляющей способности скипидаръ употребляется для освѣженія воздуха, для дезодоризаціи и дезинфекціи, ибо онъ самъ обладаетъ тѣмъ, которымъ антисептическимъ дѣйствіемъ, задерживая гніеніе и броженіе. Скипидаръ вступаетъ въ реакцію съ галлоидами, причѣмъ ходъ ея зависитъ отъ t° : при низшихъ t° идетъ присоединеніе ихъ, а при высокихъ они отнимаютъ отъ скипидара водородъ, переводя его въ цимоль и другіе углеводороды бензолнаго ряда.

Такъ Cl при пропусканіи черезъ скипидаръ даетъ $C_{10}H_{12}Cl_4$, имѣющій при 15° Уд. в. = 1,360 (Deville ⁸⁾), а при -15° скипидаръ поглощаетъ 2 атома хлора, безъ образованія HCl. При дѣйствіи Br. на скипидаръ получается цимоль, но если капать смѣсь пинена съ CCl_4 въ разведенный CCl_4 и охлажденный Br., тогда

¹⁾ С. I. 1851, 1853.

²⁾ J. 1859. }
³⁾ J. 1860. } n. Ch. Cntrbl.
⁴⁾ J. 1876. }
⁵⁾ J. 1876. }

⁶⁾ Ж. Р. Ф. X. О. 1873, 1882.

⁷⁾ Ibidem. 1882.

⁸⁾ A. 37. 190.

скипидаръ присоединяетъ 4 атома Br. (Tilden ¹⁾); при избыткѣ брома получается $C_{10}H_{12}Br_4$, (Deville). Но J повидимому не присоединяется, а при дѣйствіи J и HJ и P₂J₃ получается или рядъ новыхъ углеводородовъ или же происходитъ разложеніе его на низшіе углеводороды.

Дипентенъ даетъ дигидроидъ-дипентенъ: — $C_{10}H_{16}2HJ$, призмъ, точка плавленія 77° , объизслѣдованъ Wallach'омъ, Bass'омъ ²⁾ Hell'емъ, Ritter'омъ ³⁾, Schmidt'омъ ⁴⁾, Oppenheim'омъ, Hintze ⁵⁾; на образованіи другихъ іодопродуктовъ терпена указаніи не имѣется *).

Служившій для нашихъ опытовъ т. н. французскій скипидаръ, перегнанный при $t^{\circ} 156^{\circ}—158^{\circ}$ представлялъ изъ себя вполнѣ безцвѣтную, пріятнаго запаха жидкость Уд. в. при $18^{\circ}C.$ 0,8568, имѣя уголъ вращенія при $t^{\circ} 18^{\circ}C. = 12^{\circ}2$, (который опредѣленъ при помощи аппарата Вильда при трубкѣ длиной въ 200 мм.).

У.

Способы опредѣленія кислотности, обыкновенно выражаемой въ градусахъ кислотности по Burstyn'у, т. е. количества свободныхъ, не связанныхъ (или непрочно связанныхъ, что вѣрнѣе, какъ это будетъ разобрано ниже) со спиртами жирныхъ кислотъ, основаны все на томъ, чтобы получить данный жиръ въ такомъ растворѣ, который бы хорошо и быстро смѣшивался со щелочью, употребляющейся для титрованія. Поэтому, соотвѣтственно тому, какой употребляется растворъ щелочи, т. е. водный или спиртовой

¹⁾ Journ. of. the Chem. Society, 69, 1000.

²⁾ A. 225, 300, 230, 249, 239, 15.

³⁾ B. 17.

⁴⁾ J. 1860.

⁵⁾ A. 239, 14.

*) Примѣчаніе: Для описанія свойства скипидаровъ служило сочиненіе В.Тищенко: «Канифоль и скипидаръ». Спб. 1895.

растворъ ея, долженъ быть взятъ и растворитель для жира, напр., при титрованіи водной щелочью непримѣнимъ эфирный растворъ жира. Но такъ какъ жиры гораздо скорѣе и легче растворимы въ эфирѣ, и такъ какъ растворимость жира играетъ очень большую роль, ибо для уменьшенія ошибки желательно брать возможно большую навѣску его, при небольшомъ сравнительно количествѣ растворителя, въ которомъ онъ долженъ легко растворяться безъ нагрѣванія (нагрѣваніе можетъ измѣнить кислотность⁴⁾, то поэтому является предпочтительнымъ пользоваться, какъ растворителемъ, эфиромъ и, значить, спиртовой жидкой щелочью. А для того чтобы обезпечить наиболѣе быстрое смѣшеніе титруемаго раствора со щелочью, было предложено, по растворенію жира въ эфирѣ, прибавлять спиртъ отъ $\frac{1}{3}$ до $\frac{1}{2}$ по объему взятаго эфира и тогда уже титровать спиртовымъ КНО.

При всѣхъ вышеуказанныхъ модификаціяхъ, выбравъ тотъ или иной способъ опредѣленія кислотности, необходимо вполне точно и строго придерживаться его во всѣхъ деталяхъ, въ виду того что получаемыя данныя могутъ имѣть лишь сравнительное, а не абсолютное значеніе. Если, положимъ, взять эфирно-спиртовый растворъ жира, протитровать его въ присутствіи феноль-фталена до появленія розоваго окрашиванія, то вскорѣ можно замѣтить, исчезновеніе этого окрашиванія, между тѣмъ установлено, что титрованіе ведется «до появленія розоваго окрашиванія, не исчезающаго впродолженіе 5 минутъ». Понять это наставленіе можно разнo: положимъ дотитровано до розоваго окрашиванія, замѣчено время—и окрашиваніе исчезло черезъ 2 мин.;—тогда можно прождать еще 2 минуты и снова титровать до появленія окраски, снова ждать и т. д., пока не получится не исчезающее законный срокъ окрашиванія; или же можно дотитровать до розоваго окрашиванія и, какъ только оно начнетъ исчезать, прибавлять КНО—и продолжать его прибавлять по мѣрѣ надобности, съ такимъ расчетомъ, чтобы впродолженіе 5 минутъ держалась красная окраска жидкости; или же можно, имѣя нѣкоторый навыкъ, прибавить сразу,

¹⁾ Поповъ, СПВ. диссерт. 1900.

на глазъ, такой избытокъ КНО, чтобы растворъ, уменьшаясь въ интенсивности своей окраски, все же остался-бы окрашеннымъ къ концу 5 минутъ. Это, во первыхъ, не можетъ остаться безъ вліянія на точность и абсолютность получаемыхъ цифръ, но кромѣ того имѣются еще и другіе не менѣе важные факторы ошибокъ, зависящіе отъ условій, вліяющихъ на чувствительность индикаторовъ, такъ и отъ разложенія свободною щелочью самихъ жировъ.

v. Клеекі говоритъ, что при пользованіи этимъ методомъ можно получать «странныя цифры» и причину этого видитъ какъ въ CO_2 воздуха, такъ и въ быстротѣ или медленности титрованія и манерѣ поддерживать розовую окраску впродолженіе пятиминутнаго срока.

Желая хотя немного выяснитъ причину исчезанія окраски, пробовалось прибавлять къ дотитровачному до появленія ея эфирно-спиртовому раствору жира воду (въ равномъ или двойномъ объемѣ). При этомъ оказалось, что окраска не только не пропадаетъ, но становится интенсивнѣе, такъ что даже является возможнымъ предпринять обратное титрованіе кислотой и, при нейтрализаціи почти половины всего количества первоначально употребленнаго КНО, растворъ все же остается окрашеннымъ, напр., если кислотность сала съ $\frac{1}{10}$ % скипидара равняется при обычномъ способѣ опредѣленія $1,6^\circ$, то при прибавленіи воды она равняется лишь $0,77^\circ$.

Разъ замѣчено такое отношеніе воды къ эфирно-спиртному раствору мыла, изъ растворителей котораго только спиртъ смѣшивается съ водой, а эфиръ почти нерастворимъ въ водѣ, то уже логически становилось желательнымъ произвести опыты надъ вліяніемъ воды на спиртъ, окрашенный феноль-фталеномъ въ присутствіи КНО. Для этого бралось опредѣленное (произвольное) количество спирта (95%), положимъ 10 к. снт., къ нему прибавлялась капля феноль-фталена и замѣчалось, сколько нужно капель спиртоваго КНО для полученія краснаго окрашиванія; если затѣмъ взять тотъ же спиртъ, въ томъ же количествѣ, прибавить столько же феноль-фталена, но КНО—въ коли-

цествѣ наивозможно меньшемъ, — въ такомъ, чтобы красная окраска не была бы замѣтна, — и этотъ спиртъ начать разводить дистиллированной водой, то можно замѣтить, при нѣкоторомъ (не менѣе двукратнаго) разведенія, появленіе краснаго окрашиванія. Съ другой стороны, если приливать 95° спиртъ къ очень небольшому количеству воды съ феноль-фталениномъ, окрашенной каплей спиртового раствора КНО въ красный цвѣтъ, то прибавкой спирта можно уничтожить красное окрашиваніе, причемъ обратное вызваніе его, путемъ послѣдующаго разведенія водою, удается трудно. Изъ такихъ опытовъ получилась возможность сдѣлать предположеніе, что чувствительность феноль-фталена къ щелочамъ въ спиртовыхъ растворахъ падаетъ по мѣрѣ увеличенія крѣпости алкоголя и что въ абсолютномъ спиртѣ ее можно почти совершенно уничтожить, что представлялось тѣмъ болѣе вѣроятнымъ, въ виду существованія теоріи іоннаго распада частицъ индикаторовъ. Въ это время же Glaser¹⁾ опубликовалъ весьма интересную работу объ индикаторахъ, гдѣ онъ между прочимъ говоритъ слѣдующее: очень интересно отношеніе индикаторовъ къ алкоголю, который обладаетъ свойствомъ сильно понижать способность къ диссоціаціи растворенныхъ въ водѣ тѣлъ; если, положимъ, говорить онъ, разлагать алкоголемъ окрашенную въ красный цвѣтъ уксусной кислотой жидкость съ метиль-оранжемъ, то диссоціація уксусной кислоты будетъ настолько уменьшена, что наступаетъ нейтральная реакція; если затѣмъ начать прибавлять воду, то это антидиссоціаціонное вліяніе алкоголя станетъ настолько ослабѣвать, что наступитъ снова красное окрашиваніе жидкости, т. е. станетъ явной ея кислая реакція. Аналогичное происходитъ и съ щелочной жидкостью, окрашенной феноль-фталениномъ.

Въ своихъ выводахъ онъ между прочимъ говоритъ слѣдующее: CO_2 воздуха и умѣренное содержаніе углекислыхъ солей въ N растворахъ щелочей не вліяетъ при титрованіи съ феноль-фталениномъ, розоловой кислотой и куркумой, т. е. такъ называемыми чувствительными къ CO_2 индикаторами, поэтому можно тит-

1) V. Январь 1899 года.

ровать безъ приспособленій, защищающихъ отъ доступа воздуха. Между тѣмъ в. Kleckі (l.c.) говоритъ прямо противоположное: обычные способы опредѣленія кислотности очень неудовлетворительны и получаемыя съ помощью ихъ цифры мало благонадежны, почему, если желать получить точные результаты, надо исключить возможность поглотенія CO_2 воздуха. Reinmann (l.c.) возражая на приведенное мнѣніе в. Kleckі говоритъ; что дѣло не въ CO_2 воздуха, в. Kleckі могъ бы легко убѣдиться, перемѣнивъ индикаторъ, какъ, напр., это сдѣлалъ В. Schmidt, взявшій растворъ алканна. Изъ этого ясно, насколько показаніе конца реакціи зависитъ отъ содержанія воды въ спиртѣ, эфирѣ и спиртовой жидкой щелочи, индивидуальности работающаго и, слѣдовательно, какъ надо смотрѣть на цифры кислотности, даваемыя различными авторами, которые не указываютъ, какимъ точно они пользовались методомъ, спиртомъ и эфиромъ.

Вмѣстѣ съ тѣмъ слѣдуетъ имѣть въ виду, что отъ способа титрованія, т. е. прибавляется ли сразу избытокъ щелочи и на сколько онъ великъ, очень сильно зависитъ фактъ исчезанія красной окраски, объясняемый тѣмъ, что щелочь, остающаяся послѣ нейтрализаціи свободныхъ жирныхъ кислотъ, указываемая въ первое время феноль-фталениномъ, въ дальнѣйшемъ вступаетъ въ реакцію съ жиромъ, омыляя его, или же это исчезновеніе окраски можетъ быть относимо на счетъ дѣйствія CO_2 воздуха¹⁾.

Противъ послѣдняго предположенія говоритъ — кромѣ вышеприведеннаго положенія Glaser'a (съ которымъ можно и не согласиться вполне) — то обстоятельство, что если титровать эфирно-спиртовый растворъ мыла КНО, прибавляя сразу очень большой избытокъ, (такой, чтобы къ концу 5 минутъ оставалось замѣтно розовое окрашиваніе), то исчезаніе окраски такой интенсивности за этотъ же срокъ не можетъ быть достигнуто въ случаѣ титро-

1) Такъ какъ извѣстенъ тотъ фактъ, что титрованіе минеральной кислоты въ водномъ растворѣ водной щелочью въ присутствіи феноль-фталена (считается тогда правильнымъ, если появившееся красное окрашиваніе исчезнетъ послѣ нѣсколькихъ выдыханій воздуха въ колбу, гдѣ производится титрованіе.

ванія какой либо минеральной кислоты, хотя несомнѣнно, что за ольъ же періодъ окраска все же немного уменьшится. Поэтому, кромѣ нейтрализующаго вліянія CO_2 воздуха, приходится признать также и то, что или образующіяся кислоты не сразу вступаютъ въ реакцію съ KNO , или же что остающееся свободнымъ минимальное количество щелочи дѣйствуетъ на жиръ, омыляя его на холоду. За возможность подобнаго предположенія говорятъ работы А. Kossel'я und Obermiller'a ¹⁾ и Henriques'a ²⁾, изъ которыхъ явствуетъ, что небольшое количество щелочи становится способнымъ омылять сравнительно большія количества жира и количество омыленного жира значительно превосходить количество потраченной щелочи ³⁾.

Въ виду этого, для полученія сравнимыхъ цифръ кислотности титрованіе производилось при соблюденіи слѣдующихъ условій: 1) на каждую серію опытовъ приготавлился свѣжій растворъ KNO въ этиловомъ спиртѣ, который во всѣхъ опредѣленіяхъ былъ 92° ; 2) жиръ отвѣшивался въ эрленмейеровской, предварительно тарированной, колбочкѣ въ количествѣ 7,0 — 10,0; 3) для полноты и легкости растворенія ⁴⁾ бралось 50 к. снт. эфира и 20 к. снт. 92° спирта; 4) титрованіе производилось въ присутствіи 5—6 капель феноль-фталена (1:100 въ 92° спиртѣ); щелочь (KNO) употреблялся для точности слабѣе, чѣмъ $\frac{N}{10}$ прибавлялась сразу въ нѣкоторомъ избыткѣ, который долженъ быть таковымъ, чтобы въ концѣ пяти минутъ оставалось слабое, но ясное розовое окрашиваніе; при нѣкоторомъ навыкѣ, величина потребнаго избытка достигается очень легко; 5) полученное число к. снт. KNO переводится въ $\frac{N}{10}$ к. снт. и это число, будучи умножено на 10 и раздѣлено на навѣску жира, давало градусъ кислотности по Виг-

¹⁾ Z. 1891.

²⁾ Z. a. Ch. 1895.

³⁾ На этомъ основаніи выработаны и даже патентованы техническій способ омыленія большихъ количествъ жира щелочами въ количествахъ далеко недостаточныхъ для его омыленія при обычныхъ условіяхъ Z. 1891.

⁴⁾ При этомъ слѣдуетъ замѣтить, что, по мѣрѣ измѣненія жировъ отъ храненія, растворимость ихъ замѣтно уменьшалась.

styn'у; титрованіе растворовъ окрашенныхъ жировъ, какъ то unguent. populei, olei lauri, olei nucistae было немного затруднительнѣе, хотя и тогда, употребляя въ три раза болѣе феноль-фталена, послѣ нѣсколькихъ титрованій получались вполне удовлетворительныя цифры; 6) цифры брались средними изъ двухъ или болѣе опредѣленій въ зависимости отъ разницы между ними, которая не должна превышать 0,3 к. снт. $\frac{N}{10}$ KNO на 1,0 навѣски.

Вліяніе присутствія скипидара замѣчено не было, но за то было наблюдаемо слѣдующее: по мѣрѣ измѣненія жира, при титрованіи его эфирно-спиртоваго раствора, въ то время когда щелочи было прибавлено лишь около $\frac{1}{3}$ потребнаго количества, появлялось желтое окрашиваніе (чѣмъ сильнѣе порча, тѣмъ оно выступало интенсивнѣе), которое не уничтожалось и прибавленіемъ HCl кислоты. Это обстоятельство, говоритъ за существованіе нестойкихъ соединений, разложеніе которыхъ начинается даже при такомъ мимолетномъ соприкосновеніи со свободною щелочью и можетъ до нѣкоторой степени объяснить исчезновеніе окраски отъ уничтоженія избытка KNO при 5 минутномъ стояніи.

Авторами даются слѣдующія цифры кислотности для ol. olivaceum: 1,67, какъ предѣлъ кислотности для употребленія въ пищу ¹⁾; для свиного сала данныя многочисленнѣе: 0,28—9,3 ²⁾; 0,44—2,25 ³⁾; 0—28,0 (въ зависимости отъ способа приготовленія ⁴⁾). Для остальныхъ жировъ цифры ихъ кислотности уже приведены при ихъ описаніи.

VI.

Омыляемость жира или число Köttstorfer'a ⁵⁾ показываетъ количество миллиграммъ KNO , потребнаго для полнаго его омы-

¹⁾ Nordlinger. Z. a. Ch. 1894.

²⁾ H. Ann. 1894.

³⁾ E. Dieterich H. Ann 1895.

⁴⁾ E. Dieterich H. Ann 1897.

⁵⁾ Z. 21. 394.

ления. Для получения этого числа навѣска (около 1,0) жира омыливается спиртовымъ растворомъ KNO въ колбѣ съ обратномъ поставленнымъ холодильникомъ при нагреваніи на водяной банѣ въ продолженіе $\frac{1}{2}$ часа, послѣ чего избытокъ KNO титруется водной соляной кислотой до исчезновенія краснаго окрашиванія отъ предварительнаго прибавленнаго феноль-фталеина и для точности дотитровывается снова слабымъ KNO до появленія розовой окраски, что, при точной установкѣ соответствія между титрованными растворами, даетъ наибольшую точность. KNO и HCl совѣтуется брать $\frac{N}{2}$ или слабѣе. Для приготовления спиртового раствора KNO Benedikt¹⁾ совѣтуется сначала растворить чистое KNO въ очень небольшомъ количествѣ воды, а затѣмъ этотъ растворъ смѣшивать со спиртомъ въ количествѣ, нужномъ для получения $\frac{N}{2}$ раствора KNO . Если растворъ мутенъ отъ K_2CO_3 , то его фильтруютъ, или, что лучше, даютъ хорошенько отстояться и затѣмъ сливаютъ съ осадка. Но такъ какъ растворъ KNO въ этиловомъ спиртѣ при стояніи мѣняется въ своей крѣпости и кромѣ того приобретаетъ желтую и даже бурю окраску, то поэтому спиртъ долженъ быть предварительно очищенъ отъ слѣдовъ сивушныхъ маселъ.

