

Серія докторскихъ диссертаций, допущенныхъ къ защитѣ  
въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи  
въ 1898—1899 учебномъ году.

614.3 : 615.2

№ 78.

156  
14

О ВЛІЯНІИ  
**НЕЙТРАЛЬНЫХЪ СОЛЕЙ**  
НА ПРОГОРКАЕМОСТЬ ЖИРОВЪ.

*Изъ фармацевтической лаборатор. проф. С. А. Пржибытека.*

ДИССЕРТАЦІЯ  
НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ  
**Я. Г. ЯКИМЕНКО.**

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



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Дома Прозрѣнія Малолѣтнихъ Бѣдныхъ. Лиговская ул., № 26.  
1899.

Докторскую диссертацию лекаря Якова Григорьевича Якименко подъ заглавіемъ „О вліяніи нейтральныхъ солей на прогоркаемость жировъ“ печатать разрѣшается, съ тѣмъ, чтобы по отпечатаніи, было представлено въ Конференцію ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи 500 экземпляровъ диссертации (125 экземпляровъ диссертаций и 300 отдѣльныхъ отписковъ краткаго резюме (выводовъ) — въ Канцелярію, и 375 экземпляровъ въ академическую бібліотеку). С.-Петербургъ, Апрѣля 3-го дня 1899 года.

Ученый Секретарь, Ординарный Профессоръ А. Діанинъ.

Въ виду большаго значенія жировъ въ обмѣнѣ веществъ у человѣка и довольно значительнаго примѣненія жировъ и маселъ въ техникѣ, неудивительно, что изученіемъ природы ихъ, физическихъ и химическихъ свойствъ изслѣдователи занимались и занимаются уже 120 лѣтъ (съ 1779 г. Scheele) и постепенно, начиная съ Chevreul'я (1810—1825), <sup>1)</sup> который первый остановился на научной разработкѣ этого вопроса, горизонтъ знаній въ этой области все расширяется и, благодаря работамъ главнымъ образомъ нѣмецкихъ и французскихъ химиковъ, мы въ настоящее время обладаемъ довольно значительными знаніями по данному предмету, хотя еще многое остается не вполне разъясненнымъ. Позволю себѣ вкратцѣ представить въ главныхъ чертахъ современное научное состояніе этого предмета и нѣсколько подробнѣе остановлюсь на одной изъ еще не вполне разрѣшенныхъ частныхъ даннаго вопроса — прогоркаемости жировъ.

Встрѣчающіеся въ природѣ жиры, какъ животнаго, такъ и растительнаго происхожденія, хотя и разнообразны по своимъ физическимъ свойствамъ, но по химическому своему составу они близки между собою и представляютъ по преимуществу глицериновые эфиры различныхъ жирныхъ кислотъ, слѣдующихъ шести рядовъ: предѣльныхъ ряда  $C_n H_{2n} O_2$ , непредѣльныхъ ряда  $C_n H_{2n-2} O_2$ , ряда  $C_n H_{2n-2} O_2$ , ряда  $C_n H_{2n-4} O_2$ , ряда  $C_n H_{2n-6} O_2$  и ряда  $C_n H_{2n-8} O_2$ ).

Предельныя  $C_n H_{2n} O_2$ .

- |                                     |                                       |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Масляная $C_8 H_{16} O_2$        | 10. Пальмитиновая $C_{16} H_{32} O_2$ |
| 2. Валерьяновая $C_9 H_{18} O_2$    | 11. Стеариновая $C_{18} H_{36} O_2$   |
| 3. Капроновая $C_{10} H_{20} O_2$   | 12. Арахидовая $C_{20} H_{40} O_2$    |
| 4. Энантовая $C_7 H_{14} O_2$       | 13. Медуллиновая $C_{21} H_{42} O_2$  |
| 5. Каприловая $C_8 H_{16} O_2$      | 14. Бегеновая $C_{22} H_{44} O_2$     |
| 6. Пеларгоновая $C_9 H_{18} O_2$    | 15. Карнаубовая $C_{24} H_{48} O_2$   |
| 7. Каприновая $C_{10} H_{20} O_2$   | 16. Геновая $C_{25} H_{50} O_2$       |
| 8. Лауриновая $C_{12} H_{24} O_2$   | 17. Церотиновая $C_{27} H_{54} O_2$   |
| 9. Миристиновая $C_{14} H_{28} O_2$ | 18. Мелиссиновая $C_{30} H_{60} O_2$  |
| 19. Теобромниновая $C_6 H_{12} O_2$ |                                       |

Непредельныя  $C_n H_{2n-2} O_2$ 

- |                                   |                                    |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1. Кротоновая $C_4 H_6 O_2$       | 4. Олеиновая $C_{18} H_{34} O_2$   |
| 2. Ангеликовая $C_5 H_8 O_2$      | 5. Доглинговая $C_{19} H_{36} O_2$ |
| 3. Гипогейная $C_{16} H_{30} O_2$ | 6. Эруковая $C_{22} H_{42} O_2$    |

- $C_n H_{2n-2} O_2$   
 Рициновая  $C_{18} H_{34} O_2$   
 $C_n H_{2n-4} O_2$   
 Льняная  $C_{18} H_{32} O_2$   
 $C_n H_{2n-6} O_2$   
 Линоленовая  $C_{18} H_{30} O_2$  и друг.  
 $C_n H_{2n-8} O_2$   
 Исколеновая  $C_{18} H_{28} O_2$

Прежде всего нужно сказать, что изъ сравнительно большаго числа этихъ кислотъ преимущественное значеніе имѣютъ только кислоты стеариновая, пальмитиновая и олеиновая, такъ какъ эти именно кислоты встрѣчаются въ наибольшихъ количествахъ и наибольшемъ числѣ жировъ. Кислоты малаго частичнаго вѣса, какъ масляная и другія, хотя и входятъ въ составъ жировъ, но далеко не многихъ и притомъ въ ограниченномъ количествѣ, большей частью не превышающемъ 2—5%, и эти кислоты растворимы въ водѣ и растворимость ихъ въ водѣ уменьшается постепенно вмѣстѣ съ увеличеніемъ частичнаго вѣса ихъ. Жиры представляютъ изъ

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

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

Сущность вопросовъ, которые ставили себѣ изслѣдова-

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

Berthelot <sup>3)</sup> думаетъ, что процессъ прогорканія есть процессъ омыленія, при которомъ жиръ подвергается окисленію кислородомъ воздуха.

Max Gröger <sup>4)</sup> пришелъ къ заключенію, что процессъ прогорканія нужно себѣ представить такъ, что жиры подъ вліяніемъ воды разлагаются на жирныя кислоты и глицеринъ, изъ этихъ продуктовъ распадѣнія жирныя кислоты, подвергаясь дѣйствію кислорода воздуха, превращаются въ кислоты съ меньшимъ содержаніемъ углерода и большимъ содержаніемъ кислорода, принадлежащія частью къ ряду одноосновныхъ жирныхъ кислотъ, а частью къ ряду щавелевой кислоты, а второй продуктъ разложения — глицеринъ — тоже подвергается измѣненію, такъ какъ онъ въ свободномъ состояніи не могъ быть доказанъ.

