

125952

Инженер-Технолог М. И. КУЗНЕЦОВ

Проф. Харьковского Технологического Института

9

АГРО...  
ХАРЬКОВСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
1928

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

КАНСКАЯ  
1928

С 29 рисунками в тексте

№ 514а  
Москва, Пестряковская ул., 10  
1928

**НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО**  
**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВСНХ**  
ЛЕНИНГРАД  
1928

**НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО**  
**НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ В. С. Н. Х.**  
 ЛЕНИНГРАД, Колокольная ул., д. № 2, кв. 7. — Телефон 143-20.

**ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ:**

- Абдергальден, Э. Основы нашего питания. 1926. Ц. 1 р. 15 к.  
 Его же. Синтез клеточных веществ в растении и животном. 1926. Ц. 70 к.  
 Абат, Р. и Саккур, О. Прим. числ. задач во физ. химии с реш. 1924. Ц. 90 к.  
 Александер, Дж. Коллоидная химия. 1927. Ц. 1 р. 50 к.  
 Аридт, К. Основные понятия высшей математики для химиков. 1924. Ц. 50 к.  
 Аррениус. Физико-химические закономерности химических процессов в космосе. 1924. Ц. 15 к.  
 Его же. Химия и современная жизнь. 1924. Ц. 1 р. 50 к.  
 Его же. Проблемы физической и космической химии. 1925. Ц. 1 р. 35 к.  
 Астон, Ф. В. Изотопы. 1924. Ц. 1 р. 50 к.  
 Баймаков, Ю. Электролитическое осаждение металлов. 1924. Ц. 2 р. 40 к.  
 Бауер-Дейсс. Авария железа и стали. 1928. Ц. 3 р. 90 к.  
 Башиллов, И. Я. Технология радиоактивных руд. 1927. Ц. 3 р. 90 к.  
 Болякин,  
 Блох, М. /  
 Браун, Н.  
 Бутга, Г. /  
 Буркхард,  
 Бухерер и  
 Бызов, Б.  
 Его же. К  
 Валента,  
 192  
 Вальден,  
 Его же. П  
 Ванин, С.  
 Вернадски  
 192  
 Его же. Е  
 Висконт,  
 Витторф,  
 Ворожцов  
 Гаврилов,  
 Гадфильд  
 Гаттермай  
 Герц, В.,  
 Гнамм, Г.  
 Грец, Л.  
 Гурвич, Л.  
 Гутман, /  
 Дюкло, Ж  
 Его же. Жемчужный, С. Ф.  
 1928. Ц. 1 р.  
 Заварицкий, А. Н. /  
 Залькинд, Ю. С. Хи  
 соединений. I  
 Зейферт, Ф. Теория  
 Изгарышев, Н. А. X  
 Ипатьев, В. Н., акад  
 Его же. Глинозем, и  
 Его же. Органическ  
 Карманный спутник  
 Карнаузов, М. М. М  
 50 к. Ч. II. F  
 Кесслер, Г. Фотогра  
 Киселов, В. С. Кра  
 Котельников, В. Г.  
 Его же. Удобрение  
 Его же. Удобрение

*1. Разрешено к отпуску*

*2. Книга с крыльцами № 8. 9  
 34 экз. 74 руб. 40 коп.*

*3. (180000)*

*4. Тираж 10*

II.

II.

приборов.

Р.  
 циклических

25. Ц. 2 р.

20 к.

665.1  
K89

6177 7  
K 89

Инженер-Технолог М. И. КУЗНЕЦОВ

Проф. Харьковского Технологического Института

438

~~438  
АА~~

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

~~Харьковский Технологический Институт  
Харьков~~

41450

~~РЕЦЕНЗИИ  
КАН. БИОЛ. НАУК  
ВАСИЛИЙ~~

С 29 рисунками в тексте

№ 89 / 97, 07

Н. И. В. - С. И. С. Р.

Московский Технологический Институт

и др.

~~АГРОХИМИКАТ~~

~~ОБЪЕКТЫ~~

№ 514а

Москва, Б. Дмитревская, 15

КАН. БИОЛ. НАУК  
ВАСИЛИЙ

НАУЧНОЕ ХИМИКО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ВСНХ  
ЛЕНИНГРАД  
1928

Белорусская Республика  
научно-исследовательская библиотека  
БИБЛИОТЕКА

~~К  
Ф~~

ТИПОГРАФИЯ  
«КРАСНОЙ ГАЗЕТЫ»  
ИМЕНИ ВОЛОДАРСКОГО  
ЛЕНИНГРАД  
Фонтанка, 57

54  
K-3

## ПРЕДИСЛОВИЕ.

Выпуская в свет „Исследование жиров“, считаю не лишним предпослать несколько слов.

Эта книга была написана мною летом 1924 г. и по ряду причин выходит из печати лишь через 4 года.

Составить руководство по исследованию жиров меня побудило то обстоятельство, что на русском языке в то время была лишь одна книга, посвященная этому вопросу: А. Лидов, „Руководство к исследованию жиров и восков“. Однако, со времени издания этой книги прошло уже более 25 лет, за столь значительный промежуток времени в области методики исследования жиров было сделано весьма много, так что книга Лидова уже не удовлетворяла своему назначению, да, кроме того, она уже давно исчезла с книжного рынка и представлялась библиографической редкостью.

При составлении книги я имел в виду главным образом потребности заводских лабораторий, а также студентов высших учебных заведений, для которых большей частью недоступна иностранная литература. В интересах неопытных, начинающих работников я особенно детально описал все приемы основных методов работы: определения коэффициентов кислотности и обмыливания, числа Генэра, Рейхерт-Мейссля, иодного числа. Но, с другой стороны, счел не лишним, хотя уже не столь детально, описать и такие методы работы, которые применяются сравнительно редко, но могут быть полезны при разрешении практических задач.

Совершенно намеренно я не делаю ссылок на иностранную литературу, так как очень часто пришлось бы ссылаться на мало распространенные журналы, недоступные нашим заводским химикам, а при составлении этой книги я отнюдь не имел в виду научных работников, которые могут пользоваться более подробными сочинениями, в особенности, вышедшей в 1925 г. книгой А. Grün, *Analyse der Fette und Wachse*, снабженной обильными указаниями на первоисточники.

Проф. М. И. Кузнецов.

Харьков,  
15 августа 1928 г.

на воздушной бане из асбестового картона или ставится в сушильный шкаф с температурой 50—60°.

Нефтяной эфир (кипящий в пределах 30—50°) представляет по сравнению с этиловым то преимущество, что он извлекает меньше посторонних веществ („не-жира“); с другой стороны, он плохо растворяет оксикислоты и их глицериды; касторовое масло в нем почти совершенно нерастворимо.

Кроме указанных растворителей, иногда употребляются еще четыреххлористый углерод, хлороформ и другие. Но не следует забывать, что состав вытяжки будет различен, в зависимости от взятого растворителя. Так как большая часть встречающихся в литературе анализов жиров относится к эфирной вытяжке, то уже в интересах сравнимости приходится отдавать предпочтение этому, в то же время и наиболее доступному, растворителю.

В тех случаях, когда приходится подвергать экстрагированию большие количества содержащего жир материала, можно с удобством пользоваться прибором, изображенным на *рис. 3*.

Он состоит из колбы *A*, куда наливается растворитель, и из удлиненной воронки *B*, плотно вставленной на пробке в колбу *A* и в свою очередь соединенной при помощи пробки с холодильником *b*.