Waller²⁾ предлагаетъ очищать метиловый и этиловый спирты слѣдующимъ образомъ: спиртъ взбалтывается съ порошкообразнымъ KMnO_4 , послѣ чего, прибавивъ немного CaCO_3 , перегоняютъ съ дефлегматоромъ; перегнаный спиртъ пробуютъ, смѣшивая съ спиртообразнымъ KNO и если не получается пожелтѣнія, то тогда только спиртъ снова перегоняютъ, но не досуха. А такъ какъ вообще замѣчено, что растворъ KNO все же измѣняется довольно скоро, то поэтому J. Carter Bell³⁾ предлагаетъ пользоваться растворомъ KNO въ метиловомъ спиртѣ, ибо подобный растворъ при храненіи не окрашивается и остается прозрачнымъ. Индикаторомъ для малоокрашенныхъ растворовъ берется феноль-

¹⁾ Analyse der Fette 1897.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 1889 Ch. Ztg. Rep. 1897. 14, 23.

³⁾ Ch. Ztg. 1887. 315.

фталеинъ, а для сильно окрашенныхъ Benedikt совѣтуется употреблять нейтрализованный 2% спиртовый растворъ Alkaliblauf^{*}).

Для сужденія о концѣ омыленія предлагается къ горячему раствору прибавить нѣсколько капель холодной воды, и если при этомъ не только не произойдетъ помутнѣнія, но наоборотъ послѣдуетъ нѣкоторое просвѣтленіе, (всегда образуется немного K_2CO_3 , нерастворимаго въ спиртѣ), то тогда можно прекратить нагреваніе и приступить къ титрованію; точно также для того, чтобы быть увѣреннымъ, что взято достаточное количество щелочи, очень удобно въ самомъ началѣ прибавить одну каплю раствора индикатора и если, въ продолженіе $\frac{1}{2}$ часа нагреванія, красная окраска не исчезнетъ, то тогда можно считать омыленіе правильно законченнымъ и, прибавивъ еще 2—3 капли индикатора, приступить къ титрованію. При этомъ титрованіи еще рѣзче выступаетъ зависимость получаемыхъ цифръ отъ количества воды въ титруемомъ растворѣ: напр., если жиръ въ случаѣ титрованія его мыльнаго раствора, (къ которому было прибавлено лишь 5 капель воды, чтобы убѣдиться въ полнотѣ его омыленія) даетъ $\text{K}^{\circ\circ}$ число 183,6, то этотъ же растворъ, тотчасъ разбавленный двойнымъ количествомъ воды, при дотитровываніи для удаленія ставшей явной свободной щелочи, даетъ $\text{K}^{\circ\circ}$ число равнымъ лишь 40,4; въ другомъ подобномъ случаѣ наблюдалось паденіе съ 195,1 до 56,7, а при прибавленіи воды въ количествѣ меньшемъ раствора мыла, съ 199,3 до 80,0. Это обстоятельство, говоря за то, какъ условны могутъ быть цифры для омыляемости жировъ, даваемые разными исследователями, вполне объясняетъ также ихъ колебанія, зависящія отъ конечной величины % содержанія спирта въ титруемой жидкости и отъ ея температуры.

H. Heiler¹⁾ даетъ слѣдующій способъ опредѣленія омыляемости. Въ колбѣ, вмѣстимостью около 300,0, изъ іенскаго стекла, отвѣшиваютъ 1,5 жира и, растворивъ его въ 25 к. снт. эфира, прибавляютъ 25 к. снт. $\frac{N}{2}$ KNO ; прогрѣвъ на водяной

^{*}) Farbe-Werke worm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a M.).

¹⁾ Apotek. Ztg. II. 447.

банѣ при 80°—90° до получения вполне прозрачнаго раствора, прибавляютъ 50 к. снт. 90° спирта и обратно титруютъ $\frac{N}{2}$ НСІ. При такомъ способѣ титрованія разница въ двухъ параллельныхъ опредѣленіяхъ, равняется 0,3—0,5 mlgrm. КНО, а при обычныхъ —2—4 mlgrm. КНО. Кроме того авторъ безъ объясненій говоритъ слѣдующее: «при употребленіи такого эфирно-спиртоваго раствора, получаемыя цифры ниже обычныхъ на 2°—3°», т. е. прямо подтверждаетъ указанное въ главѣ объ опредѣленіи кислотности антидиссоціирующее вліяніе алкоголя. Считаю однако нужнымъ замѣтить, что при нѣкоторомъ навыкѣ и при обычномъ Köttstorfer'овскомъ способѣ опредѣленія разница въ двухъ параллельныхъ анализахъ можетъ быть достигнута менѣе 1,0 к. снт. $\frac{N}{10}$ КНО.

Henriques¹⁾ предлагаетъ опредѣлять степень омыляемости масла на холоду и брать NaHO. Holde²⁾, какъ и Henriques, точно также предлагаетъ брать NaHO вмѣсто КНО; далѣе онъ совѣтуетъ прибавлять НСІ при обратномъ титрованіи до тѣхъ поръ, пока и при нагрѣваніи не будетъ появляться красной окраски, для чего, прибавивъ кислоту до исчезновенія окрашиванія отъ феноль-фталена, кипятятъ 5 минутъ съ обратно поставленнымъ холодильникомъ, снова титруютъ и т. д. Въ томъ же году и томъ же журналѣ Henriques даетъ указаніе, что для омыленія воска и жира слѣдуетъ брать КНО, а для маселъ NaHO и что титровать нужно, какъ это указано Ulzer'омъ, теплые растворы.

Всякое даваемое въ нашихъ таблицахъ К^{оо} число, является среднимъ изъ двухъ или трехъ, четырехъ и болѣе опредѣленій, въ зависимости отъ того, какая получалась разница между двумя анализами: если при перечисленіи на 1,0 жира количество к. снт. $\frac{N}{10}$ КНО разнилось между собою не болѣе чѣмъ на единицу, то тогда признавалось достаточнымъ двухъ опредѣленій, въ противномъ же случаѣ они повторялись до тѣхъ поръ, пока не получалось двухъ чиселъ, удовлетворяющихъ этимъ требованіямъ; по-

¹⁾ Z. a. Ch. 2895. 721.

²⁾ Ch. Rev. a. F.—u. H.—Jad. 1898.

лученіе такихъ результатовъ возможно при производствѣ повторнаго обратнаго титрованія. Кроме того весьма тщательно наблюдалось, чтобы: а) спиртный растворъ КНО содержалъ во всѣхъ опытахъ одно и тоже количество градусовъ спирта, б) чтобы растворъ титровался тотчасъ же, горячимъ, в) чтобы количество воды, прибавляемой для сужденія о концѣ омыленія, было повсюду одинаковымъ и не болѣе 5 капель, а въ тѣхъ случаяхъ, гдѣ предварительно прибавлялась капля феноль-фталена, воды не прибавлялось вовсе. Омыленіе во всѣхъ образцахъ, какъ со скипидаромъ, такъ и безъ него, происходило правильно: растворы получались прозрачными, лишь въ смѣсяхъ съ 10% и 25% скипидара можно было замѣтить капельки скипидара. Растворы (ol. lauri, ol. nucistae и ungu. populei), сильно окрашенные въ желтый цвѣтъ, титровались тоже въ приуствіи феноль-фталена, который прибавлялся въ количествѣ значительно болѣемъ и обратное титрованіе производилось нѣсколько разъ.

Авторами даются слѣдующія цифры омыляемости для оливковаго масла: 286—R. Williams¹⁾; Holde²⁾ даетъ maximum 196—minimum 190; F. Leone und Longi³⁾ даютъ ее равной 193,9. Для свиного сала E. Dieterich⁴⁾ нашель омыляемость равной 192,0—200,7, а Späth⁵⁾ нашель К^{оо} число для сала до его нагрѣванія равнымъ 197,4—196,5, а послѣ 199,1—198,2.

Что касается до вліянія скипидара на омыляемость, то для рѣшенія этого вопроса были произведены слѣдующіе опыты: въ эрленмейеровскую колбу бралось произвольное количество скипидара, туда же вливалось изъ бюретки 20,0 к. снт. спиртоваго КНО, титръ котораго одновременно провѣрялся; растворъ этотъ подвергался нагрѣванію на водяной банѣ въ продолженіи $\frac{1}{2}$ часа, послѣ чего производилось обратное титрованіе СІН. Изъ ряда такихъ опытовъ выяснилось, что, при данныхъ условіяхъ, количество КНО до и послѣ нагрѣванія почти не измѣняется.

¹⁾ Z. a. Ch. 1888. 426.

²⁾ Z. 1894.

³⁾ Gaz. Chim. 1886. XVI. 393.

⁴⁾ H. Ann. 1897.

⁵⁾ Z. 1898.

VII.

Иодное число даетъ намъ въ $\%$ количество іода, которое поглощается однимъ граммомъ изслѣдуемаго жира. Эта способность жировъ зависитъ главнымъ образомъ отъ содержанія въ нихъ глицеридовъ непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ, которые, подобно самимъ кислотамъ, легко вступаютъ въ реакцію съ галлоидами. Знать величину этой поглатительной способности очень важно, ибо она даетъ намъ возможность судить о количествѣ непредѣльныхъ кислотъ, о ихъ взаимномъ соотношеніи, а также о ходѣ окислительныхъ процессовъ при прогорканіи жировъ, ибо извѣстно, что кислоты оленоваго ряда присоединяютъ 2 атома галлоида, а слѣдующаго ряда 4 и такъ до 6 атомовъ галлоида къ одной частицѣ кислоты.

Уже въ 1857 году появляется работа Cailletet ¹⁾ о присоединеніи брома, а въ дальнѣйшемъ этотъ вопросъ разрабатываютъ Allen, Mills, и Snodgrass, Akitt, Levallois, Halphen, Schlagdenhaufen, Braun, Parker. С. М. Phiney и Heger, но, въ виду нѣкоторой сложности, методъ бромированія пока еще не получилъ всеобщаго примѣненія, а о непредѣльности жира принято судить по количеству поглощаемаго іода, выражающему Hübл'евское ²⁾ іодное число, для чего поступаютъ слѣдующимъ образомъ. Приготавливаютъ растворъ Hübл'я, состоящій изъ 25,0 іода и 30,0 сулемы въ 1000 к. снт. 95% этиловаго спирта, далѣе приготавливаютъ растворъ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и устанавливаютъ точно соотношеніе между іодо ртутнымъ растворомъ и растворомъ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; для этого передъ титрованіемъ къ строго отмѣренному количеству іодо ртутнаго раствора прибавляютъ 10—20 к. снт. 10% раствора КJ (не содержащаго іодноватыхъ соединеній), который даетъ двойную іодистую соль ртути и калия уже легко титруемую $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до почти полного обезцвѣчиванія раствора, тогда прибавляютъ 1% аррорутный крахмальнй клейстеръ и заканчиваютъ титрованіе,

¹⁾ Benedikt. 148.

²⁾ Dingler's polyt. Journal. 1884.

какъ только исчезнетъ синее окрашиваніе. Кромѣ этихъ трехъ растворовъ необходимо еще имѣть хлороформъ, который не долженъ поглощать или измѣнять іодортутнаго раствора.

Приготовивъ и испытавъ все эти растворы, берутъ навѣску испытуемаго жира, растворяютъ ее въ 10 к. снт. хлороформа и прибавляютъ столько іодортутнаго раствора, чтобы жидкость оставалась сильно окрашенной въ бурый цвѣтъ ¹⁾ и, хорошо взболтавъ въ стклянкѣ съ притертой стеклянной пробкой, подвергаютъ дѣйствію свѣта впродолженіи 2—4 часовъ, послѣ чего прибавляютъ 20 к. снт. раствора КJ, взбалтываютъ, прибавляютъ 200—300 к. снт. дистиллированной воды и титруютъ вышеуказаннымъ образомъ. Если одновременно съ титрованіемъ іодированнаго жира протитровать и 10 к. снт. Hübл'евской жидкости, подвергавшейся при тѣхъ же условіяхъ дѣйствію свѣта и къ которой было прибавлено такое количество CCl_3H , какое бралось для растворенія жира, то тогда представится возможность вполне точно опредѣлить соотношеніе между нею и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, а зная, какому количеству іода соответствуетъ 1 к. снт. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ²⁾, уже легко вычислить количество сантиграммовъ іода, поглощаемаго какъ данной навѣской, такъ и однимъ граммомъ изслѣдуемаго жира.

Предложенный v. Hübл'емъ способъ, вслѣдствіе своей простоты и удобства, быстро вошелъ во всеобщее употребленіе, но такъ какъ получавшіяся различными изслѣдователями цифры не отличались постоянствомъ, то послѣдовалъ рядъ работъ, имѣвшихъ цѣлью выяснитъ условія наилучшаго пользованія этимъ методомъ.

Такъ, вскорѣ послѣ опубликованія Hübл'я (въ 1884 году) появилась работа Marzahn'a ³⁾ и Schweissinger'a изъ дрезденской лабораторіи, въ которой имѣются слѣдующіе выводы: 1) іодортутный растворъ Hübл'я слишкомъ измѣнчивъ, чтобы считаться титрованнымъ растворомъ; 2) получаемое іодное число не показываетъ только того количества іода, которое связывается съ мас-

¹⁾ По Benedikt'у.

²⁾ Титръ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ устанавливается по изогнанному іоду.

³⁾ Pharm. Centrbl. N. S. VIII. 146.

ломъ, но даетъ сумму всего поглощеннаго іода; 3) время дѣйствія и концентрація растворовъ вліяютъ на величину получаемыхъ іодныхъ чиселъ; 4) зная іодное число по Hübl'ю для одного масла, нельзя опредѣлить его содержаніе въ смѣси съ другимъ; 5) числа могутъ имѣть цѣнность при строгомъ соблюденіи однихъ и тѣхъ же правилъ и при постоянной провѣркѣ титра; 6) въ виду того, что v. Hübl работалъ съ жидкостью, мѣняющей свой титръ, желательно вмѣсто іодоргутнаго раствора имѣть другую жидкость, которая, при одинаковой способности вступать въ реакцію, отличалось бы достаточной постоянностью.

R. Benedikt ¹⁾, разбирая критически статью Schweissinger'a говоритъ, что самъ v. Hübl указалъ на измѣняемость іодоргутнаго раствора и поэтому присоединилъ къ каждому опредѣленію повѣрку и установку титра іодоргутнаго раствора; онъ убѣдился, что разница въ величинѣ іоднаго числа въ случаѣ 2 или 48 часовой продолжительности хода реакціи между іодоргутнымъ растворомъ и жиромъ не велика, но она будетъ нѣсколько болѣе замѣтной при значительно долшемъ стояніи. Далѣ Benedikt нашелъ, что на получаемыя числа имѣетъ вліяніе, кромѣ времени дѣйствія іодоргутнаго раствора на жиръ, старость раствора Hübl'я: для полученія цифръ не ниже дѣйствительныхъ необходимо употреблять растворъ не позже нѣсколькихъ дней его приготовленія. Кромѣ того, онъ даетъ весьма важное указаніе на необходимость 30% избытка раствора, такъ что, напр., при высыхающихъ маслахъ на навѣску 0,18 жира надо 25 к. снт. раствора.

Въ томъ же году E. Dieterich ²⁾ получилъ удовлетворительные результаты съ методомъ присоединенія іода при изслѣдованіи оливковаго масла.

Изслѣдованія Russel W. Moore ³⁾ точно также подтверждаютъ вѣрность Hübl'евскихъ данныхъ.

Въ продолженіи вышецитированной статьи E. Dieterich также

¹⁾ Ztschrift. f. d. Chem. Industrie. 1887. I. 113.

²⁾ H. Ann. 1887.

³⁾ Am. Ch. J. V.

критикуетъ работу Schweissinger'a, ибо тотъ, работая съ льнянымъ масломъ, хотѣлъ полученные выводы примѣнять къ другимъ масламъ. Dieterich опредѣлялъ іодныя числа съ жидкостью отъ трехъ до восьми дней послѣ ея приготовленія, опредѣлялъ іодныя числа въ 17 сортахъ при различномъ избыткѣ іодоргутнаго раствора и пришелъ къ слѣдующимъ выводамъ: 1) въ виду легкости контроля, насколько измѣнился іодоргутный растворъ, это не можетъ служить препятствіемъ къ его употребленію въ качествѣ титрованнаго раствора; 2) получаемое іодное число можетъ выражать количество іода, связаннаго только масломъ; большой избытокъ раствора можетъ вліять на повышеніе іоднаго числа (кромѣ льнянаго масла); 3) концентрація іодоргутнаго раствора можетъ вліять на величину іоднаго числа (т. е. повышая и понижая его) только одного льнянаго масла, но не другихъ жировъ; 4) за исключеніемъ льнянаго масла вполне возможно узнать смѣсь двухъ маселъ, коихъ іодныя числа не близки между собой. Въ 1888 году даютъ цифры по методу Hübl'я, Williams, Peters, а въ 1889 г. M. Törner. Въ 1891 году Holde ¹⁾ въ своей работѣ объ опредѣленіи іоднаго числа прежде всего обращается къ рѣшенію вопроса о томъ, какой необходимъ избытокъ іодоргутнаго раствора и какова должно быть степень его концентраціи, чтобы получать постоянныя цифры; далѣ насколько велика разница въ іодныхъ числахъ при одинаковомъ избыткѣ раствора, но при разной его концентраціи.

На основаніи результатовъ своихъ изслѣдованій онъ предлагаетъ слѣдующее: навѣска жировъ не высыхающихъ должна быть около 0,3, высыхающихъ около 0,2; жиръ растворяютъ въ стеклянкѣ съ притертой пробкой емкостью около 200—300 к. снт. въ 18—20 к. снт. хлороформа, куда приливается при высыхающихъ маслахъ 60 к. снт., а при не высыхающихъ 50 к. снт. іодоргутнаго раствора, не старѣе 8 дней въ первомъ случаѣ и 14 во второмъ; каждое масла надо брать двѣ пробы и остав-

¹⁾ Mittheil. d. Kgl. Versuch.—Anst., zu Berlin, 1891 IX, n. Ch. Ztg. 1891. XV. 227.