Цѣлая группа изслѣдователей, а именно Reichenberg,

Flugge, Schulz, Nencki <sup>5)</sup>, Lüdy <sup>6)</sup>, Fr. Müller и v. Klecki <sup>7)</sup> приписываютъ главную роль при прогорканіи микроорганизмамъ.

Duclaux <sup>8)</sup>, работавшій много надъ этими вопросами, отрицаетъ дѣятельность микроорганизмовъ, какъ причину прогоркаемости и приписываетъ главную роль кислороду воздуха и силѣ свѣта.

Ritsert <sup>9)</sup> держится того взгляда, что прогоркаемость жировъ не вызывается бактеріями, ни аэробными, ни анаэробными, такъ какъ жиры, защищенные отъ свѣта и воздуха, остаются долгое время неизмѣненными; по его взгляду нельзя предположить и дѣйствія ферментовъ, такъ какъ стерилизованный нѣсколько часовъ при 140° въ закрытомъ сосудѣ жиръ подъ вліяніемъ свѣта и воздуха прогоркаетъ; влага не есть необходимое условіе, по его мнѣнію, такъ какъ сухой жиръ сильнѣе прогоркаетъ, чѣмъ содержащій воду; прогоркаемость есть чисто окислительный процессъ, идетъ быстрѣе пропорціонально дѣйствію свѣта; кислородъ при отсутствіи свѣта и одинъ свѣтъ безъ кислорода не дѣйствуютъ на жиры, (жиры не прогоркаютъ въ томъ и другомъ случаѣ); въ темнотѣ жиръ замѣтно противостоитъ прогорканію; углекислота воздуха поглощается жиромъ при свѣтѣ и темнотѣ въ небольшомъ количествѣ и она не служитъ причиною прогоркаемости маселъ, а придаетъ жиру салыный видъ; азотъ и водородъ и при свѣтѣ и при темнотѣ индифферентны къ жирамъ; на прогорклыхъ жирахъ могутъ жить и анаэробныя и аэробныя бактеріи, но только не при большомъ количествѣ свободныхъ жирныхъ кислотъ; главнымъ условіемъ сохраненія жировъ отъ прогоркаемости, по его мнѣнію, служитъ воздухъ.

Thum <sup>10)</sup> пришелъ къ заключенію, что при прогоркаемости не освобождается масляная кислота, какъ принято думать.

Bondzynsky и Ruffi <sup>11)</sup> приписываютъ прогоркаемость маселъ не летучимъ, а свободнымъ нерастворимымъ жирнымъ

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

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

Fahgion<sup>12)</sup> считаетъ главной причиною измѣненій, которымъ подвергаются растительныя масла съ большимъ іоднымъ числомъ, кислородъ воздуха и полимеризацію жирныхъ кислотъ.

Spraeth<sup>13)</sup> думаетъ, что прогорканіе есть процессъ окисленія, вызванный дѣйствіемъ кислорода воздуха и свѣта; при прогорканіи непредѣльныя жирныя кислоты измѣняются такъ, что изъ нихъ образуются кислоты съ меньшимъ молекулярнымъ вѣсомъ, т. е. бѣдныя углеродомъ и болѣе богатыя кислородомъ; при прогорканіи несомнѣнно увеличены летучія кислоты; при прогорканіи происходитъ замѣтное уменьшеніе іоднаго числа, что объясняется тѣмъ, что наиболѣе распространенная въ жирахъ олеиновая кислота и другія непредѣльныя кислоты подвергаются распаденію, служа матеріаломъ для образованія свободныхъ жирныхъ кислотъ, почему жиры, прогоркая, дѣлаются болѣе кислотными и становятся въ тоже время менѣе способными присоединять іодъ, т. е. обнаруживаютъ меньшія іодныя числа. Но основываясь на болѣе позднихъ своихъ опытахъ, при которыхъ оказалось, что въ прогоркелыхъ жирахъ процентное отношеніе стеариновой и пальмитиновой кислоты къ процентному содержанію олеиновой кислоты такое же, какъ и въ свѣжихъ жирахъ, думаетъ, что въ образованіи свободныхъ жирныхъ кислотъ на ряду съ непредѣльными принимаютъ участіе и предѣльныя кислоты, (такого мнѣнія держится какъ и Sahriou, Samuelson и Thum), а уменьшеніе способности прогоркелыхъ жировъ присоединять іодъ зависитъ отъ полимеризаціи непре-

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

Hugo Schmidt<sup>14)</sup> старался выяснитъ какимъ измѣненіямъ въ смыслѣ запаха и вкуса, кислотности и содержанія бактерій подвергается коровье масло при доступѣ и безъ доступа воздуха, свѣта, въ теплотѣ, на холоду и пришелъ къ слѣдующимъ выводамъ: содержаніе зародышей увеличивалось сильно, между 20—40 днемъ достигало maximum'a, а потомъ болѣе или менѣе быстро падало, но при условіи доступа солнечнаго свѣта число зародышей уменьшалось съ самаго начала и на 35-й день отъ нихъ не оставалось и слѣда, почему онъ и пришелъ заключенію, что данные результаты находятъ себѣ объясненіе въ соотвѣтственномъ увеличеніи содержанія кислотъ въ маслѣ. Количество кислотъ увеличивается съ каждымъ днемъ, вначалѣ медленно, а потомъ быстрѣе и когда оно дойдетъ до извѣстной величины, то число зародышей должно уменьшиться, потому что кислое масло не годится для ихъ роста, а при дѣйствіи солнца, не нужно даже и дѣйствія кислотъ, такъ какъ въ этомъ случаѣ зародыши погибаютъ отъ свѣта и отъ теплоты. Кривыя паденія зародышей въ соленомъ маслѣ такія же, но значительно ниже ихъ. Въ теплотѣ содержаніе зародышей и увеличеніе кислотности было меньше, нежели при свѣтѣ, въ ледникѣ меньше, чѣмъ въ термостатѣ. Сильнѣе всего прогоркаетъ при сохраненіи на солнечномъ свѣтѣ, потомъ въ термостатѣ при 23° въ темнотѣ, меньше всего въ ледникѣ.

Докторъ Никитинъ<sup>5)</sup> пришелъ къ слѣдующимъ выводамъ: жиры и животнаго и растительнаго происхожденія, подъ вліяніемъ совмѣстнаго дѣйствія кислорода воздуха и свѣта, способны подвергаться цѣлому ряду измѣненій и прогоркать; кислородъ безъ свѣта и свѣтъ безъ кислорода не вызываютъ прогорканія жировъ; степень измѣненія жировъ подъ влія-

ніемъ дѣйствія кислорода и свѣта прямо пропорціональна: а) продолжительности дѣйствія этихъ факторовъ, б) температурѣ окружающей среды и в) силѣ свѣта; хлористый натръ препятствуетъ прогорканію жировъ; борная кислота не обладаетъ свойствами задерживать прогорканіе жировъ; прогорканіе жировъ сопровождается усиленнымъ образованіемъ въ нихъ всѣхъ кислотъ и въ незначительной степени летучихъ кислотъ и при этомъ происходитъ и полимеризація непредѣльныхъ кислотъ; показатель преломленія жировъ прямо пропорціоналенъ: а) содержанию непредѣльныхъ кислотъ, б) степени измѣненія при прогорканіи и в) обратно пропорціоналенъ колебаніямъ температуры, при которыхъ производится изслѣдованіе жира; увеличеніе показателя преломленія жировъ при ихъ прогорканіи, по всей вѣроятности, есть слѣдствіе полимеризаціи непредѣльныхъ кислотъ.