Колба *A* соединяется с верхней частью воронки и с холодильником *b* помощью трубки *a*, которая обертывается бумагой, картоном или другим каким-нибудь плохим проводником тепла.

Семя закладывается в воронку *B*, на дно которой кладется слой гигроскопической ваты; затем на семя наливают 30—40 куб. см растворителя, который, проходя через слой измельченного семени, извлекает часть масла и стекает в колбу. При нагревании колбы на водяной бане, растворитель испаряется, и пары его проходят по трубке *a* в холодильник, где сгущаются и вновь стекают на измельченное семя.

В заводской практике пользование экстрактором Сокслета представляет не мало затруднений: прибор дорог, хрупок, экстракция требует много времени, приходится для нагрева пользоваться паром или электричеством, так как огневой нагрев опасен в пожарном отношении и т. д. Поэтому на маслобойных заводах при контроле производства нередко прибегают к другому, более простому, методу —

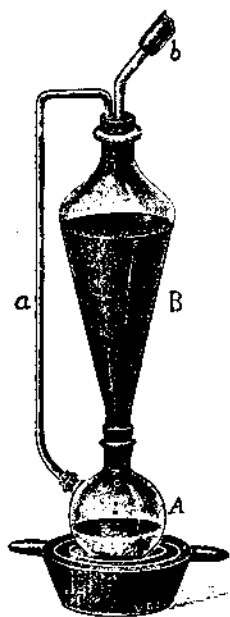


Рис. 3.

методу настаивания, основанному на следующем: если измолотое маслянистое семя настаивать на каком-нибудь растворителе, то спустя некоторое время, благодаря диффузии, устанавливается одинаковая концентрация раствора масла в растворителе как внутри растительных клеток, так и вне их; поэтому достаточно определить содержание масла в определенной части раствора для того, чтобы узнать общее содержание масла во всей массе. Но нужно принять во внимание, что к взятому нами объему растворителя прибавится объем растворенного в нем масла.

Г. Брахман<sup>1)</sup> рекомендует следующий метод работы: 4 г измолотого семени вносят в простую стеклянку, приливают из бюретки точно 100 куб. см серного эфира, закрывают плотно хорошо отжатой корковой пробкой, несколько раз помешивают, и оставляют на ночь или, если нужен срочный результат, то встряхивают в течение 2 часов. По прошествии этого времени быстро отфильтровывают эфирный раствор через слоеный фильтр непосредственно в бюретку, из которой спускают в тарированную стеклянную чашечку 50 куб. см (или 25), отгоняют растворитель, сушат и взвешивают. Содержание масла в семенах вычисляется по формуле:

$$x = \frac{a \cdot 100 \cdot 100}{\left(50 - \frac{a}{d}\right) \cdot 4},$$

где  $a$  — найденный вес масла,  $d$  — средний удельный вес масла.

Многочисленная практическая проверка этого метода при определении масляности семян подсолнечника, сурепки, клецкины, а также жмыхов, маслянистой пыли и разных маслянистых отходов показала, что результаты или вполне сходны с получаемыми по методу Сокслета, или выше последних на 0,1—0,2%, что легко объясняется чрезвычайной летучестью эфира. В виду последнего обстоятельства необходимо по возможности ускорить все операции, поэтому Брахман рекомендует бутылку с эфиром непосредственно соединить снизу и сверху с бюреткой на 100 куб. см; для отмера и фильтрации экстракта он пользуется другой бюреткой на 50 куб. см, в которую сверху вставляет воронку с фильтром, покрываемую часовым стеклом.

В лаборатории автора в Харьковском Технологическом Институте уже с 1914 года применяется метод настаивания, но в качестве растворителя употребляется менее летучий бензол. Результаты получаются удовлетворительные.

---

<sup>1)</sup> Маслостроительное Дело. 1926 г., сентябрь, стр. 5.

### Определение сала в сале-сырце.

Поступающее в продажу сало-сырец представляет собою твердый жир, добываемый из туш животных. Различают сало говяжье и баранье; кроме того, продажные сорта сала-сырца характеризуются названиями „внутрянное сало“, „наружное“, „курдючное“ и т. д., в зависимости от того, из какого места туши оно получено.

В сырце жир заключен в круглых клеточках, размером около 0,015—0,04 мм, а эти отдельные клеточки-ячейки связаны между собою соединительной тканью в более или менее крупные группы.

Качество сала-сырца находится в зависимости от количества заключающегося в нем жира по отношению к количеству оболочек, воды и случайных примесей.

Часто количество чистого жира определяют из разности: для этого определяют в сале содержание воды и шквары (оболочек).

Для определения воды навеску сала высушивают в воздушной бане до постоянного веса. При определении же количества шквары навеску сала мелко истирают в ступке и затем обрабатывают несколько раз последовательно эфиром до полного растворения сала, после чего оболочки собираются на взвешенный фильтр, высушиваются и взвешиваются. Полноту отделения сала от оболочек контролируют, выпаривая каплю эфирной вытяжки на часовом стекле. Для этого определения удобнее брать уже ранее высушенную навеску сала.

С большею точностью количество чистого сала определяется обработкой определенной навески высушенного сала-сырца в вышеописанном экстракторе Сокслета и, по испарении эфира, взвешиванием колбы с извлеченным салом. Для большей полноты экстракции полезно растереть сало до высушивания или по возможности мелко изрезать.

### Определение жира в молоке.

Содержание жира в коровьем молоке изменяется в пределах от 2,04 до 6,17%; в среднем оно составляет 3,65%. Наиболее богато жиром овечье молоко, которое содержит в среднем 6,83%; наименее богато кобылье, содержащее всего 1,18% жира. Женское молоко в среднем содержит 3,94% жира.

В виду значительного колебания в содержании жира, поверочное определение количества его практикуется сравнительно часто,—и для этой цели существует целый ряд приемов и аппаратов, дающих возможность делать эти определения или быстро, с меньшей точностью, или медленно, но зато совершенно точно.

Простейший прием для суждения о натуральности молока и косвенно о содержании в нем жира заключается в определении его уд.



веса. Для этой цели специально сконструирован ареометр, так называемый, лактоденсиметр. На шкале лактоденсиметра нанесены второй и третий десятичные знаки удельного веса от 14 до 42, т.-е. от 1,014 до 1,042; эти деления называются также молочными градусами. Уд. вес цельного натурального коровьего молока лежит в границах 29—34 градусов. Кроме того, с правой стороны шкалы лактоденсиметра нанесены еще деления, показывающие приблизительно, какими количествами воды разбавлено молоко, если его уд. вес меньше нормального. Обезжиренное искусственно, т.-е., так называемое, снятое молоко обладает большим уд. весом, нежели цельное, именно: 33—37°. В случае, если прибором пользуются не при нормальной температуре 15°, то необходимо в показания его ввести соответствующую поправку по прилагаемым к нему таблицам.

Этот простой прием определения доброкачественности молока не дает, однако, цифровых данных, указывающих на количество жира.

Кремометр Шевалье дает уже возможность легко определить жир количественно, хотя и не совершенно точно. Он представляет цилиндр, диаметром 4 см и высотой 25 см, по верхнюю черту которого, отмеченную *O*, вмещается ровно 100 куб. см молока. Вниз от *O* сделано 50 делений, каждое из которых соответствует 1 куб. см. В цилиндр наливают ровно 100 куб. см молока и оставляют спокойно стоять на 24 часа, после чего отсчитывают число делений, занимаемых слоем сливок. Хорошее молоко дает обыкновенно 10—14% от его объема сливок, полуснятое всего 6—8%.