лять на 2 часа; при обратномъ титрованіи прибавлять 40 к. сит. 10% раствора КJ, при чемъ одновременно титруется 50 к. сит. чистаго іодортутнаго раствора; среднее изъ двухъ опредѣленій даетъ истинное іодное число. Заканчиваетъ Holde свою статью признаніемъ метода Hübля наиболѣе цѣннымъ изъ всѣхъ существующихъ методовъ для сужденія о происхожденіи и свойствахъ маселъ.

Одновременно съ этимъ W. Fahrion ¹⁾, въ виду заявленія Holde о неупотребленіи іодортутнаго раствора старѣе 14 дней, предлагаетъ хранить отдѣльно растворъ 60,0 HgCl₂ въ 1 Ltr и 50,0 J—въ 1 Ltr 95% спирта (на что уже давно указывалъ по его словамъ Bruce Waagen ²⁾), причемъ онъ къ навѣскѣ жира прибавлялъ отдѣльно HgCl₂ и J, послѣдній въ количествѣ въ четыре раза больше его дѣйствительной потребности.

Въ этомъ же году Schlagdenhauffen и Braun ³⁾, изучая поглощеніе іода жирами, предприняли изслѣдованіе—необходима-ли прибавка HgCl₂ къ спиртовому раствору іода, ибо бромъ поглощается прямо и пришли къ заключенію, что для полученія постоянныхъ цифръ прибавка HgCl₂ необходима.

Dieterich ⁴⁾ по поводу работы Brüche ⁵⁾ даетъ рядъ положеній относительно методики пользованія Hübлевскимъ методомъ, сущность которыхъ сводится къ слѣдующему: 1) послѣ смѣшиванія растворовъ HgCl₂ и J смѣсь можетъ быть употребляема не ранѣе 24 часовъ; 2) желательно ограничить дѣйствіе іодортутнаго раствора 2 часами, ибо въ дальнѣйшемъ наступаютъ измѣненія находящагося въ избыткѣ іодортутнаго раствора, вельдствие чего цифры могутъ быть невѣрны, что также можетъ зависѣть отъ времени приготовленія раствора, t° и дѣйствія свѣта.

F. Gantter ⁶⁾ указываетъ на то, что количество іода, по-

¹⁾ Ch. Ztg. 1891.

²⁾ Liebig's Annal. d. Ch. и Ph. 1890.

³⁾ Journ. Pharm. Chim. 1891. nach. Ch. Ztg. 1891. XV. 144.

⁴⁾ V. 1892.

⁵⁾ Apoteker Ztg. 1890.

⁶⁾ Ch. Ztg. 1897.⁴

глащающееся при методѣ Hübля, т. е. Hübлевское іодное число не представляетъ изъ себя вѣса того количества іода, который поглотившись низшими жирными кислотами, ибо здѣсь имѣетъ мѣсто химизмъ между ртутью и іодомъ, но вообще же іодныя цифры по Hübлю относительно вѣрны и сравнимы, если поступать съ надлежащей осторожностью и строго придерживаться соответствующихъ предписаній. Въ своей слѣдующей статьѣ Gantter описываетъ методъ непосредственнаго присоединенія іода безъ HgCl₂, для чего онъ беретъ растворъ іода въ четырехъ-хлористомъ углеродѣ; растворъ этотъ прибавляется къ навѣскѣ жира въ большомъ избыткѣ и оставляется на свѣту при умѣренной t° 50 часовъ, послѣ чего, считая реакцію закончившейся, производится титрованіе обычнымъ образомъ растворомъ Na₂S₂O₃ (19,528 на 1 Ltr H₂O).

P. Welmans ¹⁾, въ виду нерѣшенности вопроса о приготовленіи долго сохраняющагося іодортутнаго раствора для опредѣленія Hübлевскаго числа, предложилъ замѣнить спиртъ этиловымъ или искуснымъ эфиромъ, при чемъ тогда прибавка хлороформа становится не нужной, такъ какъ эфиръ хорошо удерживаетъ жиры въ растворѣ.

Въ 1893 году W. Fahrion ²⁾ указываетъ на то, что, 1) HgCl₂ сама по себѣ вліяетъ на величину іоднаго числа; 2), что ошибка при опредѣленіи іоднаго числа тѣмъ болѣе, чѣмъ продолжительнѣе вліяетъ на жиръ іодортутнй растворъ; 3) что на величину іоднаго числа оказываетъ громадное вліяніе свѣтъ и t°. Въ подтвержденіе послѣдняго онъ приводитъ слѣдующія данныя: взято три пробы жира, прибавлены соответственно одинаковыя количества іодортутнаго раствора, но одна изъ нихъ стояла въ холодной водѣ, вторая при комнатной t° и третья на солнцѣ и въ результатъ іодное число для 1-й пробы равно 80,2, для второй 85,5, а для третьей 95,7. Это послѣднее указаніе имѣетъ весьма большое значеніе и справедливость его неоднократно была подтверждена при нашихъ изслѣдованіяхъ.

¹⁾ Pharm. Ztg. 1898.

²⁾ Ch. Ztg. 1793.

Е. Dieterich¹⁾ указывает на то, что предложенный Holde²⁾ избытокъ йодуртутнаго раствора не только не нуженъ, но и вреденъ; онъ даетъ слѣдующую методикку опредѣленія йоднаго числа: 1) жиръ отвѣшивается въ маленькихъ стеклянкахъ и оттуда накапывается по 7—8 капель въ случаѣ не высушающаго масла и по 5—6 высушающаго, затѣмъ производятъ второе взвѣшивание и узнаютъ вѣсъ взятаго жира; 2) жиръ растворяютъ въ хлороформѣ и прибавляютъ йодуртутнаго раствора 20 к. снт. въ первомъ и 30 к. снт. во второмъ случаѣ; 20 к. снт. этого раствора равняются 30—36 к. снт. нормальнаго раствора $N_{12}S_2O_3$; 3) кромѣ того наливаютъ въ двѣ стеклянки по 20 к. снт. хлороформа и 20 к. снт. йодуртутнаго раствора въ каждую, изъ коихъ одну титруютъ тотчасъ, а вторую одновременно съ титрованиемъ пробъ; 4) требуется прибавка 20 к. снт. 10% раствора КJ и 200,0 к. снт. воды — дѣйствительно прибавка воды имѣетъ существенное значеніе, ибо способствуетъ болѣе скорому опаданію хлороформа и такимъ образомъ даетъ возможность легко улавливать окраску воднаго слоя. Указаніе Welmans'a Dieterich находитъ не практичнымъ и совѣтуетъ передъ употребленіемъ смѣшивать растворы $HgCl_2$ и J; со взглядами Gantter'a Dieterich не соглашается.

Точно также Parker C. Me. Jhiney³⁾ указываетъ на то, что предлагаемый Gantter'омъ методъ опредѣленія йоднаго числа даетъ цифры, колеблющіяся въ очень большихъ предѣлахъ, напр., для оливковаго масла по Gantter'у йодное число = 24,1 — 52,7, а по Hübl'ю = 80,0 и притомъ цифры, полученныя по его методу, не сравнимы съ другими. Н. Bremer⁴⁾ указываетъ на большую точность Hübl'евского метода, достигаемую при соблюденіи указаній Dieterich'a (l. c.) и совѣтуетъ брать 10% избытокъ йодуртутнаго раствора.

¹⁾ Н. Ann. 1892. 3.

²⁾ Ch. Ztg. 1892.

³⁾ Journ. Amer. Ch. Soc. 16, 472—3 n. Ch. Contrblt. 1894, II, 302.

⁴⁾ Forschber. Lebensm., Hyg., f. Chem. 1894.

R. Seeliger¹⁾ предлагаетъ вмѣсто Hübl'евского йодуртутнаго раствора брать растворъ JCl_3 , получая его слѣдующимъ образомъ. Онъ растворяетъ 10,0 йода въ 200,0 к. снт. спирта, (лучше четырехъ-хлористаго углерода) и пропускаетъ до отказа хлоръ; удаливъ затѣмъ избытокъ хлора нагреваніемъ на водяной банѣ, жидкость доводятъ до 250,0 к. снт.; имѣя этотъ растворъ, навѣску жира растворяютъ въ абсолютномъ алкоголѣ, прибавляютъ нѣсколько капель $CHCl_3$ и 10 к. снт. полученнаго раствора JCl_3 , разводятъ до 50 к. снт. спиртомъ и оставляютъ стоять на сутки; дальнѣйшій ходъ—обычный: прибавленіе 10% раствора КJ и титрованіе $Na_2S_2O_3$. Пользуясь этимъ способомъ Seeliger нашелъ для олеиновой кислоты отъ Gêhet & C. йодное число равнымъ 89,8—90,3 т. е. почти равное теоретическому.

Parker C. Mac. Jhiney²⁾ снова предлагаетъ вмѣсто йодирования, бромированіе въ растворѣ CCl_4 .

Въ своей статьѣ «объ истинномъ йодномъ числѣ» Н. Schweizer и E. Lungwitz³⁾ говорятъ, что число это вообще невѣрно, ибо оно указываетъ не только на количество присоединеннаго йода, но и на тотъ йодъ, который вступилъ въ реакцію замѣщенія, на что указываетъ образованіе свободнаго HJ, количество котораго можетъ быть опредѣлено титрованіемъ тиосульфатомъ натрія и подтверждаютъ это тѣмъ, что свободныя жирныя кислоты не выделяютъ йода изъ растворовъ йодныхъ и йодистыхъ солей. О Hübl'евскомъ методѣ помѣстилъ свою замѣтку J. Ehrhaim⁴⁾, въ которой онъ описываетъ, между прочимъ, составъ йодуртутнаго раствора: по его мнѣнію $HgCl_2 + J_2 = HgClJ + ClJ$; вмѣстѣ съ тѣмъ онъ изслѣдовалъ пригодность продажнаго (отъ E. Merk'a) JCl , который во многихъ случаяхъ давалъ вполне сходныя цифры, почему онъ и рекомендуетъ спиртовой растворъ JCl , какъ наиболѣе легко и скоро получаемый, дешевый и лучше сохраняющійся

¹⁾ Pharm. Contrbl. 1894.

²⁾ Journ. Amer. Ch. Soc. 16, 275, n. Ch. Contrbl. 1894.

³⁾ Journ. Ch. Ind. 14, n. Ch. Contrbl. 1895.

⁴⁾ Z. a. Ch. 1895, 251.

титрованный растворъ вмѣсто Hübl'евского іодортутнаго раствора.

R. Henriques ¹⁾ говоритъ, что изъ всѣхъ модификацій способа Hübl'я наибольшаго вниманія заслуживаетъ способъ Waller'a.

C. Aschman ²⁾ предлагаетъ вмѣсто Hübl'евского іодортутнаго раствора пользоваться растворомъ хлористаго іода, который онъ готовитъ слѣдующимъ образомъ: черезъ растворъ 30,0 КJ въ 100,0 H₂O онъ пропускаетъ Cl и, по окончаніи образованія осадка, промываетъ этотъ послѣдній водой и растворяетъ въ 1000 к. снт. H₂O, а затѣмъ устанавливаетъ титръ по Na₂S₂O₃ (24,8 на 1 Ltr); растворъ этотъ сохраняется очень продолжительное время.

Holde ³⁾ указываетъ, что при 24 часовомъ стояніи достаточно 40% избытокъ Hübl'евского или Waller'овскаго раствора, но при двухъ часовомъ стояніи надо брать избытокъ равный 70—75%.

Точно также R. Henriques ⁴⁾ предпочитаетъ пользоваться Waller'овскимъ растворомъ въ виду его сохраняемости и говоритъ, что съ этимъ растворомъ можно получать одинаковыя числа, если брать много болѣе хлороформа, для того чтобы растворялись хлориды и іодо-продукты.

Farnsteiner ⁵⁾ указываетъ, что и бензолъ, извѣстный подъ Thiophenfrei фабрики Kahlbaum'a, можетъ быть употребляемъ въ качествѣ растворителя при опредѣленіи іоднаго числа.

Очень интересны статьи J. J. A. Wijs'a ⁶⁾, гдѣ онъ разбираетъ механизмъ реакціи между жиромъ и іоднымъ растворомъ. До Waller'a, говоритъ онъ, считали, что при дѣйствіи Hübl'евского раствора на жиры дѣйствуетъ HJ, и только Waller показалъ, что тутъ образуется HCl и объяснилъ се образованіе дѣйствіемъ ставшаго свободнымъ хлора (изъ сулемы и іода) на воду, содержащуюся въ алкоголь; получающійся при этомъ кислородъ окисляетъ жиръ или алкоголь. Wijs доказываетъ, что тутъ обра-

¹⁾ Ch. Rev. u. Fett und Harz Industr. 1897.

²⁾ Ch. Ztg. 1898.

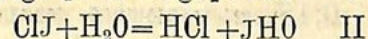
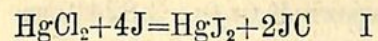
³⁾ Ch. R. u. F. u. H.—Ind. 1898. 5.

⁴⁾ Ibid. 1898. 5.

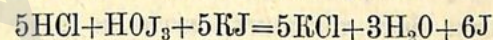
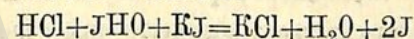
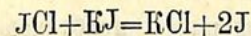
⁵⁾ V. 1898. H. 8.

⁶⁾ Z. 1898. 37.

зуется не HJ и не Cl и HCl, а хлористый іодъ и при этомъ приводятъ много своихъ новыхъ и интересныхъ взглядовъ. Онъ же даетъ слѣдующее уравненіе для Hübl'евского раствора:



а при титрованіи получается слѣдующее:



Далѣе Wijs, исходя изъ вышеприведеннаго, предлагаетъ готовить растворъ еще болѣе постоянный, чѣмъ растворъ Waller'a: 13,0 J растворяютъ въ 1 Ltr 95% уксусной кислоты и пропускаютъ промѣтный хлоръ до тѣхъ поръ, пока титръ раствора не станетъ въ два раза крѣпче. Для производства опредѣленія достаточно 3—4 maxim. 10 минутъ; числа получаются лучшія чѣмъ при методѣ v. Hübl'я.

Въ 1899 году Wijs ¹⁾ напечаталъ новую статью по поводу іоднаго числа, гдѣ онъ говоритъ, что, на основаніи сравнительнаго изученія достоинствъ способа Hübl'я, Waller'a и своего, онъ признаетъ наилучшимъ способомъ v. Hübl'я, когда смѣшиваются растворы J и HgCl₂ одного времени приготовленія, и свой; его растворъ имѣетъ, кромѣ неизмѣняемости, еще то преимущество, что онъ требуетъ мало времени для достиженія конца реакціи, ибо содержитъ много хлористаго іода; при невысыхающихъ маслахъ потребенъ избытокъ, равный 75%.

И, наконецъ, у Benedikt'a (l. c.) имѣются слѣдующія указанія: во первыхъ, онъ указываетъ на Зайцева, предложившаго брать вмѣсто HgCl₂—HgBr₂, какъ способствующую постоянству іодортутнаго раствора; во вторыхъ, хранить іодортутный растворъ онъ совѣтуетъ въ стеклянкѣ, закупориваемой каучуковой пробкой съ отверстіемъ, черезъ которое вставлена пипетка въ

¹⁾ Ch. R. u. F. u. H.—Ind. 1899. n. V.

25,0 к. снт., т. е., чтобы всегда брать одно и тоже количество раствора; титръ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ устанавливается или по взогнанному йоду или по способу Volhard'a ¹⁾ (выдѣленіе J изъ КJ титрованнымъ растворомъ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 3,8740 на 1 Ltr H_2O); навѣска жира (отъ 0,15—0,18 высыхающаго масла, 0,3—0,4 невысыхающаго и 0,8—1,0 твердыхъ жировъ) помѣщается въ стеклянку съ хорошо притертой пробкой емкостью 500—800 к. снт., растворяется въ 10 к. снт. хлороформа и прибавляютъ отъ 25,0 до 50 к. снт. іодортутнаго раствора; количество прибавленнаго іодортутнаго раствора должно быть таковымъ, чтобы по 2-хъ часовомъ стояніи смѣсь оставалась темно-бурого цвѣта; послѣ 4-хъ часоваго стоянія прибавляютъ 15—20 к. снт. 10% КJ, 300—500,0 к. снт. воды и титруютъ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; въ случаѣ появленія краснаго осадка, надо прибавить еще КJ, ибо это указываетъ на его недостаточность; одновременно титруется 25 к. снт. чистаго раствора для повѣрки его титра.

Приведенныя ниже цифры нашихъ анализовъ получались при слѣдующихъ условіяхъ: брались эрленмейеровскія сухія, съ притертой стеклянной пробкой, колбы и точно взвѣшивались, послѣ чего туда накапывалось или переносилось стеклянной палочкой нужное количество жира; новое взвѣшиваніе, по вычитаніи вѣса колбы давало точный вѣсъ взятаго жира, навѣска котораго равнялась 0,1—0,4; 2) жиръ растворялся въ 25 к. снт. хлороформа, вполне неизмѣняющаго титра іодортутнаго раствора; 3) іодортутныи растворъ приготовлялся смѣшеніемъ за 24 часа до его употребленія равныхъ объемовъ растворовъ 25,0 J въ 500 к. снт. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и 30,0 HgCl_2 въ 500,0 к. снт. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (которые тоже были одного срока приготовленія); смѣсь старѣе трехъ сутокъ не употреблялась; 4) количество іодортутнаго раствора было всегда таковымъ, чтобы онъ находился въ избыткѣ болѣе 50%, наилучшее 75%, что устанавливалось предварительнымъ опытомъ; 5) смѣсь ставили на свѣтъ, но не на солнце, на время не менѣе шести часовъ; 6) количество прибавляемаго раствора 10% КJ равнялось количеству взятаго іодортутнаго раствора; 7) вода прибавлялась послѣ взбал-

¹⁾ Benedikt. l. c.

тыванія съ растворомъ КJ въ количествѣ не менѣе 150 к. снт.; 8) титрованіе производилось растворомъ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ менѣе указываемой авторами крѣпости (приблизительно около 12,0—15,0 на 1 Ltr. воды), чѣмъ достигалась наибольшая точность при титрованіи; когда растворъ принималъ слабо-желтую окраску, прибавлялся аррорутный 1% клейстеръ и дотитровывался до исчезанія окрашиванія, послѣ чего производилось обратное титрованіе растворомъ J въ КJ, титръ котораго строго устанавливался по $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который въ свою очередь устанавливался по взогнанному йоду; 9) кромѣ того, одновременно подвергалось тѣмъ же физическимъ агентамъ смѣсь 10 к. снт. іодортутнаго раствора и 25 к. снт. хлороформа; титрованіемъ ея одновременно съ остальными, получалось точное соотношеніе между титрами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и іодортутнаго раствора; 10) титръ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ провѣрялся передъ каждой серіей опытовъ; причемъ замѣчено, что онъ хорошо сохраняется, и, будучи защищаемъ отъ дѣйствія свѣта и воздуха, годенъ до появленія въ немъ мути; 11) приведенныя ниже цифры нашихъ анализовъ являются средними изъ двухъ опредѣленій, для каждаго образца, при чемъ они считались удовлетворительными только въ тѣхъ случаяхъ, когда количество кубическихъ снт. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, т. е. ея эквивалентовъ, приходящихся на 1,0 жира, въ двухъ опытахъ отличалось не болѣе чѣмъ на 1,0 к. снт., что при крѣпости употребляющагося раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ должно быть полагаемо въ предѣлахъ допустимой ошибки.