Alfr Mjõen <sup>16)</sup> работалъ надъ этимъ вопросомъ, имѣя въ виду вызвать возможно большія измѣненія въ сравнительно короткое время путемъ подогрѣванія, и замѣтилъ, что іодное число падаетъ, число омыленія и кислотное число поднимается, причемъ наблюдалъ соотношеніе между іоднымъ числомъ и кислотнымъ и нашелъ зависимость этого соотношенія отъ того, идетъ ли разложеніе въ струѣ воздуха или при дѣйствіи солнечнаго свѣта, въ первомъ случаѣ кислотность поднимается меньше сравнительно съ паденіемъ іоднаго, а при дѣйствіи прямыхъ солнечныхъ лучей очень замѣтно поднимается кислотное число (въ 3—4 дня кислотность увеличилось до 14, а іодное число не измѣнилось), почему онъ приходитъ къ заключенію, что при солнечномъ свѣтѣ происходитъ другой родъ окисленія. На основаніи измѣненія окраски маселъ, стоявшихъ на солнечномъ свѣтѣ, сильно напоминающей окислительный процессъ разныхъ продуктовъ растительнаго царства, дѣлаетъ предположеніе о дѣйствіи оксидозовъ. Бактеріи на свѣжіе жиры, по его мнѣнію, не дѣй-

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

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

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

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

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

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

и сѣрнистаго аммонія. Примѣси сѣрно,—азотно—и азотисто-выслыхъ солей не обнаружено. Для опредѣленія влаги (сушеніемъ при  $100^{\circ}$  до постояннаго вѣса) была взята навѣска 2,0178 грм., оказалось (въ %)—0,210. Для опредѣленія  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  была взята навѣска 9,9718,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,00,  $\text{CaO}$ —0,085,  $\text{MgO}$ —0,044. Для опредѣленія хлора навѣска 0,1215, хлора—60,564. Для опредѣленія  $\text{KCl}$  (въ видѣ хлороплатината) навѣска 1,1794—не обнаружено. Итого: влаги—0,0210,  $\text{CaCl}_2$ —0,169,  $\text{MgCl}_2$ —0,104, хлористаго натрія (по хлору) 99.497.

2) Хлористый калий. Продажная соль была перекристаллизована, высушена при  $100^{\circ}$ , растерта въ порошокъ и помѣщена въ склянку съ хорошо пришлифованной пробкой. Соль давала прозрачный, безцвѣтный растворъ, нейтральной реакціи. Растворъ не давалъ осадка и не темнѣлъ съ сѣроводородомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ. Присутствія сѣрно,—азотно—и азотистокислыхъ солей не обнаружено. Воды (сушеніемъ при  $120^{\circ}$  до постояннаго вѣса) при навѣскѣ 7.2240—0,041,  $\text{SiO}_2$ —0,011,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,00,  $\text{CaO}$ —0,076,  $\text{MgO}$ —0,028. Хлора при навѣскѣ 0,1354—47.614.  $\text{KCl}$  при навѣскѣ 0,2646 по хлороплатинату 99.647, слѣд. составъ соли въ %: воды—0,041,  $\text{KCl}$ —99.647,  $\text{Si}_2$ —0,011,  $\text{CaCl}_2$ —0,150,  $\text{MgCl}_2$ —0,067.

3) Азотнонатріевая соль. Соль была перекристаллизована, высушена (при  $100^{\circ}$ ), растерта въ порошокъ и помѣщена въ склянку съ хорошо пришлифованной пробкой. Съ водой давала прозрачный безцвѣтный растворъ, нейтральной реакціи. Растворъ не давалъ осадка и не темнѣлъ съ сѣроводородомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ. Примѣси сѣрно, азотистокислыхъ и хлористыхъ солей не обнаружено. Навѣска 7.560; влаги (сушеніемъ при  $120^{\circ}$ )—0,026,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,000,  $\text{CaO}$ —0,051,  $\text{MgO}$ —0,023, отсюда: составъ этой перекристаллизованной соли слѣдующій: влаги 0,026,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ —

0,149,  $Mg(NO_3)_2$ —0,085,  $NaNO_3$  (изъ разности) 99.740.

4) Азотнокаліевая соль.

Соль была перекристаллизована, высушена при  $100^\circ$ , растерта въ порошокъ, помѣщена въ склянку съ хорошо пришлифованной пробкой. Съ водой давала прозрачный безцвѣтный растворъ, нейтральной реакціи. Растворъ не давалъ осадка и не темнѣлъ съ сѣководородомъ и сѣрнистымъ аммоніемъ. Присутствія сѣрно,—азотистокислыхъ и хлористыхъ солей не обнаружено. Результаты анализа: навѣска 11.9438, влаги (сушеніемъ при  $120^\circ$ ) 0,030,  $SiO_2$ —0,020,  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ —0,00,  $CaO$ —0,031,  $MgO$ —0,015, отсюда составъ соли въ %: Воды—0,030,  $SiO_2$ —0,020,  $Ca(NO_3)_2$ —0,091,  $MgO(NO_3)_2$ —0,056  $KNO_3$  (изъ разности) 99.803.

5) Сѣрнатріевая соль кристаллическая.

( $Na_2SO_4 + 10H_2O$ ). Соль была перекристаллизована, полученные мелкіе кристаллы были хорошо отжаты пропускной бумагой, разсыпаны тонкимъ слоемъ на пропускную бумагу, покрыты листомъ такой же бумаги и въ такомъ видѣ оставлены на 24 часа, послѣ чего соль была помѣщена въ склянку съ хорошо пришлифованной пробкой. Съ водой соль давала прозрачный безцвѣтный растворъ, нейтральной реакціи, растворъ не давалъ осадка и не темнѣлъ отъ сѣководорода и сѣрнистаго аммонія. Примѣси хлористыхъ,—азотно—и азотистокислыхъ солей не обнаружено. Результаты анализа: навѣска 2.6472, влаги (сначала сушеніемъ при низкой температурѣ, затѣмъ при болѣе высокой и подъ конецъ осторожнымъ прокаливаніемъ до постояннаго вѣса) 55.81. Навѣска—11.6994.  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ —0,00,  $CaO$ —0,004,  $MgO$ —0,013, навѣска 0,7686,  $SO_3$ —24.839, слѣд. составъ соли въ %: Воды 55,810,  $CaSO_4$ —0,0097,  $MgSO_4$ —0,039,  $Na_2SO_4$  (по сѣрной кислотѣ) 44.035.