Определив однажды удельный вес сливок и количественное содержание в них жира (оно изменяется в зависимости от сорта молока и продолжительности отстаивания в пределах 20—30%), простым подсчетом находят для исследуемого данного сорта молока количество жира.

По методу Маршана или по его модификации, предложенной Толленсом и Шмидтом, 10 куб. см молока взбалтывается в градуированном (так. назыв., лактобутирометр Маршана) цилиндрике с равным объемом этилового эфира с прибавкой нескольких капель раствора едкого натра или уксусной кислоты, а затем с таким же объемом спирта, при чем жир собирается наверху в виде эфир-с держащего масляного слоя. Объем этого верхнего слоя отсчитывают с точностью до  $\frac{1}{10}$  куб. см. Для определения по этому объему содержания жира Толленс и Шмидт составили специальную таблицу.

Для тех случаев, когда нужно быстро определить содержание жира во многих пробах молока, можно рекомендовать применение прибора, называемого лактокритом, который позволяет производить

исследование 12 проб молока в течение 20—25 минут. Пипеткой отмеривают 10 куб. см испытуемого молока в пробирку емкостью в 30 куб. см, другой пипеткой отмеривают туда же 10 куб. см смеси, состоящей из 95% по объему концентрированной уксусной кислоты и 5% крепкой серной кислоты. Пробирку энергично взбалтывают и ставят в кипящую водяную баню; через 7—8 минут раствор принимает фиолетовую окраску, тогда вынимают пробирку из бани, еще раз энергично встряхивают и переливают ее содержимое в металлический стаканчик, в который затем вдвигают плотно пришлифованный к нему полый цилиндр, открытый снизу и соединенный сверху с измерительной стеклянной трубкой, которая при этом заполняется жидкостью. Двенадцать наполненных таким образом трубочек закладываются в центрифугу, которая приводится во вращение со скоростью 6—7.000 оборотов в минуту. Через 5 мин. жир оказывается отфугованным и собирается по середине стеклянной градуированной трубки; если поставить последнюю в вертикальное положение против света, то легко отсчитать объем собравшегося жира, причем 1 деление трубки соответствует 0,1% масла; но полученное объемное содержание нужно еще пересчитать на весовые проценты, принимая во внимание уд. вес коровьего масла.

Ареометрическое определение жира в молоке по Соклету основывается на следующем принципе. При взбалтывании определенного объема молока с едким кали и эфиром, последний растворяет жир, и, конечно, пропорционально количеству растворенного жира изменяется его удельный вес. Отсюда понятно, что по удельному весу эфирного раствора можно судить о количестве извлеченного жира.

Для работы по этому способу необходимо следующее:

Аппарат для определения удельного веса, сконструированный Соклетом, три пипетки соответствующих размеров — для молока, едкого кали и эфира — и несколько сосудов для взбалтывания.

Раствор едкого кали удельного веса 1,26—1,27.

Насыщенный водю эфир.

Безводный эфир.

Сосуд, емкостью, по крайней мере, в 4 литра, наполненный водой с температурой 17°—18° Ц.

Работа выполняется таким образом. Берут ровно 200 куб. см исследуемого молока с температурой в 17° Ц. и вливают в цилиндрический сосуд с пробкой для взбалтывания. Затем к молоку приливают 10 куб. см едкого кали и 60 куб. см насыщенного водю эфира, причем и едкое кали, и эфир должны иметь ту же нормальную температуру в 17° Ц. Закрыв сосуд пробкой, его тщательно взбалтывают в течение одной минуты и помещают для охлаждения и отстаивания

Исследование жиров и проду...

УЧЕБНО-НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
 БЕЛОРУССКАЯ РЕСПУБЛИКАНСКАЯ  
 НАУЧНО-СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ  
 БИБЛИОТЕКА

Белорусская Республиканская  
 научная сельскохозяйственная  
 Б И Б Л И О Т Е К А

2  
 БЕЛОРУССКАЯ РЕСПУБЛИКАНСКАЯ  
 НАУЧНО-СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ  
 БИБЛИОТЕКА  
 1977

41450

эфирного раствора в большой сосуд с водой той же температуры 17—18° Ц.

Аппарат для ареометрического определения Сокслета, *рис. 4*, состоит из Либиховского холодильника *A*, в котором циркулирует вода для приведения эфирной вытяжки к нормальной температуре. Внутренняя трубка холодильника, служащая для помещения эфирной вытяжки, сверху закрывается пробкой, а внизу утончается и соединяется помощью резиновой трубки с трубкой *m* цилиндрической склянки *a*, в которой производилось взбалтывание. В пробку этой склянки входит и другая короткая трубка *n*, соединяющаяся с каучуковым шаром *E*. Склянка емкостью на 300 куб. см и выводная трубка *m* погружены в эфирный раствор; сжимая шар *E*, вгоняют

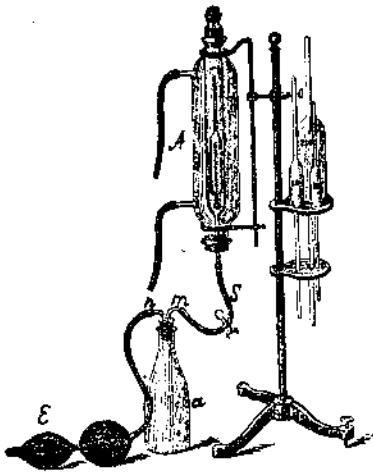


Рис. 4.

отстоявшийся прозрачный эфирный раствор через трубку *S* во внутреннюю трубку холодильника до тех пор, пока в ней не соберется жидкости достаточно для того, чтобы можно было произвести ареометрическое определение. Ареометр, употребляемый для этой цели, снабжается шкалой от 43 до 66, отвечающей удельным весам от 0,743 до 0,766 при 17,5° Ц. В ареометр впаян термометр, разделенный на  $\frac{1}{5}^{\circ}$ . Если температура точно соответствует нормальной, то, пользуясь показанием ареометра, непосредственно высчитывают % содержание жира по таблице, данной Сокслетом; в противном же случае или эфирный раствор приводят к нормальной температуре, впуская воду в холодильник, или же вводят приблизительную поправку. На каждый градус Цельсия выше 17,5° прибавляется единица к найденному ареометрическому показанию, а на каждый градус ниже 17,5° вычитается единица из найденного соответствующего ареометрического показания.

По окончании определения, спускают сперва эфирный раствор обратно в склянку, затем трубку с ареометром наполняют для промывки эфиром, вновь спускают этот эфир и высушивают, продувая через нее струю воздуха.

Определение жира по этому способу в снятом молоке неудобно потому, что эфирный раствор не отстаивается даже через довольно значительный промежуток времени. С целью ускорить это отстаивание, Сокслет прибавляет к молоку, кроме щелочи, еще 20—25 капель раствора калийного стеаринового мыла. Последнее готовится

Таблица, указывающая содержание жира в цельном молоке в весовых процентах по уд. весу эфирной вытяжки при 17,5° Ц., по Сокслету.