Въ литературѣ имѣются слѣдующія іодныя числа для оливковаго масла: 81,6—84,5 (v. Hübl ¹⁾); 81,6—84,4 (Dieterich ²⁾); 84,0 (Herz ³⁾); 83,0 (M. Mansfeld ³⁾); 80,2—85,0 (Peters ⁴⁾); 79,5—88,0 (Holde ⁵⁾ въ зависимости отъ способа приготовленія); 78,04—86,48 ⁵⁾); 79,2—84,87 (E. Dieterich ⁶⁾); 79—84

¹⁾ l. c.

²⁾ Untersuch. d. Fett u. Oelen.

³⁾ Föschb. L. H., for. Ch. 1894.

⁴⁾ Arch. Pharm. 1888.

⁵⁾ Z. 1894.

⁶⁾ H. Ann. 1895.

(Holde¹⁾); 72,8—82,0; 79,3—81,—7, (Bömer²⁾); Mastbaum⁴⁾ даетъ слѣдующія іодныя числа для оливковаго масла, полученнаго при различныхъ величинахъ давленія:

t°	18	18	20	60	хол.	горяч.	хол.	горяч.	хол.	горяч.	
Атмосфера	—	20	20	150	20	150	20	150	20	20	
Іодн. числа	77,26	77,02	80,55	79,50	78,74	77,55	82,03	81,38	85,02	85,02	
							однихъ сор- товъ пло- довъ.			однихъ сор- товъ пло- довъ.	

83,3 при свободной кислотности равной 0,99 Ferreira di Sleva⁵⁾;
86,1 » » » » 1,4.

Для свиного сала имѣются слѣдующія цифры: 57,5 (Mecke и Wimmer⁶⁾); 59—62 (M. Mansfeld⁷⁾)—для вѣнскаго сала; 59,4 (Samelson⁸⁾); 65,6 (Larederine⁹⁾); 55,7—64,48¹⁰⁾; 55,7—66,79¹¹⁾; 64,2 (Williams¹²⁾); 48,95—57,62 (E. Dieterich¹³⁾); 49,63 (E. Späth¹⁴⁾); 54,9, 53,2, 49,8, 52,0 (A. Bömer¹⁵⁾); 48,0—53,0 (E. Dieterich¹⁰⁾); Meyer¹⁶⁾ изъ 34 пробъ даетъ іодныя числа въ предѣлахъ 54,9—65,0 причѣмъ говорить, что число выше 60,0 показываетъ, что сало прошло черезъ Гамбургъ.

Для остальныхъ жировъ соответствующія данныя приведены выше.

¹⁾ Ch. Ztg. 1891.

²⁾ V. 1898. Н. 8.

³⁾ Ztschr. öffentliche Ch. 1897.

⁴⁾ Z. a. Ch. 1896.

⁵⁾ Bull. Soc. Chim. 1894. n. V.

⁶⁾ Z. a. Ch. 1891.

⁷⁾ Ztschr N., Hyg., Waarenk. 1895.

⁸⁾ Z. XXXIII.

⁹⁾ Ch. Cntrbl. 1895.

¹⁰⁾ H. Ann. 1894. p. 3.

¹¹⁾ Z. 1892.

¹²⁾ H. Ann. 1895.

¹³⁾ Z. a. Ch. 1893.

¹⁴⁾ V. 1898. Н. 8.

¹⁵⁾ H. Ann. 1896.

¹⁶⁾ Ch. techn. Berpert, 1897.

Что касается до измѣненія іоднаго числа при храненіи жи-ровъ, то на паденіе его указываютъ Amthor и Zink (l. c.), ко-торые говорятъ, что понижается не только іодное число свиного сала, но и жирныхъ кислотъ его и приводятъ слѣдующія цифры: для свѣжихъ кислотъ свиного сала іодное число равняется (въ среднемъ) 51,61; а черезъ

дни: 1 2 12 42
оно равно: 52,32 52,44 50,90 (откр.). 44,34—46,10 (закр.).

Іодныя числа свиного сала. Іодныя числа кислотъ свиного сала.

I свѣжее .	50,15.	51,61.
старое .	49,50.	—
II свѣжее .	52,90.	53,40.
старое .	50,19.	49,40.

Кромѣ опредѣленія іоднаго числа жира, опредѣлялись еще іодныя числа для смѣси всѣхъ жирныхъ кислотъ, выдѣляемыхъ изъ жира и для смѣси оленовой и стеариновой кислотъ, получаемыхъ по способу Farnsteiner'a. Первоначально имѣлось въ виду опре-дѣлять количество жирныхъ кислотъ по способу Генера, а затѣмъ и ихъ іодныя числа. Въ виду вышеуказанныхъ измѣненій, претер-пѣваемыхъ жирными кислотами при ихъ полученіи по способу Ге-нера, онъ былъ видоизмѣненъ слѣдующимъ образомъ: ¹⁾ жирныя кислоты, выдѣлившіяся по разложеніи мыла при нагрѣваніи его на водяной банѣ съ NaSO₄ 1:5, извлекались въ дѣлительной во-ронкѣ эфиромъ (съ такимъ расчетомъ, чтобы общая масса его равнялась 100—150 к. снт.), эфиръ промывался водой и, промытый, фильтровался черезъ обезжиренную вату или шведскую бумагу въ предварительно взвѣшанную колбочку, откуда онъ отгонялся, а слѣды его уда-лялись просачиваніемъ струи сухого воздуха. Но и при означен-номъ методѣ полученія въ колбочкѣ жирныхъ кислотъ вѣсъ ихъ послѣ сушенія тоже колебался, хотя и менѣе, чѣмъ при способѣ Генера, а также довольно значительно колебались и ихъ іодныя

¹⁾ О предложеніи Pasetto (l. c.) я узналъ лишь въ самомъ концѣ опытовъ.

числа; тогда, исходя изъ указаний Bömer'a¹⁾ и Farnsteiner'a¹⁾, было рѣшено отгонять эфиръ при постоянномъ токъ водорода черезъ колбочку, гдѣ находился эфирный растворъ кислоты. Но и это, повидимому, не вполне предохраняло отъ разложенія жирныя кислоты болѣе непредѣльныя, чѣмъ олеиновая кислота, ибо въ случаѣ одной олеиновой кислоты, получаемой при подобныхъ условіяхъ, такихъ колебаній не наблюдалось.

Поэтому было рѣшено отказаться отъ получения чиселъ, дающихъ вѣсъ жирныхъ кислотъ, а лишь опредѣлять ихъ іодныя числа, для чего и поступалось слѣдующимъ образомъ: мыльный спиртовой растворъ, остающійся послѣ опредѣленія К-го числа, вышаривался на водяной банѣ почти до суха для удаленія спирта, затѣмъ мыло растворялось въ 70—100 к. снт. Н₂O при нагреваніи до 60°—70° и къ такому теплomu раствору прибавлялось около 15—20 к. снт. Н₂SO₄ 1:5, послѣ чего жидкости давали охладиться до 20°—35°C. (колба при этомъ закупоривалась неплотно пробкой). Этотъ охлажденный растворъ переливался съ дѣлительную воронку, эрленмейеровская колба изъ подъ него ополаскивалась хлороформомъ, которымъ и извлекались жирныя кислоты при взбалтываніи²⁾, спускали осѣвшій хлороформъ, прибавляли новую порцію СНСl₃, употребляя каждый разъ свѣжій, іода не поглощающій хлороформъ въ количествѣ 20—25 к. снт. и повторяя такое извлечение 4 раза. Послѣ промыванія хлороформа, его фильтруютъ черезъ фильтръ изъ вдвойнѣ сложенной шведской бумаги въ стеклянку съ хорошо притертой стеклянной пробкой, емкостью около 300 к. снт., фильтръ промываютъ нѣсколько разъ СНСl₃ и (туда же) непосредственно прибавляютъ іодортутный рас-

¹⁾ l. c.

²⁾ Взбалтываніе всего удобнѣе производить такъ: держа воронку правой рукою около крана, обращеннаго вверхъ, а лѣвой прижимая пробку, дѣлаютъ сильныя вертикальныя замахи; сдѣлавъ нѣсколько взбалтываній, открываютъ кранъ, держа воронку кверху, чѣмъ уничтожаютъ повысившееся давленіе внутри воронки; закрывъ затѣмъ кранъ, взбалтываютъ снова, снова открываютъ кранъ и такъ продолжаютъ до тѣхъ поръ, пока при открываніи крана не будетъ замѣтно повышеніе давленія внутри дѣлительной воронки.

творъ. Такимъ образомъ почти совершенно устраняется возможность потери и окисленія непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ и получаемыя постоянныя цифры должны считаться весьма близкими къ истиннымъ.

Эти цифры относятся, понятно, къ 1,0 жира, а не жирныхъ кислотъ, что, представляя само по себѣ нѣкоторое неудобство, тѣмъ не менѣе даетъ вполне сравнимыя между собою величины. А что дѣйствительно подобное видоизмѣненіе представляется не лишнимъ, видно по слѣдующимъ іоднымъ числамъ, полученнымъ различными авторами и мною для жирныхъ кислотъ изъ оливковаго масла: по Williams'у¹⁾—90,2, мною найдено 70,5—96,3, а количество ихъ 96,22%²⁾, мною найдено по Генеру 98,0—89; по видоизмѣненному способу при отгонкѣ не въ струѣ водорода 96—92, въ струѣ водорода 97,5—94,3; для свиного сала іодное число жирныхъ кислотъ=42,4³⁾; 56,6—52,27⁴⁾; 64,2¹⁾; мною получено по способу Генера 38,5, а въ струѣ водорода—61,9.

Опредѣленіе іоднаго числа смѣси олеиновой и стеариновой кислотъ не представляетъ ничего особеннаго: они растворялись въ хлороформѣ, растворъ этотъ переливался въ стеклянку съ притертой пробкой, емкостью 200—300 к. снт., колбочка тщательно прополаскивалась хлороформомъ, послѣ чего прибавлялся іодортутный растворъ въ достаточномъ количествѣ и затѣмъ производилось обычнымъ путемъ опредѣленіе іоднаго числа. Такъ какъ іодное число чистой олеиновой кислоты извѣстно: вычисленное теоретически равно 90,07, а найденное опытнымъ путемъ, оно равно 89,8—90,5⁵⁾, то, принимая его въ среднемъ равнымъ 90,3, можно по іодному числу смѣси предѣльныхъ и непредѣльной кислоты (считая, что при отдѣленіи по способу Farnsteiner'a болѣе непредѣльныя кислоты отдѣлятся нацѣло) опредѣлить ихъ коли-

¹⁾ l. c.

²⁾ F. Leone und A. Lougi gas. Chim. 1886.

³⁾ Törner. Z. a Ch. 1889,

⁴⁾ Amthor u. Zink, l. c.

⁵⁾ Benedikt. l. c.

чество въ отдѣльности слѣдующимъ вычисленіемъ: назовемъ черезъ A вѣсъ смѣси кислотъ, черезъ α , ея іодное число, тогда количество олеиновой кислоты равно $\frac{A-\alpha}{90,3}$, а стеариновой $A - \frac{A-\alpha}{90,3}$. При этомъ надо замѣтить, что при первыхъ анализахъ чистыхъ жировъ количество вѣсхъ жирныхъ кислотъ опредѣлялось непосредственно, т. е. количество олеиновой кислоты опредѣлялось не по іодному числу смѣси, а вѣсовымъ путемъ (см. ниже).

Кромѣ того, въ нашихъ анализахъ приходилось имѣть дѣло съ образцами жира, содержащими скипидаръ, который самъ, какъ это указано выше, способенъ къ поглощенію іода, поэтому было желательно ознакомиться: 1) представляется ли возможнымъ примѣненіе метода v. Hübl'я для полученія іодныхъ чиселъ въ присутствіи скипидара; 2) каково іодное число самаго скипидара; 3) нельзя ли сдѣлать одинаковымъ вліяніе примѣси скипидара на величину получаемыхъ іодныхъ чиселъ, для чего необходимо было выяснитъ условія хода реакціи между скипидаромъ и іодортутнымъ растворомъ.

Первый вопросъ разрѣшается очень легко самъ собою тѣмъ, что при опредѣленіи іодныхъ чиселъ вѣсхъ смѣсей со скипидаромъ не встрѣчалось никакихъ затрудненій и обезцвѣтившійся растворъ, при продолжительномъ стояніи, вновь не окрашивался и т. д. Для рѣшенія второго вопроса были произведены опыты опредѣленія іодныхъ чиселъ навѣсокъ чистаго скипидара, при соблюденіи вѣсхъ вышеуказанныхъ условій. При этомъ оказалось, что обезцвѣченный $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ водный слой, а равно и хлороформъ, спустя нѣкоторый промежутокъ времени (въ началѣ равный 2—3 минутамъ, а въ дальнѣйшемъ—нѣсколькимъ часамъ), снова окрашивается въ синій или темно-фіолетовый цвѣтъ и что такая способность вновь окраиваться держится впродолженіе 2—3 недѣль, такъ что представлялось невозможнымъ установить конечный моментъ титрованія. Наприм., навѣска скипидара равна 0.2222; взято іодо-ртутнаго раствора 30,4 к. снт.; пошло $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при первомъ титрованіи 15,7 к. снт., за шесть дополнительныхъ титрованій количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ стало равнымъ 22,1 к. снт., но возобновленіе окраски продолжалось; въ другомъ случаѣ навѣска скипидара—0.3957,

іодо-ртутнаго раствора взято 45,0 к. снт.; пошло при первомъ титрованіи 7,9 к. снт., дотитровывалось впродолженіе 14 дней, когда количество к. снт. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ стало уже равнымъ 26,2, но все же и послѣ этого появлялось синее окрашиваніе. Если такимъ образомъ стало очевидной невозможность непосредственнаго опредѣленія іоднаго числа чистаго скипидара, то естественно являлся вопросъ, почему подобныя же навѣски скипидара въ смѣси съ жиромъ не вліяютъ на титрованіе? Отвѣтить на это можно предположеніемъ, что скипидаръ, въ смѣси съ жиромъ, вступаетъ въ какое либо химическое съ нимъ соединеніе и утрачиваетъ свои основныя свойства, или же, что вліяніе жира только физическое: жиръ, такъ сказать, обволакиваетъ нестойкія въ химическомъ смыслѣ частицы образующагся іодо-терпена и этимъ предохраняетъ ихъ отъ разложенія при дѣйствіи свѣта, воздуха и воды; если второе предположеніе вѣрно, то тогда прибавка всякаго жирнаго тѣла должна была бы оказать такое же желательное вліяніе. Поэтому былъ произведенъ рядъ опытовъ съ парафиномъ и съ вазелиновымъ масломъ, т. е. съ такими жирными тѣлами, которыя, обладая minimum'омъ іодопоглотительной способности, могли бы замѣнить жиры по своимъ физическимъ свойствамъ. Но оказалось, что парафинъ вовсе не является тѣломъ, лишеннымъ сродства, ибо онъ самъ по себѣ имѣетъ значительное (около 20,1) іодное число, да, кромѣ того, онъ настолько трудно растворяется въ хлороформѣ, что при прибавленіи воды при титрованіи выпадаетъ изъ раствора, (ибо водой удаляется изъ хлороформа спиртъ).

Вазелиновое масло оказалось болѣе пригоднымъ, какъ по своей растворимости въ хлороформѣ, такъ и по дѣйствительно малой іодопоглотительной способности, которая, въ зависимости отъ сорта его, колебалась между 2—4,5 по v. Hübl'ю. Дѣйствительно, оказалось, что прибавка вазелиноваго масла даетъ возможность довести титрованіе до конца при условіяхъ вполне идентичныхъ съ жирами. Дальнѣйшіе опыты выяснили, что прибавка вазелиноваго масла должна быть такова, чтобы навѣска скипидара была не бо-10%—15% взятаго вазелиноваго масла, и тогда титрованіе проис-

ходить вполне правильно и дать удовлетворительныя цифры. Для этого во взвѣшенную, вышеописанную эрленмейеровскую колбочку наливалось нѣкоторое количество (около 1,0—1,5) вазелиноваго масла, производилось второе взвѣшивание, дававшее вѣсъ взятаго вазелиноваго масла, затѣмъ прибавлялся скипидаръ въ количествѣ $\frac{1}{10}$ вѣса вазелиноваго масла (3—5 капель) и третье взвѣшивание давало вѣсъ взятаго скипидара, послѣ чего прибавлялся хлороформъ и т. д. При этомъ оказалось, что, не смотря на возможность точнаго титрованія въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ, іодныя числа получались разныя и что это зависѣло отъ величины избытка іодортутнаго раствора. Такъ, напр., при избыткѣ выше 30%, скипидаръ поглощаетъ столько іода, сколько должно приходиться на одну частицу $C_{10}H_{16}$ для образованія моноіодъ—терпена (соотвѣтствуетъ іодному числу 93—94); при избыткѣ между 30%—50%—іодное число получается равнымъ 186,0—188,0 т. е. образуется діодъ-терпенъ, при избыткѣ выше 50%—триодъ-терпенъ—іодное число 280—285, а при избыткѣ 70—80% оно равняется 373—375, что соотвѣтствуетъ тетра-іодъ терпену¹⁾.

А такъ какъ при нашихъ опредѣленіяхъ іодныхъ чиселъ жировъ брался тоже 70% избытокъ, то были произведены опыты съ цѣлью выяснитъ постоянство получаемыхъ при такомъ избыткѣ цифръ для іодныхъ чиселъ скипидара, которые дали настолько удовлетворительные результаты, что представилось возможнымъ принять іодное число для скипидара равнымъ 373,0—374,0.

Имѣя эти данныя, можно было приступить къ выясненію вліянія скипидара на величину іоднаго числа въ его смѣси съ жиромъ, но такъ какъ іодное число жировъ зависитъ главнымъ образомъ отъ олеиновой кислоты, то ранѣе были произведены опыты надъ вліяніемъ прибавки скипидара на іодное число чистой продажной олеиновой кислоты, (іодное число которой = 74,71). Но въ виду при этомъ выяснившейся необходимости прибавки вазелиноваго масла, надо было прежде всего изслѣдовать вліяніе

вышеозначенной прибавки на величину іоднаго числа чистой олеиновой кислоты. Получались между прочими слѣдующія цифры для іодныхъ чиселъ олеиновой кислоты съ ol. vaselini:

Іодное число	54,2, 49,25, 55,8, 55,3.
--------------	--------------------------

Избытокъ іодортутнаго раствора = 40% 15% 60% 50%.