6. Сѣрно натріевая соль безводная ( $Na_2SO_4$  Sicc.) Соль не была перекристаллизована. Съ водой давала прозрачный

почти безцвѣтный растворъ, нейтральной реакціи. Отъ сѣрнистаго аммонія растворъ замѣтно темнѣлъ. Примѣси хлористыхъ, азотно и азотистокислыхъ солей не обнаружено. Результаты анализа: навѣска 3.8192, влаги (осторожнымъ прокаливаніемъ до постояннаго вѣса) 0,040, навѣска, 0,2858, сѣрной кислоты  $SO_3$ —56,312, навѣска 9,1622,  $SiO_2$ —0,00,  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ —0,016,  $CaO$ —0,049,  $MgO$ —0,026, слѣд. составъ соли въ % сѣрнокислыхъ солей желѣза и алюминія (считая на алюминій) около 0,054,  $CaSO_4$ —0,119,  $MgSO_4$  0,078, воды 0,040,  $Na_2SO_4$  (по сѣрной кислотѣ)—99,670.

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

Послѣ сдѣланнаго анализа я приступилъ къ заготовкѣ пробъ маселъ.

1-рядъ опытовъ. Было взято 150 эрленмейеровскихъ емкостью въ 300—400 к. с. колбъ и въ 120 такихъ колбъ было точно отвѣшено 95 грм. жира и 5 грм. соли по 4 образца каждой соли и параллельно съ ними было поставлено 30 колбъ съ образцами маселъ безъ солей, масла растительныя предварительно были профильтрованы, а коровье масло и свиной жиръ были расплавлены при возможно низкой температурѣ ( $45—47^\circ$ ) и потомъ профильтрованы, колбы были закрыты ватными пробками; изъ первыхъ 120 колбъ были отдѣлены колбы, въ которыхъ были коровье масло и свиной жиръ и они не были подвергнуты стерилизаціи, а остальные колбы съ масломъ миндальнымъ и подсолнечнымъ были подвергнуты стерилизаціи въ аппаратѣ Коха при  $100^\circ$  въ теченіе 3 дней по  $\frac{1}{2}$  часа каждый разъ, а колбы съ горчичнымъ масломъ были подвергнуты такой же стерилизаціи въ воздушной банѣ; изъ остальныхъ 30 колбъ половина была стерилизована, а половина нестерилизована, стерилизація послѣднихъ 15 колбъ со всѣми мас-



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

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

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

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

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

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

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

жаются вслѣдствіе окисленія виннаго спирта воздухомъ и образованія нѣкоторою количества кислотъ, опредѣлялось отношеніе этого децинормальнаго спиртоваго раствора ѣдкаго кали къ болѣе постоянному  $\frac{1}{10}$  нормальному водному раствору соляной кислоты.

Коеффициентъ кислотности жира высчитывается изъ израсходованнаго числа куб. сант. раствора ѣдкаго кали, множая ихъ на титръ раствора (для перечисленія на нормальный растворъ) и раздѣляя на вѣсъ взятаго масла. Полученное число (коеффициентъ кислотности) выражаетъ число миллиграммовъ ѣдкаго кали, необходимыхъ для нейтрализаціи свободныхъ жирныхъ кислотъ въ одномъ граммѣ жира (кислотное число даннаго жира въ градусахъ по Burstyn'у)

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

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

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

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

Опредѣленіе ведется такъ: навѣска отфильтрованнаго жи-

ра помѣщается во взвѣшенную предварительно эрленмейеровскую колбу, потомъ туда наливаютъ 25 к. с.  $\frac{1}{2}$  нормального спиртоваго раствора ѣдкаго кали, колба закупоривается плотно пробкой, въ отверстіе которой вставляется изогнутый конецъ обратно поставленнаго холодильника и подъ соединенную такимъ образомъ съ холодильникомъ колбу подводилась горячая водяная баня, ожидаютъ момента нагрѣванія жидкости въ колбѣ до кипѣнія и, начиная съ этого времени держать ее въ банѣ 15 минутъ, взбалтывая время отъ времени, въ теченіе этого времени жиръ весь омыляется, колба вынимается, слегка охлаждается, приливается 1 к. с. спиртоваго (1.1000) раствора фенолтъ-фталейна и жидкость титруется полунормальнымъ воднымъ растворомъ соляной кислоты до исчезновенія розоваго окрашиванія. Одновременно съ этимъ въ виду измѣняющагося титра ѣдкаго кали опредѣлялось отношеніе этихъ растворовъ. Разница между количествомъ миллиграммовъ ѣдкаго кали, содержащихся въ 25 к. с. спиртоваго раствора, прибавленныхъ вначалѣ, и количествомъ миллиграммовъ ѣдкаго кали, оставшихся свободнымъ и опредѣляемыхъ при обратномъ титрованіи, составитъ расходъ ѣдкаго кали на обмыливаніе взятой навѣски жира. Пересчитывая этотъ расходъ ѣдкаго кали въ миллиграммахъ на 1 граммъ жира, находятъ коеффициентъ обмыливанія его, или данное Кэтсторфера.

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

1. Сливочное масло . . . . .	229.26	227.72	227.
2. Свиной жиръ . . . . .	199.86	199.75	195.
3. Подсолнечное масло . . . . .	194.45	194.48	194.
4. Миндальное масло . . . . .	195.12	195.23	195.
5. Горчичное масло . . . . .	181.23	181.95	175.3.

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

то различные масла и присоединяют различные количества йода; въ коровьемъ маслѣ кислотъ предѣльнаго ряда около 66%, а непредѣльныхъ 34%, между которыми преобладаетъ олеиновая кислота, въ свиномъ жирѣ по изслѣдованіямъ въ послѣднее время Farnsteiner'a<sup>23</sup>). кислотъ предѣльнаго ряда 42, 2%, олеиновой 39, 2%, кислотъ, которыхъ баритовыя соли растворимы въ бензолѣ (линоловой) 13.9%, въ горчичномъ, миндальномъ и подсолнечномъ маслахъ (какъ и всѣхъ другихъ растительныхъ жирахъ) рядомъ съ олеиновой могутъ быть и другія непредѣльныя кислоты. (Farnsteiner нашель 5,97% линоловой въ миндальномъ и 4% линоленовой и 4,5% линоловой въ горчичномъ), почему іодное число различныхъ маселъ различно, въ растительныхъ большее число непредѣльныхъ кислотъ, большая непредѣльность, почему въ нихъ и іодное число больше сравнительно съ животными жирами. Прежде опредѣляли количество непредѣльныхъ кислотъ при помощи брома, но такъ какъ іодъ изъ галлоидовъ оказался пригоднѣе, такъ какъ и самъ по себѣ онъ довольно индифферентенъ и реагируетъ энергично только въ спиртовомъ растворѣ хлорной ртути, почему и опредѣляютъ количество непредѣльныхъ кислотъ при помощи іода. Общераспространенная въ настоящее время метода іодирования жировъ выработана Гюблемъ и ею опредѣляется іодное число, или то количество іода, которое присоединяется 100 частями жира или свободныхъ жирныхъ кислотъ, т. е. количество присоединяющагося іода въ %. Способъ его основанъ на томъ, что спиртовой растворъ іода реагируетъ въ присутствіи двухлористой ртути съ непредѣльными кислотами и ихъ глицеридами при обыкновенной температурѣ, причемъ непредѣльныя соединения чрезъ присоединеніе хлора и іода переходятъ въ предѣльныя. Вѣроятная при этомъ происходящая реакція та, что хлоръ сулемы и частью іодъ прямо соединяются съ непредѣльнымъ веществомъ, свободное же средство РТУТИ

насыщается іодомъ съ образованіемъ іодной ртути; образующаяся при этомъ іодъ — хлоръ — стеариновая кислота, при дальнѣйшей реакціи, переходитъ въ присутствіи іода и іодистаго калия въ ди — іодъ — стеариновую кислоту<sup>23</sup>).