Уд. вес	% жира	Уд. вес	% жира	Уд. вес	% жира	Уд. вес	% жира
43,0	2,07	48,8	2,74	54,6	3,45	60,4	4,23
43,2	2,09	49,0	2,76	54,8	3,47	60,6	4,26
43,4	2,11	49,2	2,78	55,0	3,49	60,8	4,29
43,6	2,13	49,4	2,80	55,2	3,52	61,0	4,32
43,8	2,16	49,6	2,83	55,4	3,55	61,2	4,35
44,0	2,18	49,8	2,86	55,6	3,57	61,4	4,37
44,2	2,20	50,0	2,88	55,8	3,60	61,6	4,40
44,4	2,23	50,2	2,91	56,0	3,63	61,8	4,44
44,6	2,25	50,4	2,93	56,2	3,65	62,0	4,47
44,8	2,27	50,6	2,96	56,4	3,68	62,2	4,50
45,0	2,30	50,8	2,98	56,6	3,71	62,4	4,53
45,2	2,32	51,0	3,00	56,8	3,73	62,6	4,56
45,4	2,34	51,2	3,03	57,0	3,75	62,8	4,59
45,6	2,36	51,4	3,05	57,2	3,78	63,0	4,63
45,8	2,38	51,6	3,08	57,4	3,81	63,2	4,66
46,0	2,40	51,8	3,10	57,6	3,84	63,4	4,69
46,2	2,43	52,0	3,12	57,8	3,87	63,6	4,71
46,4	2,45	52,2	3,15	58,0	3,90	63,8	4,75
46,6	2,47	52,4	3,17	58,2	3,92	64,0	4,79
46,8	2,50	52,6	3,20	58,4	3,95	64,2	4,82
47,0	2,52	52,8	3,22	58,6	3,98	64,4	4,85
47,2	2,55	53,0	3,25	58,8	4,01	64,6	4,88
47,4	2,57	53,2	3,27	59,0	4,03	64,8	4,92
47,6	2,60	53,4	3,29	59,2	4,06	65,0	4,95
47,8	2,62	53,6	3,31	59,4	4,09	65,2	4,98
48,0	2,64	53,8	3,34	59,6	4,12	65,4	5,02
48,2	2,67	54,0	3,37	59,8	4,15	65,6	5,05
48,4	2,70	54,2	3,39	60,0	4,18	65,8	5,09
48,6	2,72	54,4	3,41	60,2	4,20	66,0	5,12

обмыливанием на водяной бане 15 граммов продажного стеарина (стеариновой свечи) раствором 10 куб. см едкого кали удельного веса 1,27, к которому прибавлено 25 куб. см винного спирта, и разбавлением полученного раствора мыла до объема 100 куб. см.

Таблица, указывающая содержание жира в снятом молоке в весовых процентах по уд. весу эфирной вытяжки при 17,5°, по Сокслету.

Уд. вес	% жира	Уд. вес	% жира	Уд. вес	% жира	Уд. вес	% жира
21,1	0,00						
21,5	0,04	27,0	0,55	32,5	1,05	38,0	1,57
22,0	0,09	27,5	0,60	33,0	1,10	38,5	1,62
22,5	0,14	28,0	0,64	33,5	1,15	39,0	1,67
23,0	0,19	28,5	0,69	34,0	1,19	39,5	1,72
23,5	0,24	29,0	0,74	34,5	1,24	40,0	1,77
24,0	0,28	29,5	0,79	35,0	1,28	40,5	1,82
24,5	0,32	30,0	0,83	35,5	1,33	41,0	1,87
25,0	0,37	30,5	0,88	36,0	1,37	41,5	1,92
25,5	0,41	31,0	0,92	36,5	1,42	42,0	1,97
26,0	0,46	31,5	0,96	37,0	1,47	42,5	2,02
26,5	0,50	32,0	1,01	37,5	1,52	43,0	2,07

Наиболее точные результаты получаются при определении жира весовым способом. С этой целью 20 — 25 г испытуемого молока выпаривают до-суха в фарфоровой чашке с примесью 10 г песка и 1 г жженого гипса. Полученную сухую массу растирают в ступке, помещают в бумажную гильзу экстрактора Сокслета и извлекают эфиром в течение 5 часов. Предварительно тарированная колбочка, содержащая жир, после отгонки эфира, помещается на 1 час в сушильный шкаф, охлаждается в эксикаторе и взвешивается.

По методу Адамса вырезают полосу фильтровальной бумаги 56 см длиной и 6,5 см шириной, предварительно промывают ее спиртом и эфиром, чтобы освободить от случайных жирных загрязнений и высушивают. Затем эту полосу натягивают при помощи двух

зажимов в горизонтальном положении и брызгают на нее испытуемое молоко из небольшой промывалки, которая предварительно была взвешена, в количестве 8—10 г, стараясь, чтобы с каждого конца оставалась полоска сухой бумаги примерно в 1 см шириной. Вес вылитого молока точно определяют вторым взвешиванием промывалки. Смоченную молоком бумагу оставляют высохнуть на воздухе, в защищенном от пыли месте, затем скатывают в ролик, сушат 1 час в шкафу при 100°, скатывают еще плотнее, перевязывают платиновой проволокой и экстрагируют эфиром в течение 3 час. в аппарате Сокслета.

---

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИРОВ.

При исследовании жиров чаще всего приходится разрешать вопрос о том, представляет ли данный образец натуральный продукт или он фальсифицирован. Реже приходится определять природу жира неизвестного происхождения. В последнем случае, если имеется смесь двух различных жиров, задача бывает нередко очень трудно разрешима.

Во всяком случае, всегда при исследовании жира прежде всего необходимо определить в нем содержание воды, твердых посторонних примесей и необмыливаемых веществ.

Освобожденный от посторонних примесей жир затем подвергается систематическому исследованию. Впрочем, в некоторых случаях ограничиваются только качественными пробами на присутствие других фальсифицирующих жиров.

В дальнейшем определяют наиболее характерные физические и химические константы жира. Чаще всего определяют температуры плавления и застывания жира или (более характерные) те же температуры для жирных кислот, выделенных из жира, коэффициент преломления света, удельный вес. Из химических констант определяют прежде всего коэффициент обмыливания и йодное число. Уже два эти числа дают возможность отнести исследуемый жир к той или другой группе. После этого обыкновенно делается ясным, нужно ли дальнейшее определение физических или химических констант для несомненной идентификации жира или для установления его фальсификации.

#### Набор пробы.

Если исследованию подвергаются жидкие жиры, то перед взятием пробы необходимо тщательно перемешать содержимое бочки, так как на дне часто скапливается вода, белковые вещества, выделившиеся твердые глицериды и т. п. Если приходится исследовать целую партию какого-нибудь масла, то берут пробы из каждой бочки в количестве пропорциональном ее весу и затем, отделив от каждой пробы ровно по половине (другая половина остается для контрольного опре-

деления), соединяют их вместе, тщательно смешивая, при чем полученная смесь и соответствует среднему составу всей партии.

При исследовании твердых жиров необходимо брать пробы не иначе, как при помощи пробного бурава, так как твердый жир, застывший в бочке, имеет далеко не одинаковый состав внизу и сверху ее.

Пробный бурав имеет вид длинного тонкого железного совка, оканчивающегося острием и насаженного на ручку. При взятии пробы поворачивают ручку вокруг ее оси, одновременно надавливая на нее. Таким образом вынимается цилиндрический стержень твердого жира длиной до 30—35 сантиметров и шириною 2,5 сантиметра. Полезно брать из каждой бочки 2 пробы.