т. е. при избыткѣ іодортутнаго раствора около 50% можно получать постоянныя цифры, причемъ примѣсъ вазелиноваго масла понижаетъ іодное число олеиновой кислоты. Далѣе, приготовлялись навѣски изъ вазелиноваго масла (около 5,0), олеиновой кислоты (около 0,3), и скипидара (около 0,1) и опредѣлялись іодныя числа для подобныхъ смѣсей

Если вычесть изъ получаемыхъ чиселъ іодное число вазелиноваго масла и іодное число олеиновой кислоты (оно принималось равнымъ 55,0), то остатокъ будетъ указывать на количество іода, поглощеннаго скипидаромъ. Приведу примѣръ: вавѣска вазелиноваго масла=5,3677, олеиновой кислоты=0,3204, скипидара=0,1045; взято 75 к. снт. іодо-ртутнаго раствора, 10 к. снт. коего эквивалентны 24,9 к. снт. раствора $Na_2S_2O_3$, (1 к. снт. котораго соотвѣтствуетъ 0,01386 іода); такъ что 75 к. снт. эквивалентно 120,45 раствора $Na_2S_2O_3$; израсходовано для титрованія 64,1 к. снт. $Na_2S_2O_3$, остается 56,35 вычитая изъ этого количества к. снт. $Na_2S_2O_3$ эквивалентъ поглощенія іода вазелиновымъ масломъ, т. е. 14,11 к. снт. и такое же число для олеиновой кислоты, равное 17,6 к. снт., получаемъ, что 0,1045 скипидара поглощаютъ количество іода, эквивалентное 56,35—(14,11+17,6)=31,71 к. снт. $Na_2S_2O_3$, откуда іодное число скипидара = 31,71: 0,1045×0,01386=327,7. Подобнымъ путемъ получены слѣдующія іодныя числа для скипидара въ смѣси съ олеиновой кислотой: 249,71; 240,7; 232,7; 369,6; 364,5; 387,34; 372,69, т. е. что оно приближается къ три-іодопродукту или же къ тетра-іодопродукту, причемъ послѣднія цифры очень легко получаются при вышеуказанномъ избыткѣ іодортутнаго раствора. Дальнѣйшіе опыты производились уже надъ смѣсями вазелиноваго масла, скипидара и оливковаго масла, а также надъ различными смѣсями скипидара съ оливковымъ масломъ и свинымъ саломъ, при-

¹⁾ Теоретически ихъ іодныя числа равняются:

1—93,426, 2—186,5, 3—280,28, 4—373,7.

чемъ оказалось, что прибавка вазелинового масла почти не вліяетъ на величину іодныхъ чиселъ самихъ жировъ и ихъ смѣсей со скипидаромъ. Опыты эти выяснили возможность принимать, что и въ смѣсяхъ съ жирами скипидаръ, при нѣкоторыхъ условіяхъ, можетъ точно также присоединять на одну частицу 4 атома іода; но изученіе условій хода этой реакціи можетъ быть произведено лишь по выдѣленіи въ чистомъ видѣ образующагося іодо-продукта, и изученія его свойствъ, что и будетъ предметомъ дальнѣйшей работы.

Если же принять за доказанное способность скипидара въ условіяхъ нашихъ опытовъ присоединять 4 атома іода, то округливъ теоритическое іодное число до 370,0, въ виду того что скипидаръ не можетъ состоять только изъ $C_{10}H_{16}$, можно предложить слѣдующую формулу для приблизительнаго опредѣленія скипидара въ его смѣсяхъ съ жирами: $X = \frac{A-\alpha}{370.0-1}$, гдѣ A —іодному числу смѣси, α —іодному числу жира.

VIII.

Опредѣленіе количества жирныхъ кислотъ производилось по способу опубликованному Farnsteiner'омъ въ январѣ 1899 года¹⁾. Этотъ способъ основанъ на трудной растворимости баріевыхъ солей олеиновой, стеариновой и пальмитиновой кислотъ въ холодномъ бензолѣ, какъ въ чистомъ, такъ и съ примѣсью алкоголя, между тѣмъ какъ, при тѣхъ же условіяхъ, баріевыя соли болѣе непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ — линолевой, линоленовой, линоленовой и пр.—растворимы очень легко. По этому способу сначала отдѣляются болѣе непредѣльныя кислоты отъ предѣльныхъ и олеиновой кислотъ; послѣдняя отдѣляется отъ предѣльныхъ кислотъ на основаніи хорошей растворимости ея свинцовой соли въ бензолѣ²⁾.

Наиболѣе удобный ходъ опредѣленія слѣдующій: мыло послѣ

¹⁾ Zeitschrift f. Untersuch. der Nahrungs und Genussmittel.

²⁾ Отдѣленіе олеиновой кислоты отъ предѣльныхъ кислотъ описано Farnsteiner'омъ въ іюньской книжкѣ V. за 1898 годъ.

омыленія спиртовой щелочью, выпаривается до полного удаленія спирта, растворяется въ водѣ и нейтрализуется (индикаторъ феноль-фталеинъ) слабой уксусной кислотой до кислой или слабо-щелочной реакціи, послѣ чего прибавляется растворъ хлористаго барія до прекращенія образованія осадка. Если имѣть горячій растворъ мыла и прибавить равное по объему количество холоднаго раствора $BaCl_2$ то получается мелко-хлопчатый осадокъ, весьма легко промывающійся и высушивающійся. Черезъ 6—12 часовъ баріевыя соли отфильтровываются на фильтру, гдѣ нѣсколько разъ промываются водой и затѣмъ высушиваются при t° не выше 60° ; при той же t° сушится и та эрленмейеровская колба, въ которой производилось осажденіе, ибо къ стѣнкамъ ея всегда можетъ пристать нѣкоторое количество баріевой соли.

Высушенный осадокъ, представляя изъ себя крупный порошокъ, собираемый очень легко нацѣло съ фильтры, переносится въ высушенную колбу, куда приливается 50 к. снт. подогрѣтой смѣси изъ чистаго бензола и 2,5 к. снт. C_2H_6O слѣдующимъ образомъ: въ кольцо штатива надъ эрленмейеровской колбой съ осадкомъ вставляютъ довольно большую стеклянную воронку, въ которую помѣщается развернутая фильтра изъ подъ осадка баріевыхъ солей; на нее направляется тонкой струей нагрѣтая въ маленькой промывалкѣ смѣсь C_6H_6 съ C_2H_6O , что, при соответственномъ расположеніи фильтры въ развернутомъ видѣ по стѣнкамъ воронки даетъ возможность нацѣло смыть въ колбу могущій оставаться на ней осадокъ. Когда такимъ образомъ въ колбу будетъ налито 50 к. снт. смѣси, то колба соединяется съ обратно поставленнымъ холодильникомъ и нагрѣвается на водяной банѣ до растворенія *) осадка, послѣ чего бензолу даютъ охладиться и, закупоривъ горлышко колбы пробкой, оставляютъ ее стоять 3 дня въ прохладномъ мѣстѣ, защищенномъ отъ колебаній t° . За этотъ срокъ должно почти нацѣло выпасть изъ раствора все, кромѣ солей болѣе непредѣльныхъ жирныхъ

*) Но ранѣе соединенія съ холодильникомъ бензолъ доводится до кипѣнія, что даетъ возможность смыть его парами приставшій къ горлышку колбы осадокъ.

кислотъ, но понятно, что и они частью могутъ увлекаться выпадающими солями олеиновой и стеариновой и другихъ кислотъ. Поэтому образовавшійся осадокъ снова отфильтровывается на ту же фильтру, фильтратъ сохраняется, а осадокъ, по испареніи бензола, переносится съ помощью маленькаго шпателя въ ту же колбу, гдѣ онъ образовывался, а затѣмъ, по вышеуказанному методу, прибавляется 50 к. снт. горячей смѣси изъ 40 к. снт. C_6H_6 и 10 к. снт. C_2H_6O ; колба также нагревается и оставляется стоять на 24 часа, послѣ чего снова фильтруется—фильтраты собираются въ одну и ту же колбу—осадокъ снова собирается на ту же фильтру и такимъ же образомъ растворяется въ 50 к. снт. смѣси изъ 20 к. снт. C_2H_6O и 30 к. снт. C_6H_6 . Черезъ сутки стоянія, осадокъ собирается на ту же фильтру, и, какъ это утверждаетъ Farnsteiner на основаніи своихъ повѣрочныхъ опытовъ, состоитъ уже только изъ солей олеиновой и предѣльныхъ кислотъ. Собравъ еще разъ осадокъ въ ту же колбу, растворяютъ его въ горячемъ бензолѣ (обмывая имъ фильтру) и затѣмъ прибавляютъ равный объемъ 10% соляной кислоты, послѣ чего содержимое колбы нагреваютъ въ продолженіе $\frac{1}{2}$ часа съ обратно поставленнымъ холодильникомъ на водяной банѣ при постоянномъ кипѣніи C_6H_6 , чѣмъ достигается полное разложеніе баріевыхъ солей на $BaCl_2$ и жирныя кислоты. Когда бензомъ остынетъ, его тщательно промываютъ водой взбалтываніемъ въ дѣлительной воронкѣ и затѣмъ фильтруютъ черезъ обезжиренную вату и шведскую бумагу въ предварительно взвѣшенную колбочку; вату и фильтръ промываютъ горячимъ бензоломъ. Затѣмъ отгоняютъ бензолъ въ струѣ водорода или, что даже удобнѣе и лучше, въ струѣ CO_2 (о полнотѣ отгона бензола можно судить потому, что пока есть бензолъ, то пары его будутъ конденсироваться въ видѣ капли у начала газоотводящей трубки); для болѣе скорого и полнаго удаленія слѣдовъ C_6H_6 , перегонка заканчивается при нѣкоторомъ разрѣженіи атмосферы колбочки и при пропусканіи нѣсколько разъ сильной струи CO_2 (въ зависимости отъ величины разрѣженія). Когда, такимъ образомъ, бензолъ будетъ вполне отогнанъ, то содержимому кол-

бочки даютъ охладиться при пропусканіи CO_2 , и, по охлажденіи, колбочку хорошо закупориваютъ пробкой и взвѣшиваютъ; полученная прибыль въ вѣсѣ даетъ прямо количество олеиновой и стеариновой кислотъ. Получаемое при этомъ, въ случаѣ оливковаго масла, слабо окрашенное густое масло скоро застываетъ при погруженіи въ холодную воду, давая бѣлую кристаллическую массу, а кислоты, выдѣленные изъ свиного сала, застываютъ почти тотчасъ по прекращеніи нагреванія.

Получившіяся такимъ образомъ кислоты цѣликомъ или на опредѣленіе ихъ іоднаго числа, какъ это указано выше. Собранные же фильтраты представляли изъ себя растворъ въ бензолъ-алкоголѣ баріевыхъ солей болѣе непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ, количество которыхъ, въ виду ихъ легкой измѣняемости, опредѣлялось по количеству соединеннаго съ ними барія для образованія средней ихъ соли, которая образуется по типу $Ba\bar{A}_2$. А такъ какъ барій опредѣляется въ видѣ $BaSO_4$, то значить одна частица $BaSO_4$ соответствуетъ двумъ частицамъ кислоты формулы $C_{18}H_{32}O_2$ или $C_{18}H_{30}O_2$; дѣлая расчетъ на $C_{18}H_{31}O_2$ (т. е. среднее) мы имѣемъ, что 233 части $BaSO_4$ соответствуютъ $2 \cdot C_{18}H_{31}O_2$ — т. е., что 1 часть $BaSO_4$ соответствуетъ $\frac{568}{233}$ частямъ болѣе непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ. Для того, чтобы получить $BaSO_4$ изъ этихъ солей жирныхъ кислотъ вначалѣ дѣлалось такъ: отогнавъ часть бензолъ-алкоголя, переливали остающійся растворъ въ предварительно взвѣшенную платиновую чашку, колба нѣсколько разъ споласкивалась бензоломъ и затѣмъ бензолъ-алкоголь удалялся легкимъ выпариваніемъ на водяной банѣ. Получившіяся остатки осторожно обугливались, затѣмъ прокаливались, по охлажденіи прибавлялось нѣсколько капель H_2SO_4 и затѣмъ осадокъ $BaSO_4$ снова прокаливался, охлаждался подъ эксикаторомъ и взвѣшивался. Но вслѣдствіе того, что, при выпариваніи, содержимое чашки обладало наклономъ ползти вверхъ по краямъ чашки и при недосмотрѣ легко попадало и на наружныя стѣнки ея, то гораздо удобнѣе, скорѣе и точнѣе опредѣлять Ba слѣдующимъ образомъ: отогнавъ бензолъ-алкоголь до 10 к. снт., прибавляютъ немного воды и H_2SO_4 1:3, нагреваютъ

$\frac{1}{2}$ часа на кипящей водяной банѣ и фильтруютъ черезъ предварительно смоченную беззольную фильтру; фильтрація идетъ очень быстро и получается сразу вполне прозрачный фильтратъ; промывъ нѣсколько разъ тѣмъ же фильтратомъ колбу, гдѣ производилось разложение, фильтру высушиваютъ и переносятъ вмѣстѣ съ его содержимымъ въ платиновый тигель, прокалываютъ, прибавляютъ H_2SO_4 ¹⁾ и снова прокалываютъ, охлаждаютъ и, взвѣсивая, получаютъ весь BaSO_4 , при чемъ устранена всякая возможность его потери. При такомъ способѣ опредѣленіе BaSO_4 можетъ быть произведено впродолженіе $\frac{1}{2}$ —1 часа.

Для отдѣленія олеиновой кислоты отъ стеариновой, пальмитиновой и арахиновой кислотъ Farnsteiner ²⁾ совѣтуетъ поступать слѣдующимъ образомъ (но должно замѣтить, насколько первыя два опредѣленія легко и точно выполнимы, настолько послѣднее представляется затруднительнымъ въ смыслѣ выполненія всѣхъ его указаній, почему оно и примѣнялось лишь при анализахъ исходныхъ чистыхъ жировъ). Полученный по разложеніи бариевыхъ солей олеиновой и предѣльныхъ кислотъ, бензольный растворъ этихъ кислотъ обрабатывается $\text{Pb}(\text{OH})_2$, берущемся въ нѣкоторомъ избыткѣ, при нагреваніи до кипѣнія впродолженіи $\frac{1}{2}$ часа на водяной банѣ, (количество бензола должно быть около 50 в. снт.), послѣ чего раствору даютъ охладиться, влѣдствіе чего выпадаютъ соли предѣльныхъ кислотъ, а соль олеиновой кислоты остается въ растворѣ. Отфильтровавъ черезъ особо устроенный ватный фильтр ³⁾ и повторивъ еще нѣсколько разъ раствореніе съ послѣдующимъ выпаденіемъ, разлагаютъ, какъ было указано выше, 10% HCl свинцевыя соли олеиновой кислоты (въ фильтратѣ) и предѣльныхъ кислотъ (въ осадкѣ). Отогнавъ въ струѣ CO_2 C_6H_6 , получаемъ весь олеиновой и предѣльныхъ кислотъ.

Изъ этого описанія видно, что способъ количественнаго опре-

¹⁾ Прибавленіе H_2SO_4 необходимо и надо прибавить довольно большое количество ея, ибо при этомъ всегда чувствуется запахъ SH^2 и SO^2 .

²⁾ 1. с.

³⁾ Смотри его оригинальную статью V. 1898. Н. 6.

дѣленія жирныхъ кислотъ всецѣло основанъ на выпаденіи солей предѣльныхъ кислотъ и олеиновой кислоты, а такъ какъ извѣстно, насколько полнота этого выпаденія зависитъ отъ массы чисто физическихъ условій, не говоря уже про то, что и самые растворы суть не простыя физическія соединенія, то очевидно, что получаемыя цифры не могутъ претендовать на полную ихъ абсолютность и находятся въ зависимости отъ индивидуальности работающаго, но все же, въ рукахъ одного изслѣдователя, способъ этотъ можетъ давать вполне сравнимые и достаточно точные результаты и заслуживаетъ дальнѣйшей повѣрки и изученія.

IX.

Разсмотримъ прежде всего, какъ измѣняются цифры для чистаго масла при его храненіи. Кислотность его ясно возрастаетъ, съ чѣмъ согласны и всѣ изслѣдователи, но омыляемость, уменьшившись ко времени втораго изслѣдованія, при конечномъ изслѣдованіи является увеличившейся на 12,3°, что прямо противорѣчитъ выставляемому авторами положенію «при прогораніи число Köttstorfer'a уменьшается». Поэтому приходится сказать, что до момента втораго изслѣдованія шелъ тотъ процессъ, который принимается авторами за прогорканіе, ибо найдено уменьшеніе K_{-27} числа, (здѣсь имѣютъ мѣсто и восстановительные процессы), далѣе же шло окисленіе. Возможность такого заключенія исходитъ изъ того способа храненія масла, которому оно подвергалось за первый періодъ. Масло было разлито въ бутылки зеленого стекла, емкостью около 350 к. снт. и въ нихъ черезъ хорошо пригнанные пробки были пропущены стеклянныя трубки, загнутыя подъ прямымъ угломъ, доходившія почти до самаго дна бутылокъ; трубы эти соединялись съ большимъ газометромъ, наполненнымъ кислородомъ подъ порядочнымъ давленіемъ, который пропускаясь черезъ масло струей такой скорости, чтобы можно было еще считать пузырьки газа впродолженіе 1/4 часа (къ этому времени тлѣющая лучинка, поднесенная къ неплотному закрытому пробкой горлышку бутылки, загоралась тотчасъ); тогда пробка задвигалась герметически, заливалась парафиномъ, и, не разъединяя съ газометромъ, занавали газопроводящую трубку въ ея горизонтальной части, послѣ чего всѣ эти бутылки были поставлены въ свѣтлый термостатъ при t° 35°—40°С. Очень возможно, что при этомъ способѣ храненія въ началѣ кислорода было въ избыткѣ, но въ дальнѣйшемъ недостаточно (наступало, такъ сказать, кислородное голоданіе), вслѣдствіе чего рядомъ съ процессомъ окисленія стали имѣть мѣсто, такъ сказать, восстановительные процессы, къ которымъ можно отнести образованіе лактоновъ изъ океникислотъ и иныхъ продуктовъ распада масла:

З. ВН	VII.		VIII.		IX.	
	Количество олеиновой кислоты (по одному числу смѣси, данному въ графѣ V).		Количество стеариновой и друг. предѣльн. кислотъ по разности.		Количество высшихъ непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ по способу Farnsteuier'a.	
0,7	61,1 59,6 65,3	-1,5 +5,7 +4,2	11,1 12,4 13,3	+1,3 +0,9 +2,2	8,8 13,4 3,1	+4,6 -10,3 -5,7
5,8	(61,1) 70,1 45,5	(+9,0) -24,6 -15,6	(11,1) 2,0 28,0	(-9,0) +26,0 +17,0	(8,8) 9,1 3,1	(+0,3) -6,0 -5,7
7,7	(61,1) 52,2 51,26	(-8,9) -0,94 -9,84	(11,1) 10,6 20,34	(-0,5) +9,74 +9,24	(8,8) 17,9 8,05	(+9,1) -9,85 +0,75
7,2	(61,1) 56,50 62,73	(-4,6) +6,23 -1,63	(11,1) 13,8 10,37	(-2,7) +3,43 +0,73	(8,8) 10,3 8,30	(+1,5) -2,0 -0,50
7,8	(61,1) 52,7 70,0	(-8,4) +17,3 +8,9	(11,1) 15,3 11,4	(+4,2) -3,9 +0,3	(8,8) 6,5 6,1	(-2,3) -0,4 -2,7
13,0	(61,1) 17,8 63,2	(-43,3) +45,4 +2,1	(11,1) 20,3 3,1	(+9,2) -17,2 -8,0	(8,8) 4,3 4,3	(-4,5) 0 -4,5

нымъ шрифтомъ
нализа смѣси.
таго жира.