Для опредѣленія іоднаго числа нужны слѣдующіе растворы:

1) Растворъ іода.

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

2) Растворъ сѣрноватистонатріевой соли.

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

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

тыхъ 20 к. с. раствора іода безъ прибавки хлороформа. Если хлороформъ чистъ, то расходъ сѣрноватистонатріевой соли титрованіемъ въ обоихъ случаяхъ будетъ одинаковъ.

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

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

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

Взятая навѣска помѣщается въ колбу съ притертой пробкой, емкость которой приблизительно 300 к. с., растворяется взятый жиръ прибавленіемъ 20 к. с. чистаго хлороформа и потомъ, когда жиръ растворился, приливаютъ 30—40 к. с. іодно-ртутнаго раствора и смѣсь остается въ свѣтломъ помѣщеніи на  $2\frac{1}{2}$  часа и взбалтывается время отъ времени. По прошествіи  $2\frac{1}{2}$  час. въ колбу приливается 25 к. с. 10% воднаго раствора іодистаго калия, жидкость сильно взбалтывается и приливается 100 к. с. дистиллированной воды и производится титрованіе растворомъ сѣрноватисто-натріевой соли до полученія слабо-желтаго окрашиванія, теперь прибавляется 1 к. с. 1% раствора крахмала, жидкость принимаетъ буровато-черный цвѣтъ, который затѣмъ при дальнѣйшемъ титрованіи переходитъ въ фіолетовый и титрованіе заканчивается при исчезновеніи слабо-фіолетоваго оттѣнка. При каждомъ опредѣленіи опредѣляется и отношеніе іоднаго раствора и раствора сѣрноватисто-натріевой соли, для чего въ такую же склянку съ притертой пробкой наливалось 25 к. с. хлороформа и 30—40 к. с. іоднаго раствора и титрованіе производилось описаннымъ выше способомъ. Разность въ куб. сантиметрахъ воднаго раствора сѣрноватисто-натріевой

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

	Іодное число		Нестерил. у другихъ.
	Нестерил. у меня	Стерил.	
Сливочное масло . . .	36.53	36 40	26—35,1.
Свиное сало . . . . .	57.49	56 23	56,0—60,0.
Подсолнечное масло.	134.25	133 54	129.
Миндальное масло	94 87	93 90	96,2—101,9.
Горчичное масло . . .	102.06	101.53	96.

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

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

По способу Рейхертъ-Мейссль-Воллни опредѣленіе летучихъ жирныхъ кислотъ производится такъ: 5 грм. сливочнаго масла помѣщается въ колбу, емкостью въ 300 к. с., прибавляется 1 грм. ѣдкаго натра въ видѣ насыщеннаго воднаго раствора, обливается 10 к. с. 95% спирта, смѣсь кипятится  $\frac{1}{2}$  часа на водяной банѣ съ обратнымъ холодильникомъ и послѣ полного омыленія спиртъ отгоняется на водяной банѣ до полного исчезновенія спиртнаго запаха, полученное мыло растворялось въ 100 к. с. воды, разлагалось 50 к. с. (1 : 10) разведенной сѣрной кислоты, въ колбу прибавляется нѣсколько кусочковъ пемзы ва избѣжаніе толчковъ при нагрѣваніи и жидкость перегоняется, отгонялось 110 к. с., офильтровывалось только 100 к. с., прибавлялось 1 к. с. спиртоваго раствора (1 : 1000) фенольфталина и производилось титрованіе децинормальнымъ воднымъ растворомъ ѣдкаго барія до полученія не исчезающаго розоваго окрашиванія. Израсходованное при титрованіи ко-

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

необходимое для насыщенія летучихъ кислотъ изъ 5 грм. масла количество щелочи т. е. число Рейхертъ-Мейссль-Воллни. Для сливочнаго масла это число у Рейхерта—25,0, Benedict—28,0, Мейссль 28,8, Вахтель 28,0, Никитина 26,5, у меня въ среднемъ 27.81.

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

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

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

Таблица № 1.

Предварительное изслѣдованіе. Свѣжее. Годное число 36.53.  
Стерилизованное „ „ 36.40.

Какия соли прибавлены.	NaCl				KCl				NaNO <sub>3</sub>	
	Годное число.	Кислотность.	Число Катсторфера.	Число Р.-М. Волли.	Годное число.	Кислотность.	Число Катсторфера.	Число Р.-М. Волли.	Годное число.	Кислотность.
Черезъ 6 мѣсяцевъ.	34,46	3,99	234,52	29,02	34,34	2,96	231,92	27,70	32,21	2,79
Черезъ 9 мѣсяцевъ.	32,54	4,12	236,27	29,74	31,35	3,27	232,82	28,22	31,84	3,12
Черезъ 11 мѣсяцевъ.	31,62	4,44	237,22	29,89	30,74	4,73	236,47	29,74	31,06	4,18

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

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

Сливочное масло.

Кислотность 1.68. Число Катсторфера 229.26. Число Р.-М.-Волли 27.81.  
„ 1.81. „ „ 227.72. „ „ „ 27.30.