Отдельные пробы смешиваются вместе простым растиранием, а в случае очень твердых жиров сплавляются вместе при возможно низкой температуре (не выше 60°), для чего пробы складывают в стеклянную банку, закрывают ее пробкой и ставят в теплую воду. Эта предосторожность необходима для того, чтобы не испарилась вода, которая нередко содержится в продажных жирах. Сплавленный жир затем охлаждают до застывания, все время сильно встряхивая и придерживая пробку, чтобы придать пробе полную однородность.

Средние пробы лучше всего сохранять в широкогорлых банках темного стекла с притертыми стеклянными пробками. Если пробы не подвергаются немедленному исследованию, то рекомендуется хранить их в темном и прохладном месте. При хранении проб сливочного масла в теплую погоду следует в каждую банку прибавлять 1—2 капли 40%-го формалина, чтобы предотвратить возможность развития микроорганизмов.

### **Органолептический и колориметрический способы исследования внешних свойств жира.**

По своим внешним признакам, по цвету, запаху, а также и по вкусу, жиры в значительной мере отличаются друг от друга. Это объясняется исключительно тем, что в природе жиры не встречаются в совершенно чистом виде и не могут быть добыты из растений или животных в степени совершенной чистоты, а всегда содержат большее или меньшее количество посторонних белковых, красящих и других экстрактивных веществ, придающих им тот или другой вкус, запах и цвет.

Полученные синтетическим путем глицериды бесцветны, безвкусны и не имеют никакого запаха. Точно так же и при очистке природных жиров соответствующими химическими реактивами удается получить продукты без вкуса, запаха и цвета. Таким образом, сужде-



ние о природе данного жира по этим признакам представляется необоснованным. Тем не менее на практике очень часто органолептический метод исследования внешних свойств жира может дать ценные указания на его природу, а также часто дает представление и о степени его чистоты. Впрочем, этот метод требует большого опыта: следует помнить, что запах, цвет и в особенности вкус даже для одного и того же сорта жира сильно изменяются в зависимости от происхождения и продолжительности хранения жира. Так, например, льняное масло из русских семян имеет совершенно другой вкус, чем льняное же, приготовленное из индийских семян; также резко отличаются по вкусу масла: лежалое и свежее-приготовленное. Все рыбы жиры обладают, однако, совершенно особенным, им только свойственным привкусом, отличающим их от других жиров. Точно так же совершенно особенный вкус имеют прогорклые, частью уже разложившиеся, жиры.

Запах масла выступает рельефнее при растирании этого последнего между ладонями рук; еще сильнее он слышен, если осторожно нагревать несколько капель в фарфоровой чашке с поваренною солью и для сравнения рядом с испытуемым маслом нагревать в тех же условиях и заведомо чистое данного сорта. В совершенно чистом и свежем состоянии большинство жиров не имеет запаха; некоторые же, как пальмовое, льняное, какао, мускатное, обладают более или менее интенсивным запахом. Рыбы жиры и в особенности ворвань обладают особым, им присущим, неприятным запахом. При продолжительном хранении большинство жиров изменяется химически и приобретает неприятный, прогорклый запах.

Что касается до оттенка цвета, то в жирных маслах преобладают различные оттенки зеленого и желтого цвета; некоторые, как касторовое масло, почти совершенно бесцветны; другие, как пальмовое масло, окрашены в оранжево-красный цвет. Животные жиры большей частью бесцветны, за исключением ворвани, которая окрашена в более или менее темный, бурый цвет. Вообще, правильное определение оттенка цвета жира при исследовании в значительной степени зависит от индивидуальности исследования.

Хотя большее или меньшее окрашивание не составляет существенного недостатка жирных масел, но для некоторых сортов их, в особенности идущих в пищу, например, оливкового, орехового, макового, льняного и других, интенсивность окрашивания проверяется иногда помощью колориметра Штаммера. Этот аппарат дает возможность с полною точностью определить, насколько темнее или светлее испытуемое масло сравнительно с типичным образцом.

Явление флуоресценции, так часто наблюдаемое в минеральных, нефтяных маслах, вообще говоря, не свойственно жирам, почему

в случаях хотя бы слабой флуоресценции жирного масла является повод подозревать присутствие примеси минерального масла. Исключения очень редки; так, масло земляного ореха, или арахидное, обладает слабой голубоватой флуоресценцией по краям жидкости.

### Определение содержания воды в жире.

Для того, чтобы качественно обнаружить воду, которая нередко содержится в твердых жирах, около 3 — 5 г жира вносят в пробирку и, держа ее в наклонном положении, подогревают жир, стараясь, чтобы верхняя часть пробирки оставалась холодной. В случае присутствия воды она осаждается в виде тончайшей росы на холодных стенках пробирки.

Для количественного определения воды отвешивают около 5 г жира в небольшую стеклянную чашку или стаканчик, который был предварительно тарирован вместе с стеклянной палочкой, и сушат в шкафу при 100 — 110°, время от времени помешивая палочкой до постоянного веса. Можно чашку с жиром просто подогревать, поставив ее на азбестовую сетку и непрерывно размешивая жир палочкой до прекращения вспенивания. Этот простой способ, дающий в большинстве случаев результаты достаточно точные для чисто практических целей, однако, не допустим, когда желают получить совершенно точные результаты, особенно при исследовании жиров, содержащих глицериды ненасыщенных жирных кислот. Последние при нагревании поглощают кислород воздуха, благодаря чему получается увеличение в весе.

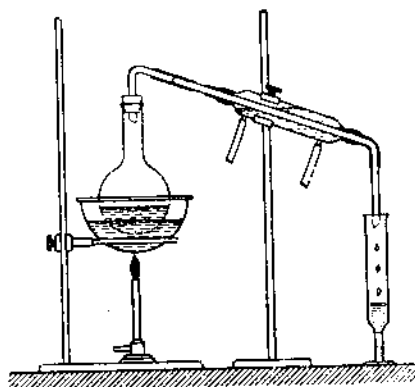


Рис. 6.

Чтобы избежать ошибки, происходящей вследствие окисления, можно сушить жир в токе индифферентного газа, например, углекислоты. С этой целью применяют широкогорлый стаканчик, изображенный на рис. 5, стеклянная шлифованная крышка которого снабжена двумя трубками для входа и выхода газа, закрывающимися стеклянными пробками.

Наиболее удобным и во всех случаях применимым является следующий метод определения воды, предложенный Маркуссоном. Навеска исследуемого жира от 20 до 100 г, в зависимости от содер-

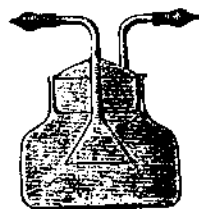


Рис. 5.

жания воды, помещается в колбу (рис. б), туда же вливают 100 куб. см толуола или ксилола, предварительно насыщенного водой (взбалтыванием), бросают несколько кусочков пемзы (для устранения толчков), соединяют колбу с небольшим холодильником, помещают в масляную баню и перегоняют до тех пор, пока дистиллят не будет стекать из холодильника совершенно прозрачным, обыкновенно отгоняют 80—

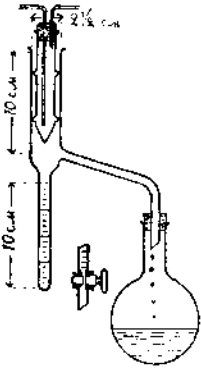


Рис. 6 а.