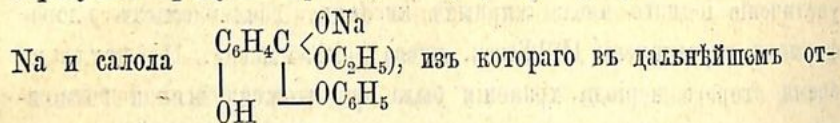
Таблица I.

эти послѣдніе, требуя менѣе основанія для своего разложенія, и дали уменьшеніе омыляемости. Дѣйствительно, имѣется значительное увеличеніе болѣе непредѣльныхъ, чѣмъ олеиновая кислота, жидкихъ жирныхъ кислотъ, а равно и соответственное увеличеніе іоднаго числа жирныхъ кислотъ, извлекаемыхъ хлороформомъ и увеличеніе Нүбл'евск. числа самаго масла. Но когда на время втораго періода хранения была уничтожена всякая возможность подобной недостаточности кислорода тѣмъ, что къ горизонтальнымъ частямъ газопроводящихъ трубокъ были придѣланы бунзеновскіе клапаны, открывающіеся лишь внутрь бутылокъ и соединены съ большимъ стекляннымъ газометромъ, наполненнымъ кислородомъ, (запасъ коего по мѣрѣ надобности пополнялся), который вначалѣ пускался непрерывной струей цѣлыми днями, а затѣмъ ежедневно по 2 часа, то картина существенно мѣняется. Если, что вполне естественно, кислотность и увеличивается, то въ то же время увеличивается омыляемость (какъ это указано выше), что можетъ быть поставлено въ связь съ увеличеніемъ количества олеиновой (+3,2) и стеариновой (+2,2), кислотъ, причемъ количество ихъ сравнялось съ таковымъ исходнаго матеріала, но съ другой стороны имѣется рѣзкое паденіе (—10,3) болѣе непредѣльныхъ (линолевой и др.) жирныхъ кислотъ. Это противорѣчіе можетъ быть объяснено тѣмъ, что образующіяся при этомъ процессы кислоты не насыщаются при условіяхъ обычнаго опредѣленія кислотности, да и дѣйствительно, способность эфирно-спиртоваго раствора жира обезцвѣчиваться является необычайно рѣзкой, а кромѣ того, задолго до конца реакціи, замѣчается появленія желтаго окрашиванія раствора, что повидимому должно быть отнесено на счетъ существованія какихъ то переходныхъ формъ кислотодающихъ тѣлъ.

На подобную возможность указываетъ R. Henriques ¹⁾ въ своей работѣ о частичномъ омыленіи жировъ и маселъ, гдѣ онъ между прочимъ говоритъ, что Kossel и Krüger уже доказали,

¹⁾ Z. a. Ch. 1898.

что при омыленіи жировъ алкоголятомъ натрія получаютъ промежуточные продукты, состоящіе изъ этиловаго эфира жирныхъ кислотъ и объясняли это теоріей Claisen'a, принимая, что вначалѣ образуется продуктъ присоединенія, (напр. при реакціи алкоголята



щепляются эфиры и соли. Автору удалось прослѣдить эту реакцію на естественныхъ глицеридахъ и получить рядъ такихъ эфировъ.

Кромѣ того на имѣющееся несоотвѣтствіе между увеличеніемъ кислотности и омыляемости съ одной стороны, а съ другой на сильное увеличеніе послѣдней указываетъ М. v. Senkowski ¹⁾.

Онъ произвелъ подробный анализъ олеиновой кислоты, состоявшей шесть лѣтъ въ лабораторіи и оказалось, что кислотность ея равна 194,6, а омыляемость 211,1, далѣе іодное число равнялось лишь 28,89 (при 90,3 для чистой) и что то тѣло, въ которое превратилось олеиновая кислота состоитъ изъ 32,1% олеиновой кислоты, 8,3 стеаролактона, 2,6 оксистеариновой кислоты и 39,07% веществъ, характеръ коихъ ближе не извѣстенъ. Этотъ выводъ, какъ нельзя болѣе подтверждаетъ высказанное мнѣніе о причинахъ увеличенія омыляемости и о роли промежуточныхъ продуктовъ.

Точно также и Bianchi ²⁾ принимаетъ, какъ Schmidt, что въ прогорклыхъ жирахъ глицеринъ весь или частью окисляется до кетоновъ и алдегидовъ.

W. Fahrion ³⁾ указываетъ на то, что подъ влияніемъ КНО можетъ происходить полимеризація съ послѣдующимъ повышеніемъ Köttstorfer'овскаго числа и, наконецъ, E. Marx ⁴⁾ въ 1899 г. снова подтверждаетъ алдегидо-подобный характеръ тѣлъ, получающихся при разложеніи жировъ.

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Ch. 1898.

²⁾ L'oros. 1898. 21. nach. V. 1889.

³⁾ Ch. Ztg. 1893.

⁴⁾ Chem. Rev. u. d. Fett—u. Harz—Jnd. 1897, n. V. 1899.

Но такъ какъ среди этихъ тѣлъ могутъ быть соединенія и непредѣльнаго характера, способныя къ образованію галлоидо-продуктовъ, то этимъ объясняется увеличеніе іоднаго числа масла. Значительное уменьшеніе іоднаго числа жирныхъ кислотъ, извлекаемыхъ хлороформомъ, можетъ быть вполне понятнымъ, если допустить, что сѣрная кислота, разлагающая мыло, разлагаетъ и эти продукты окисленія, которые, къ тому же, могутъ быть легче растворимыми въ водѣ, чѣмъ въ хлороформѣ. вмѣстѣ съ тѣмъ очень возможно, что при дальнѣйшемъ дѣйствіи кислорода, послѣдовало бы распаденіе этихъ продуктовъ, въ результатъ чего явилось бы уменьшеніе К-го, іоднаго и иныхъ чиселъ.

Такимъ образомъ на основаніи вышеизложеннаго можно бы придти къ такому заключенію: оливковое масло, хранимое при достаточномъ количествѣ кислорода въ присутствіи свѣта и влажности *) измѣняется въ смыслѣ его окисленія, которое начинается съ наиболѣе нестойкой его составной части, при чемъ кислоты окисляются, какъ въ чистомъ видѣ, такъ и въ видѣ своихъ эфировъ и даже солей. На это уже давно указывалъ Otto Franke ¹⁾, который прямо говоритъ, что соли олеиновой, стеариновой и пальмитиновой кислотъ окисляются подъ влияніемъ воздуха и даютъ болѣе окисленные кислоты и что это обстоятельство надо имѣть въ виду при изученіи прогорканія жировъ. Продукты распада, какъ это можно предположить, имѣютъ кислотный характеръ, принадлежать къ ненасыщеннымъ соединеніямъ и разлагаются водой (въ особенности въ кислой средѣ) съ образованіемъ низшихъ жирныхъ кислотъ.

Насколько справедливо такое заключеніе можно увидѣть при разсмотрѣннн измѣненій цифръ въ образцахъ съ прибавкой скипидара, который, будучи самъ по себѣ окислителемъ, видимо можетъ дѣйствовать и какъ возстановитель, въ зависимости отъ дальнѣйшаго взаимодѣйствія получающихся при этомъ продуктовъ.

*) Кислородъ пропускался несущеннымъ.

¹⁾ Ch. Chtrbl. 1894. I.

Прибавка скипидара въ количествѣ $\frac{1}{10}\%$ не мѣняетъ существенно увеличенія кислотности, которая лишь на $0,56^\circ$ болѣе чѣмъ у чистаго масла, а за вычетомъ разницы въ кислотности между чистымъ масломъ и масломъ съ $\frac{1}{10}\%$ скипидара при началѣ опытовъ равной $0,16$ получается, что скипидаръ въ количествѣ $\frac{1}{10}\%$ увеличилъ, за тотъ же промежутокъ времени, кислотность лишь $0,40^\circ$; при этомъ, какъ здѣсь, такъ въ первомъ и во всѣхъ остальныхъ случаяхъ измѣненіи идутъ рѣзче и сильнѣе во второй періодъ, что и понятно ввиду вышеуказаннаго способа хранения. К-^{оо} число слѣдуетъ тѣмъ же измѣненіямъ, что и въ чистомъ маслѣ, а если здѣсь не получилось уменьшенія омыляемости при второмъ изслѣдованіи, то это можетъ быть объяснено тѣмъ, что въ присутствіи скипидара могло и не быть недостатка въ активномъ кислородѣ. Іодное число измѣняется такъ же, какъ и въ чистомъ маслѣ, а большее увеличеніе его можетъ быть поставлено въ связь съ большимъ образованіемъ ненасыщенныхъ продуктовъ, ибо если въ чистомъ маслѣ К-^{оо} число увеличилось на $+12,3$, то въ маслѣ съ $\frac{1}{10}\%$ скипидара на $+15,7$, іодн. число въ первомъ на $+1,65$; во второмъ на $+4,95$ разница между $+15,7$ и $+12,3=3,4$, а между $4,95$ и $1,65=3,30$ такъ что и эти цифры разности якобы подтверждаютъ высказанный взглядъ на характеръ образующихся тѣл. Измѣненіе въ графѣ IV того же характера, но только разница между вторымъ и третьимъ изслѣдованіемъ менѣе значительна,—что опять таки можно объяснить тѣмъ, что въ присутствіи $\frac{1}{10}\%$ скипидара не было недостатка въ дѣятельномъ кислородѣ. Конечная же цифра ($77,69$) болѣе таковой чистаго масла на $+4,24$ и уже почти равна разницѣ между іодными числами чистаго масла и масла съ $\frac{1}{10}\%$ скипидара—($82,75-77,79=4,96$). Еще болѣе интереснымъ являются измѣненія жирныхъ кислотъ: если ко времени втораго изслѣдованія и замѣчено увеличеніе количества жирныхъ болѣе непредѣльныхъ кислотъ, то оно очень незначительно и скорѣе можетъ быть отнесено на ошибку метода, къ тому же оно не вяжется съ уменьшеніемъ іоднаго числа кислотъ, извлекаемыхъ хлорофор-

момъ, но за то количество олеиновой кислоты сильно возрастаетъ при соответственномъ уменьшеніи предѣльныхъ и при одновременномъ паденіи суммы олеиновой + предѣльныхъ кислотъ. При третьемъ изслѣдованіи имѣется нѣкоторое повышеніе этой суммы, которая все-же менѣе на $5,1$ ¹⁾ соответственной цифры для чистаго масла, но за то количества олеиновой и болѣе непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ уменьшаются до $\frac{2}{3}$ и до $\frac{1}{3}$; при этомъ количество послѣднихъ равно таковому же чистаго масла, олеиновой—менѣе на $19,8$, ($65,3-45,5$), а предѣльныхъ кислотъ болѣе на $28,0=14,7+13,3$, что также не можетъ не оставаться безъ вліянія на величину К-^{оо} числа. Такъ что и въ случаѣ прибавки $\frac{1}{10}\%$ скипидара общій характеръ процесса остается все тотъ же, становясь болѣе рѣзкимъ въ нѣкоторыхъ своихъ отдѣлахъ благодаря усиленію окислительнаго дѣйствія кислорода.

Слѣдующая прибавка, равная $\frac{1}{4}\%$ скипидара, новидимому дѣйствуетъ еще рѣзче: кислотность масла достигаетъ наивысшей величины—на $4,25$ болѣе нормы, т. е. цифры кислотности для чистаго масла за этотъ періодъ изслѣдованія ($8,55$), точно также увеличивается на $20,9$ К-^{оо} число. Анализировать дальнѣйшія измѣненія уже труднѣе, ибо замѣчается уменьшеніе іоднаго числа, хотя и незначительное, могущее частью быть отнесеннымъ на счетъ ошибки анализа, но все же имѣется: 1) постепенное паденіе іоднаго числа $=-1,53$ и 2) іодное число менѣе нормальнаго на $1,62$, т. е. что при этомъ происходитъ уменьшеніе іодопоглотительной способности масла, указывающее на уменьшеніе количества ненасыщенныхъ соединений, рѣзко замѣтное въ графѣ IV, гдѣ мы видимъ, что числа падаютъ, начиная со втораго опыта, несмотря на то, что скипидаръ долженъ бы былъ тоже извлекаться хлороформомъ; этому аналогичное явленіе имѣется и въ графѣ III, т. е., что іодное число масла съ $\frac{1}{4}\%$ скипидара менѣе іоднаго числа чистаго масла на вышеуказанную— $1,63$ разницу; это паденіе выражается весьма высокой цифрой ($13,85$), такъ что хотѣлось бы думать, что количество продуктовъ не жирнаго харак-

¹⁾ $78,6-63,5=5,1$ см. гр. VI. т. I.

тера, образующихся при этой прибавкѣ скипидара, должно быть очень значительнымъ. И, дѣйствительно, судя по цифрамъ кислотъ въ этихъ анализахъ, мы не можемъ получить ста частей триглицеридовъ и выходитъ, что въ маслѣ ихъ на 5%—2% меньше, такъ что эти недостающіе проценты и пополняются получающимися тѣлами не жирового характера, при чемъ они почти не обладаютъ способностью къ галлондо-присоединенію.

Что касается до измѣненія кислотъ, то за время перваго періода хранения наблюдается необычайно рѣзкое увеличеніе числа болѣе непредѣльныхъ, чѣмъ олеиновая, жидкихъ кислотъ при одновременномъ паденіи остальныхъ; при дальнѣйшемъ храненіи количество этихъ непредѣльныхъ кислотъ уменьшается вдвое, но за то вдвое увеличивается количество предѣльныхъ кислотъ, количество же олеиновой немного уменьшается по сравненію съ нормальнымъ масломъ: количество олеиновой кислоты меньше на 14,04 (65,3—51,26), стеариновой болѣе на 7,04 (20,34—13,3) а низшихъ тоже болѣе на 4,95 (8,05—3,1). Такимъ образомъ $\frac{1}{4}$ % скипидара при указанномъ способѣ хранения вліяетъ сильнѣе всего на окисленіе олеиновой кислоты, а не низшихъ кислотъ, характеръ же образующихся продуктовъ распада масла повидимому одинъ и тотъ же.

Дальнѣйшее увеличеніе количества прибавляемаго скипидара уже не вызываетъ значительнаго увеличенія кислотности, а наоборотъ, она падаетъ—всего болѣе при 10% и тогда она болѣе кислотности чистаго масла лишь на 0,29¹⁾; точно также падаетъ постепенно и омыляемость, при чемъ при 1% она сравнивается съ омыляемостью чистаго масла, а при 10% уже на 16,95 меньше чистаго (209,0 — 192,05).

Что касается до іоднаго числа масла съ $\frac{1}{2}$ %, скипидара, то ко второму изслѣдованію мы имѣемъ рѣзкое повышеніе его—на +12,1 по сравненію съ первоначальной цифрой и на 4,7 (90,6—85,9) по сравненію съ чистымъ масломъ, что, по вышеизложен-

¹⁾ Если учесть 10% содержаніе скипидара, то разница будетъ немного болѣе.

нымъ соображеніямъ, слѣдовало бы отнести на счетъ недостаточности кислорода.