		KNO <sub>3</sub>				Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +10 H <sub>2</sub> O			
Число Катсторфера.	Число Р.-М. Волли.	Годное число.	Кислотность.	Число Катсторфера.	Число Р.-М. Волли.	Годное число.	Кислотность.	Число Катсторфера.	Число Р.-М. Волли.	Годное число.	Кислотность.	Число Катсторфера.	Число Р.-М. Волли.
229,12	28,10	32,28	3,49	230,98	28,04	34,82	2,82	233,09	28,02	34,37	2,95	230,01	27,5
231,43	28,67	31,72	3,62	232,47	28,92	33,62	3,14	235,17	28,67	32,24	3,17	233,07	28,0
234,35	29,02	31,12	4,14	235,48	29,90	30,12	4,72	238,02	29,92	30,44	4,84	237,45	29,8

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

Время исследования.	NaCl		KCl		NaNO <sub>3</sub>		KNO <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +10H <sub>2</sub> O							
	Кислотность.	Число Кэтторфера.	Кислотность.	Число Кэтторфера.	Кислотность.	Число Кэтторфера.	Кислотность.	Число Кэтторфера.	Кислотность.	Число Кэтторфера.	Кислотность.	Число Кэтторфера.						
Через 6 месяцев.	51,49	5,92	207,65	49,82	8,32	206,16	56,40	5,48	205,82	53,59	5,50	203,52	51,77	5,90	207,84	51,93	5,85	207,52
Через 9 месяцев.	50,56	6,14	208,54	48,24	8,98	207,94	53,73	6,02	206,05	51,72	5,97	206,44	—	—	—	50,71	6,24	208,65
Через 11 месяцев.	49,72	6,97	209,23	46,74	9,25	209,67	50,74	6,87	207,84	48,65	7,02	208,62	46,42	8,14	210,17	46,28	8,58	209,77

**Таблица № 2. — Свиное сало**

Предварительное исследование. Свежее, Иодное число 57,49. Кислотность 3,49. Число Кэтторфера 199,86  
 Стерилизованное " " 56,23. " " 3,64. " " " " " " 199,75

Время исследования.	NaCl		KCl		NaNO <sub>3</sub>		KNO <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +10H <sub>2</sub> O.							
	Кислотность.	Число Кэтторфера.	Кислотность.	Число Кэтторфера.	Кислотность.	Число Кэтторфера.	Кислотность.	Число Кэтторфера.	Кислотность.	Число Кэтторфера.	Кислотность.	Число Кэтторфера.						
Через 1 месяц.	114,73	4,89	198,27	112,47	5,25	200,71	117,04	4,62	199,51	114,95	4,92	200,23	112,04	5,78	204,23	113,07	5,30	204,72
Через 9 месяцев.	116,00	4,43	196,06	113,95	4,64	197,37	121,65	4,06	199,23	119,90	4,12	199,57	115,54	4,79	202,47	117,84	4,39	198,84
Через 11 месяцев.	118,66	4,20	194,88	125,13	4,14	196,09	130,55	3,88	197,54	129,28	4,04	197,80	118,71	4,25	201,95	128,35	4,14	197,64
Через 11 месяцев.	133,48	3,69	195,95	133,99	3,95	191,43	134,39	3,56	194,79	134,37	3,51	191,75	133,41	3,70	195,12	134,35	3,65	194,98

**Таблица № 3. Подсолнечное масло.**

Предварительное исследование. Свежее, Иодное число 134,25. Кислотность 3,54. Число Кэтторфера 194,45.  
 Стерилизованное " " 3,57. " " 133,54.

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

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

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

Таблица № 4. — Миндальное масло.

Время изслѣдованія.	NaCl			KCl			NaNO <sub>3</sub>			KNO <sub>3</sub>			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10 H <sub>2</sub> O		
	Іодное число.	Кислотность.	Число Катторфера.	Іодное число.	Кислотность.	Число Катторфера.	Іодное число.	Кислотность.	Число Катторфера.	Іодное число.	Кислотность.	Число Катторфера.	Іодное число.	Кислотность.	Число Катторфера.	Іодное число.	Кислотность.	Число Катторфера.
Черезъ 1 мѣсяць	94,40	8,90	195,59	94,65	8,90	195,43	95,10	8,4	195,44	95,08	8,98	195,30	94,55	8,95	194,86	14,91	9,02	198,05
Черезъ 6 мѣсяц.	90,90	9,12	199,60	89,0	9,52	195,02	90,39	9,60	197,29	90,28	9,63	199,20	89,75	9,60	195,19	94,20	9,42	195,15
Черезъ 9 мѣсяц.	88,53	9,72	200,72	88,57	9,70	196,14	88,01	9,86	195,44	—	—	—	—	—	—	90,57	9,77	197,00
Черезъ 11 мѣсяц.	87,12	10,22	202,14	86,75	10,57	202,74	87,63	10,19	199,87	87,02	10,42	202,57	—	—	—	86,46	11,22	203,75

Предварительное изслѣдованіе. Свѣжее, Іодное число 94.87. Кислотность 8.87. Число Катторфера 195.19.  
Стерилизованное " " 93.90. " " 8.92. " " 195.23.



Разсматривая данныя таблицы № 6, гдѣ помѣщены результаты изслѣдованій всѣхъ маселъ, какъ стерилизованныхъ, такъ и нестерилизованныхъ, но безъ прибавленія солей, замѣчаемъ, что въ общемъ масла довольно измѣнились за весь періодъ времени и что большее измѣненіе наблюдается въ образцахъ маселъ, которорые были подвергнуты стерилизаціи и если сравнивать эти результаты съ результатами, полученными для образцовъ маселъ съ солями, то найдемъ, что въ общемъ масла безъ прибавленія солей измѣнились больше чѣмъ масла съ прибавленіемъ солей и въ нѣкоторыхъ случаяхъ, какъ это видно изъ таблицъ, измѣненія эти довольно значительны, особенно если сравнивать съ солями азотнокаліевой, азотнонатріевой и хлористымъ натріемъ.

При разсмотрѣніи цифръ таблицы № 7, гдѣ помѣщены результаты изслѣдованія маселъ, находившихся въ теченіи 11 мѣсяцевъ при доступѣ воздуха сухого и не содержащаго углекислага газа, видно, что образцы маселъ съ прибавленіемъ солей измѣнились менѣе, чѣмъ образцы маселъ безъ прибавленія солей, дѣйствіе солей и здѣсь сказалось такъ, какъ и здѣсь и въ разсмотрѣнныхъ выше таблицахъ, т. е. азотнонатріевая, азотнокаліевая соли и хлористый натрій стоятъ въ одномъ ряду, а остальные соли въ другомъ ряду, хотя здѣсь менѣе замѣтно различіе между дѣйствіемъ разныхъ солей. Если сравнить измѣненія этихъ маселъ съ маслами, стоявшими при обыкновенныхъ условіяхъ (таблицы 1, 4, и 5), то найдемъ, что въ общемъ масла, стоявшія подъ воздушнымъ колоколомъ, измѣнились меньше, чѣмъ масла стоявшія при доступѣ обыкновеннаго воздуха, хотя измѣненія эти не особенно значительныя, но масла, стерилизованныя и нестерилизованныя той и другой группы, дали большія измѣненія и преимущество въ смыслѣ меньшаго измѣненія остается за маслами, стоявшими подъ колоколомъ.

Таблица № 5. — Горчичное масло.