90 куб. см. Приемником служит градуированный цилиндр, нижняя часть которого сильно сужена и служит для отсчета объема собирающейся здесь воды. Перед отсчетом споласкивают ксилолом внутреннюю трубку холодильника и стеклянной палочкой сбивают вниз капли воды. В случае надобности, для лучшего и более быстрого разделения воды и ксилола, приемник ставят не надолго в теплую воду и затем опять охлаждают до комнатной температуры и тогда отсчитывают объем воды.

Значительные удобства для работы по методу Маркуссона представляет изображенный на рис. 6 а простой прибор, предложенный Норманном. Пары растворителя из колбы поднимаются по наклонной трубке к холодильнику и оседают на его стенках; капли жидкости падают в узкую измерительную трубку, при чем вода собирается в нижней части ее, а избыток растворителя перетекает обратно в колбу. Прибор не требует наблюдения и работает автоматически. Можно в качестве растворителя употреблять бензол, а для нагрева — водяную баню. Удобно также снабдить измерительную трубку в нижней части краном.

### Определение в жире посторонних загрязняющих примесей.

В продажных жирах обыкновенно содержится более или менее значительное количество механических примесей: в жидких маслах, добываемых прессованием, — волокна ткани, обрывки клеток, муть от растительных слизей; в твердых жирах, кроме того, нередко встречаются отяжеляющие, фальсифицирующие примеси, каковы: песок, глина, мел, крахмал и т. п.

Для определения содержания этих посторонних твердых органических и минеральных веществ, 10—20 г жира отвешивают в небольшую колбочку и растворяют в этиловом эфире. Полученный раствор фильтруют через фильтр, который предварительно сушат в стаканчике, снабженном притертой стеклянной крышкой и взвешивают вместе со стаканчиком. После процеживания фильтр на воронке промывают

тем же растворителем до тех пор, пока капля стекающей жидкости, принятая на бумагу, не будет по испарении оставлять на ней пятна. Затем фильтр переносят в тот же стаканчик, сушат в шкафу при  $100^{\circ}$  до постоянного веса и взвешивают вместе со стаканчиком. Разность в весе фильтра дает вес собравшихся на нем веществ.

Если фильтр с осадком сжечь в платиновом тигле, то вес золы (за вычетом золы фильтра) будет соответствовать содержанию минеральных примесей, природа которых определяется обычными методами анализа.

Эфирный раствор жира употребляется далее для определения в исследуемом жире необмыливаемых веществ (см. ниже).

### Подготовка жира для дальнейшего анализа.

Для определения физических и химических констант берут пробу жира уже освобожденную от случайных механических примесей и от воды, поэтому анализируемый жир предварительно фильтруют и высушивают.

#### Фильтрация.

Так как жиры при обыкновенной комнатной температуре представляют собою или густые малоподвижные жидкости или даже твердые тела, то процеживание их через фильтровальную бумагу может быть осуществлено только при нагревании, когда они приобретают более жидкую консистенцию. Чаще всего для фильтрования жиров употребляют воронку Плантамура (рис. 7), представляющую собою медный конус с двойными стенками, между которыми налита вода. Внутри конуса вставляют обыкновенную стеклянную воронку с бумажным фильтром. Горелкой нагревают или непосредственно наружную медную стенку воронки, или цилиндрический боковой отросток, также заполненный водой.



Рис. 7.

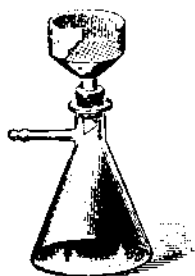


Рис. 8.

Иногда пользуются обыкновенной стеклянной воронкой, причем фильтрацию производят в сушильном шкафу, температуру которого поддерживают на высоте  $90 - 100^{\circ}$  Ц.

Фильтрация расплавленного подогретого жира ускоряется в очень значительной степени, если вести ее под разряжением, для чего лучше всего употреблять фарфоровую воронку Бухнера, в которой плоский (не сложенный) бумажный или полотняный фильтр накладывается на дырчатое

дно цилиндрической части воронки. Затем трубка воронки вставляется на пробке в горло толстостенной колбы, боковая трубка которой соединяется с насосом (рис. 8).

### Высушивание.

Неизменяющиеся на воздухе жиры, содержащие триглицериды рициноловой, олеиновой, стеариновой и пальмитиновой кислот, также, как и эти кислоты в свободном состоянии, высушиваются непосредственным нагреванием до  $100-110^{\circ}$  Ц. в сушильном шкафу до постоянного веса, причем последние следы воды удаляются весьма медленно, и окончательное высушивание жира контролируется повторным взвешиванием.

Высушивание жиров, изменяющихся на воздухе, например, высыхающих масел и выделенных из них свободных кислот, производится нагреванием их на водяной бане во взвешенной эрленмейеровской колбе, в которую пропускается медленный ток высушенной углекислоты или водорода. Нагревание продолжается тоже до постоянного веса.



Рис. 9.

Отвешивание пробы для анализа. Для отвешивания жидких и особенно окисляющихся масел можно с удобством пользоваться изображенной на рис. 9 склянкой, в которую на шлифе входит пипетка с небольшим резиновым баллончиком, нажимая и отпуская который засасывают в пипетку масло. Взвешивают весь приборчик, вынимают пипетку, нажатием шара выдавливают нужное для определения количество масла в колбу или другой сосуд, опять вставляют пипетку в склянку и вновь взвешивают ее.

Если для отвешивания пользуются обыкновенным небольшим стаканчиком в  $10-20$  куб. см с носиком, то, налив масла, опускают в него оплавленную стеклянную палочку и ставят на часовое стекло; затем уже помещают все вместе на чашку весов и взвешивают. Отливают масло по палочке, но тем не менее почти всегда по наружной стенке стакана стекает капля масла; попадая на чашку весов, эта капля могла бы служить причиной ошибок при дальнейших взвешиваниях и портить весы, поэтому и необходимо подставить часовое стекло.

### Выделение для анализа нерастворимых в воде жирных кислот.

Очень часто при исследовании жиров приходится для полной характеристики жира определять также некоторые константы выделенных из него жирных кислот; последние получают следующим образом: достаточное количество жира, например  $100$  г, отвешивают грубо

на технических весах, помещают в фарфоровую чашку, прибавляют 80 куб. см водного раствора едкого кали уд. веса 1,4 и 80 куб. см спирта, затем нагревают на кипящей водяной бане до полного растворения жира.

Чтобы убедиться в полноте обмыливания, прибавляют к спиртовому раствору мыла каплю воды, при этом не должно замечаться появления мути. Тогда приливают 1½ литра воды и кипятят  $\frac{3}{4}$  часа на голом огне до полного удаления спирта, после чего при кипячении же разлагают полученное мыло разбавленной серной кислотой и продолжают кипятить до тех пор, пока выделившиеся на поверхность жирные кислоты не сделаются совершенно прозрачными и в жидкости не будет более заметно беловатой мути; после этого жидкости дают спокойно охладиться.