Справедливость этого предположенія доказывается тѣмъ, что, повидимому, за этотъ періодъ хранения шелъ процессъ возстановленія, такъ какъ увеличилось количество болѣе непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ, а параллельно съ этимъ и іодное число кислотъ, извлекаемыхъ хлороформомъ, количество олеиновой + предѣльныхъ кислотъ уменьшилось. Это значительное увеличеніе количества болѣе непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ за первый періодъ хранения можетъ объяснить, почему послѣ втораго періода количество болѣе непредѣльныхъ кислотъ упавъ на 2,0 все же осталось на 4,95 (8,05—3,1) болѣе, чѣмъ въ чистомъ маслѣ за тотъ же срокъ, а также и то, что количества олеиновой и предѣльныхъ кислотъ остались ниже нормы. Въ этотъ промежутокъ времени уменьшилось іодное число жирныхъ кислотъ, извлекаемыхъ хлороформомъ до 66,19, т. е. на 27,61, по сравненію съ предыдущимъ анализомъ и стало меньше нормальнаго, т. е. соответствующаго числа для чистаго масла, на 7,26 (73,45—66,19), что указываетъ на происходившее очень энергичное окисленіе продуктовъ распада, чѣмъ и объясняется увеличеніе на +30,3 К-го числа (значеніе его было разобрано выше). Измѣненіе іоднаго числа въ маслѣ съ 1% скипидара очень значительно: оно съ 83,8 падаетъ до 69,4, т. е. = 13,4, но опять таки ко времени втораго изслѣдованія оно повышается на 10,8, чистое же масло на 9,76 т. е., судя по этому скорость и сила происходящихъ процессовъ въ чистомъ маслѣ и въ маслѣ съ 1% скипидара одинакова. Увеличеніе числа IV графы на 13,0 по сравненію съ чистымъ масломъ можно представить такъ: прибавка скипидара повышаетъ іодное число на 7,66, а такъ какъ скипидаръ извлекается хлороформомъ то изъ 13,0 нужно вычесть 7,66, тогда увеличенія будетъ равнымъ 5,34, а въ чистомъ маслѣ оно равно 6,0, т. е., судя по этому, отклоненіе отъ чистаго масла очень незначительно. Что же касается до жирныхъ кислотъ, то болѣе непредѣльныя начинаютъ окисляться съ перваго момента и до конца опыта, причемъ вели-

чина окисленія за второй періодъ меньше, чѣмъ за первый и конечное содержаніе непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ остается большимъ, чѣмъ въ чистомъ маслѣ на 3,0 (6,1—3,1). Затѣмъ, за первый періодъ замѣчается увеличеніе стеариновой кислоты при соответственномъ уменьшеніи олеиновой и общей суммы ихъ; ко времени третьяго изслѣдованія наблюдается: 1) увеличеніе количества олеиновой + стеариновой кислотъ (на 19,1)—становится болѣе нормы на 8,5 (87,1—78,6); 2) увеличеніе олеиновой кислоты (за весь періодъ + 19,3)—количество ея становится болѣе нормы на 4,7 (70,0—65,3); 3) количество предѣльныхъ кислотъ, бывшее увеличеннымъ противъ нормы при предыдущемъ изслѣдованіи на 4,1, убываетъ за этотъ періодъ на—3,9 и становится меньше нормального на 1,9 (13,3—11,4). Заключение о ходѣ процесса здѣсь не вполне ясное. Повидимому, скипидаръ въ такой прибавкѣ не очень вліяетъ, на глицериды самаго оливковаго масла но является весьма энергичнымъ окислителемъ для промежуточныхъ продуктовъ распада и требуетъ, для того чтобы сдѣлать свое вліяніе болѣе рѣзкимъ, большаго количества кислорода, чѣмъ это ему доставлялось, ибо и за второй періодъ есть указанія не на рѣзкій ходъ окисленія, а на частичное, такъ сказать, возстановленіе. Наконецъ прибавка скипидара около 10% за первый періодъ храненія вліяетъ на увеличеніе іоднаго числа: оно увеличивается на 8,80, а въ чистомъ на 9,76. Когда же масло было соединено съ газометромъ, то возможно, что, несмотря на Бунаеновскій клапанъ, часть скипидара могла улетучиваться, что надо имѣть въ виду при сужденіи о наблюдающемся за второй періодъ уменьшеніи іоднаго числа на—6,6. Если допустить, что весь скипидаръ сохранился и вычесть разницу между іоднымъ числомъ масла съ 10% скипидара и чистымъ масломъ до начала храненія, равную 32,39, изъ іоднаго числа масла съ 10% при второмъ изслѣдованіи, то получится $84,94 = (117,3 - 32,39)$, т. е., почти равное соответственному числу для чистаго масла (85,9), а при третьемъ анализѣ оно равно 68,54 и меньше соответствующаго (77,79) на 9,25. Но іодное число кислотъ, извлеченныхъ хлороформомъ, не смотря на присутствіе скипидара, равно лишь

65,0, т. е. меньше нормы на $23 = (88,0 - 65,0)$, а если еще сдѣлать поправку на іодное число самаго скипидара, (что понятно не вполне вѣрно, ибо способность скипидара къ образованію іодопродуктовъ за это время должна была значительно уменьшиться), то тогда оно будетъ равно лишь 32,61, (65—32,39), т. е., якобы среди жирныхъ кислотъ, извлекаемыхъ хлороформомъ, почти не имѣется олеиновой кислоты и другихъ болѣе непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ, ибо оно ниже іоднаго числа олеиновой+предѣльныхъ кислотъ почти на 10. Объясненіе которое можетъ быть здѣсь приложимо это то, что при разложеніи мыла H_2SO_4 скипидаръ въ кислой средѣ и еще при нагреваніи (не смотря на возможно малую его продолжительность) является настолько энергичнымъ окислителемъ, что за это время почти нацѣло окисляются не только болѣе непредѣльныя кислоты, но и часть олеиновой кислоты.

Допустивъ это, можно отчасти объяснить наблюдаемое увеличеніе предѣльныхъ кислотъ (болѣе нормы на 9,2). Рѣзкое же уменьшеніе суммы олеиновой+предѣльныхъ кислотъ и одной олеиновой кислоты можно бы было отнести на происходящее отъ прибавки скипидара уменьшеніе точности метода Farnsteiner'a. Когда же къ концу втораго періода часть скипидара могла улетучиться или осолиться и онъ сталъ, такъ сказать, нейтральнѣе, меньше дѣйствующимъ на нерастворимостя баріевыхъ солей, то мы видимъ, что сумма олеиновой+стеариновой кислотъ лишь на 11,3 (78,6—66,3), меньше нормы, (а съ поправкой на % содержаніе скипидара является близкой нормѣ); количество олеиновой кислоты тоже приближается къ нормѣ, но зато предѣльныя (стеариновая арахисовая и пальмитиновая) кислоты почти исчезаютъ вовсе, причемъ болѣе непредѣльныя кислоты за второй періодъ остаются безъ измѣненія. Это чрезвычайно интересное явленіе безусловно заслуживаетъ дальнѣйшаго изученія, ибо, повидимому, при нѣкоторыхъ условіяхъ предѣльныя кислоты могутъ давать окси-соединенія, баріевыя соли которыхъ не тождественны по своему отношенію къ бензолъ-алкоголю и къ водѣ по сравненію съ солями стеариновой и т. п. кислотъ.

Такимъ образомъ разсмотрѣніе измѣненій оливкового масла еще не даютъ возможности высказаться болѣе или мѣнѣе опредѣленно о роли и значеніи скипидара и о ходѣ процесса, хотя ясно что онъ является окислителемъ, будучи прибавленъ въ соответственномъ притоку кислорода количествѣ и что масло измѣняется, начиная съ болѣе непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ, почему и обратимся къ разсмотрѣнію таблицы II, содержащей результаты подобнаго изслѣдованія измѣненій свиного сала.

В. н.	VII.		VIII.		IX.	
	Количество олеиновой кислоты (по одному числу смѣси данному въ графѣ V).		Количество стеариновой и друг. предѣльн. кислотъ по разности.		Количество высшихъ непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ по способу Farnsteiner'a.	
3,3	35,2 24,9 12,6	-10,3 -12,3 -22,6	42,4 21,7 51,7	-20,7 +30,0 +9,3	12,1 21,2 18,5	+9,1 -2,7 -6,4
8,8	(35,2) 24,9 12,9	(-10,3) -12,0 -22,3	(42,4) 52,7 35,9	(+10,3) -16,8 -16,5	(12,1) 13,0 13,3	(+0,9) +0,3 +1,2
0,7	(35,2) 23,1 11,7	(-12,1) -11,4 -23,5	(42,4) 36,0 45,2	(-6,4) +9,2 +2,8	(12,1) 19,31 13,7	(+7,21) -5,61 +1,6
4,5	(35,2) 9,03 12,8	(-26,17) +3,77 -22,4	(42,4) 33,07 40,3	(-9,33) +7,23 -2,1	(12,1) 9,05 17,9	(-3,05) +8,85 +5,8
2,3	(35,2) 24,9 11,5	(-10,3) -13,4 -23,7	(42,4) 33,9 43,8	(-8,5) +9,9 +1,4	(12,1) 21,4 12,8	(+9,3) -8,6 +0,7
4,0	(35,2) 9,7 14,7	(-25,5) +5,0 -20,5	(42,4) 33,8 38,9	(-8,6) +4,9 -4,5	(12,1) 17,5 12,7	(+5,4) -4,8 +0,6
4,9	(35,2) 13,8 12,1	(-21,4) -1,7 23,1	(42,4) 37,2 30,0	(-5,2) -7,2 -12,4	(12,1) 16,0 13,1	(+3,9) -2,9 +1,0

тымъ шрифтомъ
нализа смѣси.
таго жира.

Таблица II.

Разберемъ подробнѣе измѣненіе чистаго сала. Мы видимъ рѣзкое повышеніе кислотности и омыляемости и эта значительность измѣненій совпадаетъ съ извѣстнымъ фактомъ легкой и быстрой порчи свиного сала; при второмъ изслѣдованіи увеличилось кромѣ кислотности и Беттсторферовское число, которое было значительно болѣе, чѣмъ ко времени третьяго анализа *).

При этомъ имѣется постоянное и довольно рѣзкое паденіе іоднаго числа сала (что и должно всегда происходить по указаніямъ авторовъ при прогорканіи жировъ). Но іодное число кислотъ, извлекаемыхъ хлороформомъ, повышается, значить должно быть увеличеніе количества непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ. Дѣйствительно, имѣется большое (почти вдвое) увеличеніе болѣе непредѣльныхъ, чѣмъ олеиновая кислота, жирныхъ кислотъ, но зато уменьшеніе и олеиновой и предѣльныхъ кислотъ, т. е., за это время шли процессы, результатомъ которыхъ было образованіе такихъ продуктовъ, которые или способствовали увеличенію растворимости баріевыхъ солей олеиновой и предѣльныхъ кислотъ, или же при этомъ происходило уменьшеніе олеиновой кислоты путемъ ея окисленія въ окси-стеариновую кислоту; очевидно подобное же измѣненіе было и со стороны предѣльныхъ кислотъ, результатомъ чего опять таки могло явиться измѣненіе свойствъ ихъ баріевыхъ солей.

Но послѣ второго періода храненія уже ясно выражается процессъ окисленія: падаетъ іодное число, какъ самаго сала, такъ и жирныхъ кислотъ, извлекаемыхъ хлороформомъ, падаетъ — почти въ три раза по сравненію съ первымъ анализомъ — количество олеиновой кислоты, увеличивается содержаніе предѣльной кислоты и, что всего замѣчательнѣе, количество низшихъ жирныхъ кислотъ, значительно уменьшившись по сравненію съ вторымъ анализомъ, все же остается вышнимъ, чѣмъ въ началѣ опыта.

*) Условія храненія одинаковы, какъ и для оливковаго масла: сало помещено въ 5 фунговья банки, закупорившіяся подклеенными снизу пергаментомъ пробками, черезъ которыя пропускались для той же цѣли газопроводныя трубки.

Что же можно сказать про изменение свиного сала, сравнивая его с оливковым маслом? И тут имеется налицо окислительный процесс, но он, в противоположность оливковому маслу, начинается и яснее всего затрагивает не более непредельные кислоты, а олеиновую кислоту, при чем низшие кислоты, изменяясь, распадаясь и, очевидно, вновь образуясь, остаются в количестве близком к первоначальному; это — разница, — в остальном же имеется сходство. И там и тут замечается увеличение кислотности и омыляемости, при чем отношение между ними увеличено не соответственно, промежуточные же продукты распада относятся к омылению одинаково, т. е., повышают его. Далее надо сказать, что вообще весь процесс идет энергичнее и окислительный характер его яснее.

Разбирая теперь действие прибавки $1/10$ % скипидара, видим, что она резко способствует увеличению кислотности, K° число все время меньше соответственных цифр для чистого сала. Зато окисление уже за первый период выражено вполне ясно: падение iodных чисел, уменьшение олеиновой кислоты, увеличение количества предельных жирных кислот, но вместе с тем и небольшое увеличение более непредельных, чем олеиновая, жирных кислот. Тот же характер изменений остается и к третьему исследованию, при чем уменьшение как суммы олеиновой + предельных кислот, так и количества их в отдельности можно объяснить образованием окси-кислот. При этом следует обратить внимание на то обстоятельство, что количество олеиновой кислоты при конечном анализе почти равно таковому же чистого сала, а низших кислот меньше.

Прибавка скипидара в количестве $1/4$ % еще сильнее повышает кислотность и омыляемость, при чем увеличение последней к конечному исследованию становится равным таковому же чистого сала (27,42 и 26,82), но iodное число сала падает постоянно одинаково с предыдущим образцом, iodное число жирных кислот, извлекаемых хлороформом, почти равно соответственному чистого сала, что говорит за одинаковый характер

изменений. И действительно, сумма кислот в графе VI уменьшается, при чем сильнее всего убывает количество олеиновой кислоты, но зато имеется увеличение кислот графы IX. Это последнее обстоятельство надо отнести на счет недостатка кислорода, ибо к третьему анализу количество это уменьшается и становится равным соответствующей цифре для сала с $1/10$ % скипидара; точно также увеличивается количество предельных жирных кислот, приближаясь к норме (т. е. к величине для чистого сала), а олеиновая кислота продолжает убывать, оставаясь все же в пределах двух предыдущих конечных цифр.

В сал с $1/2$ % скипидара кислотность при конечном анализе выше соответственной цифры для сала с 1% скипидара, являясь в двадцать с лишним раз большей, чем в исходном материале, омыляемость же увеличивается слабо. Если высказанный взгляд на характер промежуточных продуктов распада справедлив, то должно быть значительное падение iodного числа, что и имеется; далее, разница в сторону — между iodным числом жирных кислот, извлекаемых хлороформом и iodным числом сала, говоря за насыщенный характер их, указывает на ту трудность, с какой они вступают в реакцию.

В дальнейших цифрах имеется указание на увеличение количества кислот более непредельных, чем олеиновая кислота, за первый период хранения. За второй период последовало резкое окисление — более сильное, чем в чистом сал, ибо число более непредельных жирных кислот равно лишь 12,8, а в чистом 18,5; количество олеиновой кислоты почти сравнялось с цифрами предыдущих образцов сала.

Прибавка 10% скипидара является задерживающей в смысле увеличения кислотности и, что очень ясно, омыляемости: в конце концов она на 20 ниже конечной цифры для чистого сала, но опять таки за все время она не понизилась, а увеличилась на 19,06. Все iodные числа постоянно падают, не смотря на увеличение количества непредельных жирных кислот за время первого периода хранения, так как это влияние уравнивается значительным

уменьшением количества олеиновой кислоты; во времени третьего анализа это падение не прекращается, хотя и имеется увеличение количества олеиновой кислоты, ибо на столько же убывают непредельные жирные кислоты (14,7—9,7=5; 17,5—12,7=4,8). Что же касается до изменения цифр для стеариновой и других предельных кислот, то уменьшение их количества за первый период можно отнести или на счет влияния скипидара на растворимость их бариевых солей, (как это было уже указано выше), или же на счет увеличения окси-кислот, (дающих не одинаково относящихся к бензол-алкоголю бариевые соли); но увеличение этой цифры к третьему анализу, когда она сравнивается с подобными цифрами для предыдущих образцов, скорее указывает на вероятность первого предположения.

Наконец, образец сала с 25% скипидара стал всего больше кислым (его кислотность равна 56°), омыляемость его повысилась к третьему анализу также, как в салѣ с прибавкой 1/10% скипидара, iodное число его уменьшилось настолько же, как и в чистом салѣ. Что же касается до измененій количествъ жирныхъ кислотъ, то принимая, на основаніи вышеуказанныхъ соображеній о возможности влияния скипидара на способ Faguet'sa, за не вполне точныя данныя втораго анализа, разберемъ лишь конечныя цифры. Мы видимъ паденіе величинъ iodныхъ чиселъ для сала (но меньше, чѣмъ в чистомъ) и для жирныхъ кислотъ, извлекаемыхъ хлороформомъ (оно остается большимъ, чѣмъ в чистомъ салѣ, что нельзя не отнести на одновременное извлеченіе скипидара хлороформомъ); имеется также и уменьшеніе суммы олеиновой + предельныхъ кислотъ, которая съ поправкой на % содержаніе скипидара станетъ приблизительно равной таковой же чистаго сала. Точно также, мы имѣемъ одинаковое количество олеиновой кислоты и приближающееся къ предыдущимъ цифрамъ количество кислотъ графы IX, т. е., происходящій здѣсь процессъ сходенъ съ таковымъ в чистомъ салѣ, малая же величина для количества предельныхъ кислотъ можетъ быть объяснена образованіемъ окси-кислотъ. Но въ виду того, что в салѣ

с 25% скипидара имеется одинаковое съ чистымъ саломъ увеличеніе омыляемости, а также ввиду значительно меньшаго содержанія непредельныхъ кислотъ и общей суммы жирныхъ кислотъ по сравненію съ чистымъ саломъ за тотъ же періодъ храненія можно бы думать, что годность сала с 25% скипидара и его применимость въ видѣ unguentum terebinthinatum меньше мѣняется по сравненію съ чистымъ саломъ и должно быть отсюда протекать убѣжденіе въ томъ, что скипидарная мазь можетъ быть сохраняема впрокъ, несмотря на обратное требованіе фармакопен.

Итакъ, общій характеръ измененій свиного сала и оливковаго масла и въ чистомъ ихъ видѣ и съ прибавками скипидара повидимому одинъ и тотъ-же: происходитъ окисленіе непредельныхъ кислотъ. Но если въ оливковомъ маслѣ оно наиболее сильно касается непредельныхъ кислотъ и уменьшеніе ихъ болѣе или меньше разнообразно—въ образцахъ со скипидаромъ меньше, чѣмъ безъ него, то въ салѣ уменьшеніе это очень однообразно, не смотря на разницы въ прибавкахъ скипидара; въ оливковомъ маслѣ также имѣть правильности въ уменьшеніи олеиновой кислоты. Зато въ салѣ въ процессъ окисленія вовлекается исключительно и прежде всего олеиновая кислота, причемъ она вѣсду убываетъ до одной величины, ибо если для чистаго сала количество олеиновой кислоты равно 12,6, то, взявъ сумму соответственныхъ чиселъ для всѣхъ остальныхъ образцовъ и раздѣливъ ее на число ихъ, мы получаемъ 12,6:

$$\frac{(12,9 + 11,7 + 12,8 + 11,5 + 14,7 + 12,1)}{6} = 12,6$$

т. е., тоже число, значить скипидаръ не влияетъ на величину исчезанія олеиновой кислоты; зато, если взять подобное же число для болѣе непредельныхъ жирныхъ кислотъ равное 14,07, то оно, являясь меньшимъ по сравненію съ чистымъ саломъ, указываетъ, что эти кислоты въ присутствіи скипидара окисляются даѣе и энергичнѣе*), хотя къ III анализу все же имеется повы-

*) Въ оливковомъ маслѣ прибавка 1/4 % скипидара придаетъ такой

шеніе ихъ количества (наиболѣе въ образцѣ съ $\frac{1}{4}\%$ скипидара). Что же касается до продуктовъ распаденія жировъ, то они повидимому одинаковы, какъ въ салѣ, такъ и въ оливковомъ маслѣ.

Кромѣ этого необходимо обратить вниманіе на слѣдующіе факты, подтверждающіе высказанные взгляды какъ на то, что въ первый періодъ было недостаточно кислорода, такъ и на характеръ процессовъ распаденія. Когда откупоривались бутылки съ масломъ послѣ перваго періода храненія ихъ такимъ образомъ, что сначала отламывался кончикъ запаивной трубки, то можно было видѣть почти во всѣхъ—но въ однихъ (именно въ образцахъ, гдѣ сильнѣе всего былъ выраженъ, такъ сказать, возстановительный характеръ измѣненія) болѣе, а въ другихъ менѣе значительное образованіе отрицательнаго давленія въ бутылкахъ: по отламываніи трубки появлялся рядъ пузырьковъ входящаго черезъ масло воздуха и этотъ токъ воздуха продолжался въ теченіи нѣсколькихъ минутъ.