Время изслѣдованія.	Кали соли при багелли		NaNO <sub>3</sub>		KNO <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +10H <sub>2</sub> O.									
	Иодное число.	Кислотность.	Иодное число.	Кислотность.	Иодное число.	Кислотность.	Иодное число.	Кислотность.	Иодное число.	Кислотность.								
Предварительное изслѣдованіе: Сырѣе, Іодное число Стерилизованное "																		
Чрезъ 1 мѣсяць	101,00	1,17	184,00	104,30	1,52	184,00	101,46	1,44	184,46	101,28	1,54	183,18	101,30	1,48	184,80	101,40	1,44	184,10
Чрезъ 6 мѣсяцъ	101,85	1,72	179,75	102,06	1,69	180,77	104,98	1,67	185,00	103,72	1,71	184,28	103,87	1,66	182,11	102,71	1,69	181,20
Чрезъ 9 мѣсяцъ	99,87	1,86	181,29	101,55	1,85	183,29	—	—	—	101,42	1,79	186,27	100,42	1,79	183,65	100,84	1,73	185,02
Чрезъ 11 мѣсяцъ.	94,12	2,37	189,74	93,75	2,92	194,97	97,02	2,05	194,45	96,25	2,49	196,42	93,27	2,63	194,45	92,40	2,69	198,02

102.06. Кислотность 1.43. Число Кэтторфера 181.23.  
101.53. " 1.49. " " 181.95

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

Т а б л

	Сливочное масло.				Свиное сало.				Под						
	Нестерилизов.		Стерилизован.		Нестерилизов.		Стерилизов.		Нестерили						
	Кислотность.	Число Катгстор-фера	Число Р.-М.-Волли.	Иодное число.	Кислотность.	Число Катгстор-фера.	Число Р.-М.-Волли.	Иодное число.	Кислотность.	Число Катгстор-фера.	Иодное число.	Кислотность.			
Предварительное послѣдованіе.	36,54	1,68	229,26	27,81	36,40	1,81	227,72, 27,30	57,49	3,49	199,86	56,23	3,63	199,75	134,25	3,54
Черезъ 7 мѣ-сяцевъ.	—	—	—	—	—	—	—	50,52	5,95	204,95	49,04	5,40	201,18	123,75	5,48
Черезъ 11 мѣсяцевъ.	27,94	5,12	239,47	31,14	26,52	5,43	240,17, 32,09	45,17	8,73	211,14	44,23	9,12	213,45	108,67	6,14

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

вергнуто стерилизаціи. Параллельно было поставлены и об-разцы маселъ безъ солей, какъ стерилизованные, такъ и не-стерилизованные. Изъ солей хлористый калий оставшійся отъ первыхъ образцовъ, былъ употребленъ въ дѣло, а хлористый аммоній былъ подвергнутъ неполному анализу: водный ра-

и ц а № 6.

солнечное масло	Миндальное масло.				Горчичное масло.										
	зов.	Стерилизован.	Нестерилизов.	Стерилизован.	Нестерилизов.	Стерилизован.	Нестерилизов.	Стерилизован.							
Число Катгстор-фера.	Иодное число.	Кислотность.	Число Катгстор-фера.	Иодное число.	Кислотность.	Число Катгстор-фера.	Иодное число.	Кислотность.	Число Катгстор-фера.	Иодное число.	Кислотность.	Число Катгстор-фера.			
194,45	133,54	3,57	191,49	91,87	8,87	195,19	93,90	8,92	195,23	102,06	1,43	181,23	101,53	1,49	181,95
204,53	113,75	4,98	203,52	89,69	8,88	195,43	82,83	11,62	203,90	101,23	1,85	182,73	100,72	1,71	181,80
206,94	107,49	6,24	208,42	85,14	11,34	207,23	79,45	12,77	210,74	93,07	2,44	194,07	91,77	2,89	198,10

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

Т а б л и

Результаты исследований через 11 месяцев маселъ, находящихся подъ воздушнымъ колоколомъ.

Прибавлены къ масламъ соли.	Годное число.	Кислотность.	Число Катетор-фера.	Число Р.-М.-Волли.
<b>С л и в о ч н о е   м а с л о .</b>				
NaCl.	32,14	4,39	236,12	29,12
KCl.	31,29	4,65	236,95	29,62
NaNO <sub>3</sub>	31,79	4,05	235,22	29,00
KNO <sub>3</sub>	31,89	4,04	236,14	29,38
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30,42	4,57	237,29	29,75
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +10H <sub>2</sub> O	30,72	4 43	237,29	29,47
<b>М и н д а л ь н о е   м а с л о .</b>				
NaCl	88,74	9,70	202,75	—
KCl	87,12	10,04	203,64	—
NaNO <sub>3</sub>	88,92	9,82	203,02	—
KNO <sub>3</sub>	89,02	9,97	202,97	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	86,43	10,57	203,75	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +10H <sub>2</sub> O	87,45	10,62	203,97	—
<b>Г о р ч и ч н о е   м а с л о .</b>				
NaCl	96,14	2,17	189,12	—
KCl	95,43	2,47	191,19	—
NaNO <sub>3</sub>	97,42	2,02	190,33	—
KNO <sub>3</sub>	96,47	1,98	191,04	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	94,37	2,37	192,73	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +10H <sub>2</sub> O	93,94	2,42	193,64	—

ц а № 7.

Безъ прибавленія солей.	Годное число.	Кислотность.	Число Катетор-фера.	Число Р.-М.-Волли.	
<b>С л и в о ч н о е   м а с л о .</b>					
Предварительное изслѣдова- ніе.	Нестерилизов.	36,53	1,68	229,26	27,81
Изслѣдованіе	Стерилизован.	36,40	1,81	227,72	27,30
Нестерилизован.	Нестерилизов.	29,85	4,97	238,59	29,64
черезъ 11 мѣсяцевъ.	Стерилизован.	—	—	—	—
<b>М и н д а л ь н о е   м а с л о .</b>					
Предварительное изслѣдова- ніе.	Нестерилизов.	94,87	8,87	195,19	—
Изслѣдованіе	Стерилизован.	93,90	8,92	195,23	—
Нестерилизован.	Нестерилизов.	86,84	10,14	203,22	—
черезъ 11 мѣсяцевъ.	Стерилизован.	83,72	10,97	204,97	—
<b>Г о р ч и ч н о е   м а с л о .</b>					
Предварительное изслѣдова- ніе.	Нестерилизов.	102,06	1,43	181,23	—
Изслѣдованіе	Стерилизован.	101,53	1,49	181,95	—
Нестерилизован.	Нестерилизов.	95,79	2,05	190,14	—
черезъ 11 мѣсяцевъ.	Стерилизован.	94,14	2,23	193,42	—

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

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

**Таблица № 8 й.**

	Подсолнечное масло.			Свиное сало.		
	Свѣжее.	Стерилизованное.	Свѣжее.	Стерилизованное.	Свѣжее.	Стерилизованное.
Время изслѣдованія.	Лодное число.	Лодное число.	Лодное число.	Лодное число.	Лодное число.	Лодное число.
	Кислотность.	Кислотность.	Кислотность.	Кислотность.	Кислотность.	Кислотность.
Предварительное изслѣдованіе.	134,10	133,52	133,52	54,88	54,38	54,38
	4,61	4,83	4,83	3,67	3,84	3,84
Чрезъ 2½ мѣсяца.	131,45	129,67	129,67	51,27	50,19	50,19
	4,96	5,07	5,07	4,44	4,72	4,72
Прибавлены соли.	Стерилизованное.			Нестерилизованное.		
	NH <sub>4</sub> Cl			KCl		
Время изслѣдованія.	Лодное число.	Лодное число.	Лодное число.	Лодное число.	Лодное число.	Лодное число.
	Кислотность.	Кислотность.	Кислотность.	Кислотность.	Кислотность.	Кислотность.
Чрезъ 2½ мѣсяца	130,72	128,12	128,12	51,44	50,04	50,04
	4,99	5,12	5,12	4,39	4,65	4,65