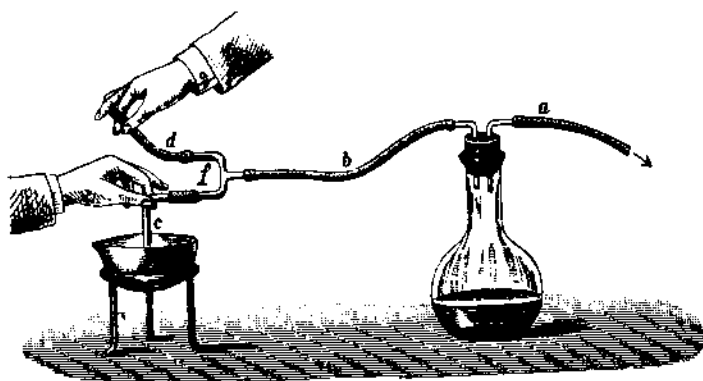


Рис. 10.

Если обмыленный жир содержал много твердых кислот, то собравшийся на поверхности слой застывает в твердую плитку. При этом стеклянной палочкой в плитке делают два отверстия, сливают кислотную жидкость, наливают свежей воды и вновь расплавляют кислоты при помешивании. Обыкновенно промывку достаточно повторить два раза; во всяком случае, тщательность промывки контролируется раствором хлористого бария, который с промывными водами не должен давать ни осадка, ни мути.

Если же кислоты жидки и не застывают при охлаждении, то отделение маслянистого слоя от воды делается или помощью сифона, или же разложенное мыло после кипячения сливается для промывки в соответствующих размеров делительную воронку, где кислоты и отстаиваются, и в которой производится промывка их водой до исчезновения кислой реакции.

Значительно скорее и удобнее производится промывка расплавленных или жидких кислот помощью следующего прибора (рис. 10).

работающего от водяного насоса. Он состоит из толстостенной двухлитровой колбы *A*, соединенной помощью трубки *a* с насосом. Другой трубкой *b* эта колба соединяется с стеклянной вилкообразной трубкой *f*, один конец которой помощью короткой резиновой трубки соединяется с загнутой под прямым углом трубкой *c*, а на другой надета резиновая трубка *d*, отверстие которой во время работы насоса закрывают пальцем или зажимом Мора. В чашке *L*, после кипячения с серной кислотой, на поверхности собираются жирные кислоты. После отстаивания опускают в жидкость до дна трубку *c* и приводят в действие насос, закрыв пальцем или зажимом трубку *d*. Как только вся вода из чашки перейдет в колбу и по трубке *c* начнут подниматься кислоты, открывают резиновую трубку *d*, вследствие чего действие насоса моментально прекращается.

Если обрабатываемая навеска невелика, не больше 10 грамм, то промывку жирных кислот можно вести непосредственно на фильтре, при чем последний делается из возможно плотной бумаги, так как через обыкновенную тонкую бумагу жир легко проходит. Фильтрацию полезно вести при нагревании в воронке Плантамура и при этом необходимо принять предосторожность, чтобы фильтр все время, пока длится процеживание, был бы всегда наполовину наполнен горячей водой и уровень воды в нем значительно не понижался бы. Промывку ведут горячей водой и продолжают ее до исчезновения кислой реакции промывных вод.

Если жир не содержал намеренно прибавленных необмыливаемых веществ, то можно нижеописанным способом убедиться в том, что обмыливание было произведено полно, и в жирных кислотах не содержится нейтрального жира, что особенно важно знать, если предполагается определять температуру застывания жирных кислот.

Около 2 г жирных кислот растворяют в 15 куб. см горячего спирта и прибавляют 15 куб. см аммиака. При сколько-нибудь значительном содержании нейтрального жира получается муть. Если же раствор аммиачного мыла остается прозрачным, то для обнаруживания следов глицерида к полученному раствору осторожно прибавляют холодный метиловый спирт, и если мыло содержит хотя бы только следы неизмененного жира, то в месте соприкосновения этих двух жидкостей замечается кольцо.

В случае, если представляется нужным полное исследование жирных кислот, содержащихся в жире, то приходится извлекать также и растворимые в воде кислоты, которые, впрочем, входят в состав жиров лишь в незначительных количествах и при описанной обработке остаются в кислой воде после разложения мыла кислотой, а также и в промывных водах. Все эти воды смещивают вместе и извлекают

из них жирные кислоты взбалтыванием с этиловым или нефтяным эфиром (всего лучше брать смесь этих эфиров). Эфирный слой отделяется затем с помощью делительной воронки, растворитель отгоняют на водяной бане, а кислоты присоединяют к ранее выделенным нерастворимым или исследуют отдельно.

Описанным способом обыкновенно выделяют кислоты из твердых жиров и невысыхающих масел, но при переработке высыхающих масел, особенно при точных исследованиях, необходимо вести разложение масла в отсутствие кислорода воздуха, чтобы избежать присоединения последнего к ненасыщенным кислотам.

Грин и Шенфельд рекомендуют следующий метод работы: в круглодонную колбу 1—3 литра емкостью (рис. 10а) вливают, напр., 250 г масла и 150—250 куб. см спирта и по трубке *h* пропускают струю водорода (или светильного газа, водяного газа, азота), который предварительно проходит через воду в промывалке *a* и через слой ртути в промывалке *b*. Через  $\frac{1}{4}$  часа, когда воздух из прибора вытеснен, вливают через холодильник раствор 100 г едкого кали в 125 куб. см воды, закрывают зажим *c* и нагревают колбу на паровой бане, не прекращая тока водорода, который выходит через обратно поставленный холодильник.

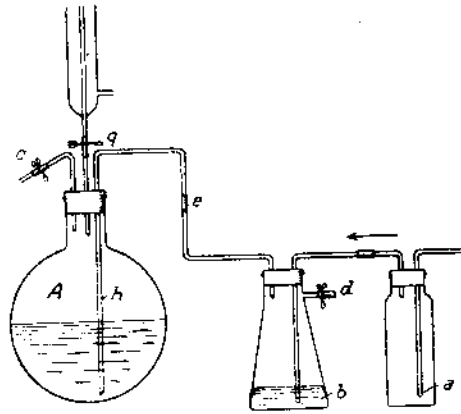


Рис. 10а.

По прошествии 20 минут закрывают пар и охлаждают колбу, обливая ее водой. Когда реакция ослабевает, снова продолжают нагрев, в общем около 2 часов. Затем закрывают зажим *q*, открывают *c* и, присоединив к последнему холодильник, отгоняют спирт. Охладив несколько мыльный раствор и открыв зажим *q*, вливают через холодильник небольшой избыток 10%-ой серной кислоты и для энергичного перемешивания, кроме тока водорода, пускают еще через трубку *d* струю водяного пара. Ртуть в стеклянку *b* наливается с той целью, чтобы водород шел всегда под значительным давлением и не останавливался бы давлением пара. Когда жирные кислоты соберутся в виде прозрачного масляного слоя поверх водяной жидкости, закрывают зажим *d*, приводящий пар, разъединяют каучуковое соединение



*e* и по трубке *h* вытесняют из колбы водный слой слабым давлением водяного пара, вводимого через трубку *c*. Потом снова соединяют весь прибор по прежнему, пускают водород, вливают через холодильник прокипяченную горячую воду и перемешивают ее с жирными кислотами сильной струей пара. После отстаивания сливают воду также, как и в первый раз, и продолжают такую промывку до тех пор, пока спускаемая вода не будет нейтральна. Жирные кислоты высушиваются нагреванием в струе водорода. Небольшие количества растворимых в воде и летучих кислот могут быть извлечены эфиром из кислых промывных вод и из конденсата продуваемого водяного пара.