У свиного сала подобное обстоятельство константировано не было въ силу, какъ оказалось впоследствии, недостаточной герметичности ихъ закупорки во время перваго періода храненія, ибо, во избѣжаніе поглощенія скипидара, они были залиты желатиной, которая отъ стоянія въ термостатѣ дала рядъ мелкихъ трещинъ, а частью и отстала отъ краевъ горлышка банки, почему на время втораго періода храненія пробки были залиты парафиномъ. Точно также нельзя не обратить вниманія на громадный расходъ кислорода въ первые дни втораго періода храненія.

Какого либо особеннаго запаха оливковое масло и при второмъ и при третьемъ изслѣдованіи не обнаруживало, но зато сало уже ко второму періоду приобрѣло непріятный запахъ, сильно увеличившійся ко времени послѣдняго анализа и ставшій очень рѣзкимъ, непріятнымъ и вызывающимъ головную боль, причемъ своеобразностью онъ чрезвычайно напоминалъ акролеинъ. Относительно того, что газы, образовавшіеся въ банкахъ, гдѣ хранилось сало,

же характеръ происходящему процессу, какъ это видно изъ вышеприведенныхъ цифръ.

дѣйствительно могли вызывать головную боль, можно судить по слѣдующему. Если въ банку съ прогоркающимъ саломъ внести стаканчикъ съ налитымъ въ него растворомъ хлористаго палладія, то окажется, что въ случаѣ чистаго сала черезъ сутки, а въ случаѣ образцовъ со скипидаромъ еще скорѣе появляется черный осадокъ металлическаго палладія, т. е., что кромѣ акролеина, повидимому, идетъ еще образованіе окиси углерода; по этому можно судить, насколько разнообразны и глубоки происходящія измѣненія сала. Далѣе интересенъ слѣдующій фактъ, требующій, какъ и образованіе газовъ, дальнѣйшаго изученія (которое будетъ своевременно предпринято).

Фильтратъ послѣ осажденія бариевыхъ солей чистаго сала при третьемъ анализѣ его тщательно извлекался хлороформомъ; если затѣмъ отогнать хлороформъ въ струѣ CO_2 , поступая какъ и при опредѣленіи олеиновой + стеариновой и другихъ предѣльныхъ кислотъ, то въ колбочкѣ останется очень густая желтая маслянистая жидкость въ количествѣ равномъ 0.0354, что при перечисленіи на навѣску взятаго сала равняется 4,1%. Это тѣло было растворено въ 25 к. снт. спирта, изъ коихъ 10 к. снт. были протитрованы спиртовымъ растворомъ KNO въ присутствіи феноль-фталина до появленія исчезающаго. Впродолженіе пяти минутъ розоваго окрашиванія, на что потребовалось $0,1158 \text{ к. снт. } \frac{\text{N}}{10} \text{ KNO}$; это при перечисленіи на 1,0 даетъ Burstyn'овское число равнымъ 73,0, а тогда для данной навѣски оно равняется 2,3 т. е., если бы титровать означенный образецъ сала для опредѣленія его кислотности до наступленія вполне исчезающаго окрашиванія, то тогда должна бы была получиться цифра не 22,1 а по крайней мѣрѣ около 24°. Остальные три пятыхъ раствора полученнаго тѣла были употреблены на опредѣленіе іоднаго числа, которое оказалось равнымъ, при перечисленіи на 1,0 его, 28,87.

Эти наблюденія говорятъ за вѣрность высказаннаго взгляда на характеръ тѣла распаденія жировъ, на ихъ отношеніе къ омыленію, на могущую возникать въ силу этого неточность метода

осаждения бариевых мыл и, подтверждая общій окислительный характер хода измѣненія жировъ при ихъ храненіи, указываютъ намъ на то, что анализъ газообразныхъ продуктовъ распада жировъ съ одной стороны, а съ другой анализъ тѣлъ, неопредѣляемыхъ и не улавливаемыхъ при вышеуказанныхъ методахъ изслѣдованія, можетъ дать вполне точное указаніе на механизмъ процесса прогорканія.

Справедливость высказанныхъ соображеній относительно измѣненій свиного сала подтверждается нижеслѣдующими цифрами анализовъ тополевой помады, которая хранилась при одинаковыхъ съ саломъ условіяхъ ¹⁾ и изслѣдовалась въ одни и тѣ же сроки.

Таблица III.

I анализъ.	II анализъ.	III анализъ.
Кислотность 1,80	2,97 + 1,17	17,9 + 16,1
Омыляемость 189,84	194,8 + 4,95	218,9 + 29,06
Иодное число 76,65	64,1 - 12,55	42,85 - 35,80

Кромѣ того для конечнаго анализа имѣются еще слѣдующія цифры:

IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Иодн. число жирн. кисл., извлеч. хлороформомъ.	Иодн. число ол. + стеар. и др. пред. кислотъ.	Количество ол. + стеар. и др. пред. кислотъ.	Количество олеиновой кислоты.	Количество стеар. и др. пред. кисл.	Количество болѣе непр. жидк. жирн. кислотъ.
52,76	45,0	54,1	26,8	27,3	13,5

Разсматривая эти данныя, можно сказать, что тополевая помада по своему химическому составу измѣнилась подобно свиному салу, но не чистому, а съ примѣсью скипидара, ибо окислительный характеръ протекшимаго процесса во время ея храненія выра-

¹⁾ За время періода храненія unguentum populeum, oleum lauri и oleum nucistae стояли въ термостатѣ въ банкахъ, хорошо закупоренныхъ пробками, обернутыми въ растительный пергаментъ; за время втоюго періода храненія они были выставлены на солнце (также стояли и остальн. жиры).

женъ сильнѣе, чѣмъ въ чистомъ салѣ за соотвѣтственные сроки, судя по конечнымъ цифрамъ содержанія жирныхъ кислотъ и іоднымъ числамъ III анализа. Такого рода сравненія тѣмъ болѣе вѣроятно, что тополевая помада содержитъ до 10% extracti gemmagin populi, который, будучи взятъ въ такомъ количествѣ, содержитъ до $\frac{1}{10}\%$ — $\frac{1}{4}\%$ эфирнаго масла, полимернаго съ терпеномъ.

Измѣненія olei lauri и olei nucistae выражаются въ слѣдующемъ видѣ:

Таблица IV.

	Кислотность.			Омыляемость.			Иодное число.		
	I ан.	II ан.	III ан.	I ан.	II ан.	III ан.	I ан.	II ан.	III ан.
Oleum lauri	2,32;	21,4;	18,7;	213,36;	221,9;	243,6;	49,3;	62,3;	162,
Oleum nucistae	12,4;	20,58;	16,2;	234,2;	200,88;	207,7;	51,6;	66,09;	45,1.

Кромѣ того для третьяго анализа имѣются еще слѣдующія данныя:

IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	XI.
Иодн. число ж.кисл.извл., хлороформ.	Иодн. число ол. + стеар. и др. пред. ж. кислотъ.	Количество ол. + стеар. и др. пр. ж. кислотъ.	Количество олеиновой кислоты.	Количество стеар. и др. пред. жирн. кислотъ.	Количество болѣе непр. жидк. жирн. кислотъ.
Oleum lauri 70,3	20,1	51,3	11,4	39,8	27,7
Oleum nucistae 49,1	9,54	58,5	4,2	54,3	12,7

Разсматривая эти данныя видно, что кислотность и этихъ жировъ, при храненіи ихъ, значительно повышается, причемъ сильнѣе для oleum lauri, что можетъ быть объяснено свойствами его эфирнаго масла, которое, повидимому, подходит весьма близко къ скипидару. Измѣненія цифръ омыляемости для oleum lauri подобны соотвѣственнымъ цифрамъ таблицъ I и II, а для oleum nucistae имѣется постепенное паденіе ихъ. Иодныя числа olei lauri за все время его храненія повышаются, а olei nucistae падаютъ, что можетъ быть объяснено очень сильными окислительными свойствами эфирнаго масла бобковой мази, которое, въ виду возможнаго недостатка кислорода, повлекло за собой развитіе среди дру-

гихъ процессовъ и такихъ, результатомъ коихъ явилось образование непредѣльныхъ соединений; эфирное масло *olei nucistae*, въ виду своей большей индифферентности къ воздуху, наоборотъ способствовало образованию болѣе окисленныхъ продуктовъ. На это же указываютъ и остальные данныя, такъ что повидимому *oleum lauri* и *oleum nucistae* измѣняются при храненіи подобно другимъ жирамъ, терпеноподобныхъ тѣлъ не содержащимъ, насколько позволительно судить объ этомъ въ виду большой сложности ихъ химическаго состава. Но благодаря содержанія этихъ эфирныхъ веществъ, маскирующихъ могущій развиться непріятный запахъ въ *ol. lauri*, *ol. nucistae* и *ungu. populeum*, химическія измѣненія состава ихъ не отражаются замѣтно на ихъ физическихъ свойствахъ, почему они, и послѣ долгаго храненія, признаются годными къ употребленію — повидимому до тѣхъ поръ, пока не убавится въ весьма значительной степени запахъ эфирныхъ маселъ, придающихъ имъ цѣнность, для чего, понятно, требуются очень большіе сроки храненія.

Изъ всего вышеизложеннаго можно сдѣлать слѣдующіе выводы:

1) Измѣненія жировъ, происходящія при ихъ храненіи, суть явленія чисто химическаго характера, зависящія отъ дѣйствія составныхъ частей атмосфернаго воздуха при обычной t° и при дѣйствіи свѣта.

2) Происходящія при этомъ измѣненія зависятъ главнымъ образомъ отъ окисленія непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ на счетъ поглощаемаго кислорода.

3) Окисленіе жирныхъ кислотъ въ оливковомъ маслѣ начинается съ наиболѣе непредѣльныхъ жирныхъ кислотъ, а въ дальнѣйшемъ тому же процессу подвергается и олеиновая кислота.

4) Въ свиномъ салѣ окисленію подвергается прежде всего олеиновая кислота — повидимому до опредѣленнаго предѣла, послѣ котораго начинаютъ уменьшаться въ количествѣ другія болѣе непредѣльныя жирныя кислоты.

5) Такъ какъ прогорканіе есть чисто химическій окислительный процессъ, то скипидаръ не оказываетъ на него задерживающаго вліянія, а скорѣе усиливаетъ интенсивность происходящихъ при этомъ окислительныхъ процессовъ.

6) При прогорканіи происходитъ повышеніе кислотности и омыляемости, послѣдняя увеличивается насчетъ образующихся оксикислотъ и иныхъ кетоно-и алдегидо-подобныхъ продуктовъ расщепленія жировъ.

7) Іодныя числа при прогорканіи падаютъ, что можетъ служить доказательствомъ окислительнаго процесса, происходящаго въ жирахъ при ихъ храненіи.

8) Опредѣленіе іодныхъ чиселъ самого жира и его жирныхъ кислотъ, извлекаемыхъ по предложенному мною способу, въ связи съ количественнымъ опредѣленіемъ жирныхъ кислотъ, даютъ наиболѣе точныя указанія на величину и характеръ измѣненій жира.

9) Желательна дальнѣйшая разработка методики быстрого, точнаго и легкаго количественнаго опредѣленія жирныхъ кислотъ, которая бы сдѣлала эти опредѣленія вполне доступными для санитарно-гигіеническихъ анализовъ.

10) Растительные жиры съ естественной примѣсью терпеновъ, вполне маскирующихъ измѣненія ихъ химическаго состава

и долго сохраняющихъ свои физическія свойства, являются годными къ употребленію послѣ весьма продолжительнаго періода храненія.

11) Изученіе газообразныхъ продуктовъ, образующихся при прогораніи жировъ и другихъ соединений, неопредѣляющихся при выше-описанныхъ методахъ изслѣдованія, можетъ, въ связи съ послѣдними, вполне точно выяснитъ механизмъ измѣненій, происходящихъ при прогораніи жировъ.

Въ заключеніе считаю своей пріятной обязанностью выразить искреннюю благодарность профессору Станиславу Александровичу Пржибытеку за предложенную тему и за постоянную во всемъ помощь словомъ и дѣломъ, профессору Александру Павловичу Діанину за совѣты и указанія, которымъ я пользовался во все время работы въ его лабораторіи и за то теплое отношеніе, которое я встрѣчалъ съ его стороны. Дорогому товарищу Дмитрію Мильевичу Цвѣту сердечное спасибо за все.

Положенія.

1) Количественный анализъ жирныхъ кислотъ даннаго жира указываетъ всего точнѣе на его измѣненія.

2) Аналитическія данныя, даваемые различными авторами, очень часто имѣютъ мало цѣнности въ силу того, что они не точно придерживаются выработанныхъ методовъ изслѣдованія.

3) Современное состояніе методики изслѣдованія жировъ, вполне удовлетворяя требованіямъ санитарнаго и технического контроля, является недостаточнымъ для подробнаго химическаго анализа всѣхъ составныхъ частей свѣжаго, а тѣмъ болѣе испортившагося жира.

4) Въ виду легкости полученія тиоуксусной кислоты, не содержащей As., желательно ею замѣнить H_2S при судебно-химическихъ анализахъ.

5) Опредѣленіе окисляемости воды имѣетъ мало значенія въ виду быстрой ея измѣняемости при храненіи.

6) Въ виду полной условности цифръ окисляемости по Kubel'ю, желательно производить опредѣленіе ея окисленіемъ $KMnO_4$ въ кислой и щелочной средѣ, какъ это установлено Comité consultative d'Hygiène publique, что даетъ возможность точнѣе судить о характерѣ загрязняющихъ воду веществъ.

7) Въ виду трудности правильной постановки опытовъ и контроля при изслѣдованіи усвояемости пищевыхъ веществъ на людяхъ, желательно болѣе широкое примѣненіе искусственнаго перевариванія при помощи желудочнаго и поджелудочнаго соковъ, которое часто является болѣе доступнымъ и даетъ сравнимыя и вѣрные результаты.

8) Хлороформъ есть одно изъ наилучшихъ средствъ при желчной коликѣ.

Curriculum vitae.

Николай Александрович Ивановъ, православнаго вѣроисповѣданія, родился въ С.-Петербургѣ въ 1870 году. По окончаніи 3-ей С.-Петербургской классической гимназіи, поступилъ въ 1889 году въ ИМПЕРАТОРСКУЮ Военно-Медицинскую Академію, гдѣ за все время пребыванія специально занимался химіей подъ руководствомъ профессора А. П. Діанина. По окончаніи Академіи въ 1894 г. со степенью лекаря съ отличіемъ, ВЫСОЧАЙШИМЪ приказомъ о чинахъ гражданскихъ былъ назначенъ младшимъ врачомъ 41 пѣх. Селенгинскаго полка, откуда, не пребывая къ мѣсту назначенія, былъ переведенъ для пользы службы въ 3-й Артиллерійскій Мортирный полкъ, съ прикомандированіемъ къ химиго-гигіенической лабораторіи Варшавскаго уяздоваго военнаго госпиталя. Состоя при означенной лабораторіи и продолжая свои занятія по химіи, пользуясь указаніями заведующаго лабораторіей, бывшаго лаборанта при кафедрѣ Медицинской Химіи Военно-Медицинской Академіи, доктора П. А. Киселя, производилъ, совмѣстно съ нимъ, всевозможныя санитарныя и техническія анализы и руководилъ, согласно предписанія Окружнаго Военно-Медицинскаго Инспектора Варшавскаго военнаго округа, занятіями по методигъ гигиены прикомандировываемыхъ врачей. Въ 1896 году переведенъ для пользы службы младшимъ Ординаторомъ Виленскаго военнаго госпиталя «съ привлеченіемъ къ занятіямъ въ лабораторіи», почему, кромѣ прямыхъ своихъ ординаторскихъ обязанностей, велъ разнообразныя химическія изслѣдованія для нуждъ округа и госпиталя. Въ 1898 году прикомандированъ на свой счетъ къ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи для усовершенствованія въ медицинскихъ наукахъ вообще. Экзамены на степень доктора медицины сдалъ въ 1895 году. За время пребыванія въ прикомандированіи къ Академіи переведенъ въ 107 пѣх. Троицкій полкъ

младшимъ врачемъ. Въ Сентябрѣ сего 1900 года прикомандированъ къ лабораторіи Военно-Медицинскаго ученаго комитета, гдѣ и состоитъ въ настоящее время.

Имѣетъ слѣдующія работы:

1) «Изслѣдованіе мясныхъ, кровяныхъ и альбуминовыхъ препаратовъ, приготовленныхъ на ржаной и пшеничной мукѣ». Сборникъ врачей Варшавскаго уяздовскаго военного госпиталя 1895 г.

2) «Снабженіе питьевой водой войскъ Варшавскаго военного округа по даннымъ химическаго анализа водъ». Доложено Варшавско-военному санитарному обществу въ 1895 году.

3) «Къ вопросу объ усвоеніи свѣжаго и черстваго хлѣба. Опытъ съ искусственнымъ перевариваніемъ ихъ при помощи желудочнаго и поджелудочнаго соковъ». Доложено Варшавско-военному санитарному Обществу въ 1896 году.

4) Настоящую работу: «Къ вопросу о прогорканіи жировъ въ присутствіи скипидара», представляемую для соисканія степени доктора медицины.



ГЛАВНѢЙШІЯ ОПЕЧАТКИ:

Стран.	Строка.	Напечатано:	Слѣдуетъ читать:
6	3 снизу	Cheuvrel	Cheuvrel'емъ
18	15 сверху	бабковая	бобковая
—	3 снизу	Eabris	Fabris
20	1 "	не	ни
23	14 сверху	опроверженія	опроверженіе
26	4 "	ступѣ	доступѣ
32	10 "	Рейхертъ-Мейслевскаго	Рейхертъ-Мейслевскаго
—	22 "	Мейслевскому	Мейслевскому
33	5 "	останутся	останутся
—	6 снизу	окисляемости	омыляемости
—	3 "	оказывающихъ то истинное вліяніе	, оказывающихъ то или иное вліяніе
—	2 "	слѣдующія	слѣдующіе
34	8 сверху	бабковая	бобковая
37	14 "	взвѣшенномъ	взвѣшенной
—	3 снизу	относится	относится
—	2 "	петролейнаго эфира	петролейнымъ эфиромъ
42	1 (прим.)	см. п.	см. п.
48	22 сверху	представляетъ	представляютъ
49	20 "	феноль-фталенна	феноль-фталенна
—	13 снизу	1,6°	1,25°
50	4 сверху	разведенія	разведеніи
—	16 "	Въ это время же	Въ это же время
52	2 "	оиль	тотъ
54	6 "	предварительнаго	предварительно
62	7 снизу	употребяема	употребляема
76	16 сверху	діодъ-терпентъ	ди-іодъ-терпентъ
—	"	триодъ-терпентъ	три-іодъ-терпентъ
89	3 снизу	1,63	1,62
—	2 "	(13,85)	(22,4)