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

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

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

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

Обращаясь теперь къ общему дѣйствию солей на процессъ прогорканія маселъ, видно, что соли, по крайней мѣрѣ въ условіяхъ моихъ опытовъ, при доступѣ воздуха, а слѣдовательно и воды, дѣйствуютъ на процессъ прогорканія задерживающимъ образомъ, хотя и не особенно сильно, такъ какъ во всѣхъ изученныхъ мною случаяхъ наблюдалось, что масла съ прибавкой соли, прогоркали менѣе, чѣмъ масла безъ прибавленія соли. По своей способности задерживать прогорканіе соли могутъ быть расположены въ слѣдующемъ порядкѣ: болѣе всего задерживающія прогорканіе  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KCl}$  и менѣе всего сѣрноокислый натръ.

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

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

разуя различные гидраты, но гидраты эти въ твердомъ видѣ непрочны, легко теряютъ свою кристаллизационную воду, а другія перечисленные соли какъ напр.  $\text{Na NO}_3$ ,  $\text{Na Cl}$  не даютъ твердыхъ гидратовъ, прочныхъ при обыкновенной температурѣ. Эти свойства солей быть можетъ находятся въ связи съ кажущимся противорѣчiemъ между дѣйствiemъ сѣрнонатріевой соли и дѣйствiemъ  $\text{Na NO}_3$  и  $\text{Na Cl}$ .

Изъ другихъ свойствъ разсматриваемыхъ солей по отношенію къ водѣ нужно отмѣтить пониженіе упругости пара воды. При  $100^\circ$  въ растворахъ, заключающихъ на 1000 граммъ воды 1 граммъ молекулу соли пониженіе упругости пара слѣдующее:  $\text{NaCl}$ —27,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ —26,  $\text{NaNO}_3$ —25,  $\text{KCl}$ —24,  $\text{KNO}_3$ —22. По опытамъ проф. Д. Коновалова <sup>25</sup>) пониженіе упругости амміака при  $60^\circ$  (принимая давленіе его при этомъ = 100) отъ введенія солей выражается слѣдующими цифрами:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ —63.1,  $\text{NaNO}_3$ —63.6,  $\text{NaCl}$ —65.5,  $\text{KNO}_3$ —66.6,  $\text{KCl}$ —68.8,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ —70.0.

Коеффициентъ расширенія водныхъ растворовъ въ зависимости отъ свойствъ соли непостояненъ, при низкихъ температурахъ (внизъ отъ комнатной до  $0^\circ$ ) растворы солей расширяются сильнѣе, чѣмъ вода, съ повышеніемъ  $t$  коеффициентъ расширенія уменьшается и при опредѣленной  $t$ , различной для разныхъ солей, коеффициентъ расширенія ихъ растворовъ сравнивается съ коеффициентомъ расширенія воды, по de Heen эта  $t$  зависитъ отъ свойствъ соли, но не отъ концентраціи и равна ( $t$ , при которой коеф. расширенія соляныхъ растворовъ = коеффициенту расширенія воды)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ — $35^\circ$ ,  $\text{KCl}$ — $50^\circ$ ,  $\text{NaCl}$ — $55^\circ$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $60^\circ$ ,  $\text{KNO}_3$ — $70^\circ$ ,  $\text{NaNO}_3$ — $70^\circ$ .

Обращая вниманія на растворимость этихъ солей въ спиртѣ по G. Schiff при  $15^\circ$  въ спиртѣ съ содержаніемъ 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80 вѣсовыхъ процентовъ, спирта растворяются слѣдующія количества солей, опредѣляя ихъ содержаніе въ 100 ч. раствора

	$0^\circ$	$10^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$	$80^\circ$
$\text{KCl}$ .	24,6	19,8	14,7	10,7	7,7	5,0	2,8	0,45.
$\text{NaCl}$	26,4	22,2	18,4	14,9	11,7	8,9	5,6	1,2.
$\text{KNO}_3$	20,5	13,2	8,5	5,6	4,3	2,8	1,7	0,4.
$\text{NaNO}_3$	45,9	39,5	32,8	26,2	20,2	—	10,2	27.
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ .	25,65	14,35	5,6	—	1,3	—	—	—

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Списокъ литературныхъ источниковъ, которыми я пользовался.

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

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

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

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

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

20) П. И. Левинъ. Коровье масло. Журналь Русск. Общ. охран. народн. здравія 1895 г.

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

22) П. Буличъ. Окисленіе діаллилцавелевой кислоты. Изъ Лабор. проф. Зайцева.

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

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

25) Проф. Д. Коноваловъ. Проток. засѣданія. Р. Ф. Химическаго Общества. 7 Янв. 1899 г.



## ПОЛОЖЕНІЯ.

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

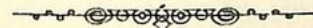
2) Одно изъ средствъ, примѣненіе котораго при діабетѣ можетъ быть очень полезнымъ, это опій, назначаемый даже въ сравнительно большихъ дозахъ (до 0,5 грам., въ сутки).

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

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

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

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





## Curriculum vitae.

Яковъ Григорьевичъ Якименко изъ потомственныхъ дворянъ, православнаго вѣроисповѣданія родился въ 1858 году. Среднее образованіе получилъ въ Полтавской классической гимназій, отсюда по окончаніи курса въ 1878 г. поступилъ на медицинскій факультетъ ИМПЕРАТОРСКАГО Харьковского Университета. По окончаніи университетскаго курса въ 1894 — 1895 уч. году со степенью лекаря и званіемъ уѣзднаго врача поступилъ съ 15 марта 1885 г. на службу земскимъ врачомъ въ Хорольскій уѣздъ Полтавской губ., гдѣ служилъ до 1-го сентября 1896 г., а въ январѣ 1887 г. былъ назначенъ Мозырскимъ Минской губ. городovýmъ врачомъ, гдѣ состоялъ и штатнымъ врачомъ Мозырской прогимназій и отсюда въ октябрѣ 1896 г. былъ переведенъ на службу въ Петербургъ на должность участковаго врача Столичнаго Врачебно-Полицейскаго Комитета, въ каковой должности состоитъ и теперь. Экзамены на степень доктора медицины сдалъ въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи въ 1897/8 уч. году. Настоящую работу «о вліяніи нейтральныхъ солей на прогоркаемость жировъ» представляетъ въ качествѣ диссертациі на степень доктора медицины.

## ОПЕЧАТКИ.

	<i>Напечатано:</i>	<i>Слѣдуетъ читать:</i>
4 стран. 12 стр. снизу	Иеколеніновая $C_{18}H_{28}O_2$	Терапиновая $C_{17}H_{26}O_2$
15 > 9 > сверху	1898	1896