Воски, а также и некоторые жиры (напр., японский воск) не вполне обмыливаются водно-спиртовым и даже чисто-спиртовым раствором щелочи при обыкновенных условиях. В таких случаях ведут обмыливание большим избытком (12-кратным) нормального спиртового раствора едкого кали в течение  $\frac{1}{2}$  часа на водяной бане в колбе, которую закрывают плотной пробкой с отводной изогнутой трубкой, а конец последней погружают на 5 см в ртуть и таким образом ведут обмыливание под давлением. Того же результата можно достичь повышением температуры. С этой целью к спиртовому раствору щелочи прибавляют толуол или ксилол и обмыливание ведут при нагревании на песчаной бане до кипения растворителя. Можно просто растворять щелочь не в этиловом спирте, а в амиловом, кипящем между 130—140°; по окончании обмыливания растворитель приходится отгонять с помощью перегретого до 130° водяного пара. Генрике указывает, что трудно-обмыливаемые воски разлагаются полностью при обработке нормальным спиртовым едким кали в присутствии нефтяного эфира даже при комнатной температуре, однако, для протекания реакции требуется долгое время, до 24 часов.

## А. Исследование физических свойств жиров.

### Определение удельного веса.

В настоящее время принято определять вес жиров при 15° Ц., относя его к весу воды при 4° Ц. Однако, для технических целей можно выражать уд. вес жира, как отношение его веса при 15° к весу воды при той же температуре; получающаяся при этом погрешность весьма не велика, кроме того, нетрудно в случае надобности исправить эту ошибку, если определенный экспериментально при 15° или при другой температуре вес объема воды пересчитать на вес ее при 4°, пользуясь следующей таблицей:

Плотность воды при различных температурах.

Градусы Цельсия	Плотность	Градусы Цельсия	Плотность
0	0,99987	17	0,99880
4	1,00000	18	862
10	0,99973	19	843
11	963	20	823
12	953	21	802
13	940	22	780
14	927	23	757
15	913	24	732
16	897	25	707

Если уд. вес жира был определен не при нормальной температуре, 15° Ц, то для пересчета его на такую необходимо сделать поправку, руководствуясь коэффициентом расширения жира, который колеблется в пределах 0,000654—0,000770 (для воска — 0,000838).

Так что для приблизительных расчетов можно принять в среднем изменение уд. веса на каждый 1° температуры =  $\pm 0,0007$ . Более точные цифры приведены в следующей таблице.

Таблица поправок уд. веса жиров и восков на температуру.

Название жира	Поправка на каждый 1° температ.	Название жира	Поправка на каждый 1° температ.
Арахидное масло (земляных орехов) . . . . .	0,000675	Льняное масло . . . . .	0,000690
Воск пчелиный . . . . .	838	Маковое „ . . . . .	744
„ японский . . . . .	734	Оливковое „ . . . . .	729
Какао масло . . . . .	772	Пальмовое „ . . . . .	727
Касторовое масло . . . . .	690	Подсолнечное масло . . . . .	746
Китовый жир . . . . .	745	Свиное сало . . . . .	703
Кокосовое масло . . . . .	686	Спермацет . . . . .	815
Коровье „ . . . . .	664	Сурепное масло . . . . .	675
Костяное „ . . . . .	671	Тюленья ворвань . . . . .	654
Кунжутное „ . . . . .	687	Хлопчатниковое масло . . . . .	677
		Ядропальмовое „ . . . . .	701

Для определения уд. веса берут жиры, из которых предварительно фильтрованием удалены посторонние случайные примеси.

Уд. вес жидких жиров, если имеется достаточный объем масла, и если испытуемое масло не слишком густо, можно определять с помощью ареометра. Масло наливается в достаточно широкий стеклянный цилиндр, который устанавливается на совершенно горизонтальной плоскости, лучше всего на доске, снабженной ватерпасом и тремя уравнивательными винтами. Ареометр медленно погружают в масло и производят отсчет через 10—15 мин., когда ареометр примет температуру масла, которую наблюдают по термометру, находящемуся на ареометре. При определении уд. веса темноокрашенных масел иногда нет возможности произвести отсчет, как следует, т.-е. по уровню масла в цилиндре, а приходится считать по верхнему мениску масла и к найденному уд. весу прибавить, в зависимости от размеров шкалы ареометра, 0,0010 или 0,0015. Необходимо, чтобы во время наблюдения ареометр свободно плавал в масле, а не приставал к стенке цилиндра.



Рис. 11.

В тех случаях, когда располагают малым количеством масла для испытания и не требуется большая точность, можно пользоваться ареометрами малого размера, длиной около 16 см, которые дают только 3 десятичных знака.

Пикнометр для определения уд. веса применяется при наличии небольшого количества масла, при испытании густых масел и при более точных определениях. Наиболее удобны пикнометры, емкостью в 10—15 куб. см, снабженные боковой трубкой и термометром, впаянным в пришлифованную пробку (рис. 11).

Взвешивают пикнометр пустым, вычитая вес наполняющего его воздуха (12 мг на 10 куб. см объема). Затем взвешивают пикнометр, наполненный до метки на боковой трубке прокипяченной дистиллированной водой при комнатной температуре, вычитают вес пустого пикнометра и полученный вес воды пересчитывают на температуру 4°, пользуясь вышеприведенной таблицей плотности воды. Вес воды в объеме пикнометра при 4° представляет собою, так называемое, водяное число пикнометра, его необходимо проверять приблизительно через каждые 3 месяца.

При определении удельного веса пикнометр, наполненный маслом так, чтобы последнее заполняло всю боковую трубку, ставят в обмотанный войлоком стакан, наполненный водой комнатной температуры или, еще лучше, во избежание пересчетов и поправок, нормальной температуры, т.-е. ровно 15° Ц., и, после того как масло примет эту

температуру, и термометр продержится на этой точке без изменения в течение 15 мин., удаляют из боковой трубки избыток масла при помощи фильтровальной бумаги, вынимают пикнометр из воды, тщательно вытирают полотенцем, если нужно, смоченным бензолом, взвешивают и вычитают вес пустого пикнометра. Деля вес масла на водяное число, получают искомый уд. вес.

В случае необходимости определить уд. вес малого количества масла, недостаточного для заполнения пикнометра, можно воспользоваться этим прибором таким образом: его наполняют водой до того места, где начинается отводная трубка, и в таком виде взвешивают, затем наливают масло, вставляют термометр так, чтобы вода не попала ни в горлышко, ни в боковую трубку, и снова взвешивают, доведя уровень масла в трубке до метки при постоянной температуре. Если из последнего веса вычтем первый, то получим вес масла, а вычитая первый вес из веса пикнометра, заполненного водой до метки, получим вес воды в объеме масла; приводя этот вес к температуре  $4^{\circ}$  и произведя соответствующее деление, получим уд. вес масла.

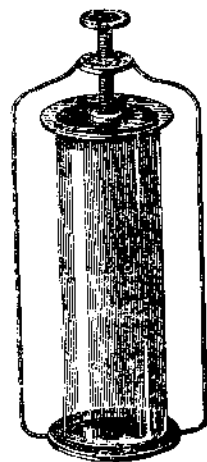


Рис. 12.

Применяют также пикнометр без термометра конической формы, хорошо пришлифованная стеклянная пробка которого снабжена капиллярным каналом. Эти пикнометры делают различного объема, от 5 до 25 куб. см, ими можно пользоваться только для определения уд. веса при комнатной температуре. Пикнометр, наполненный водой или маслом, ставят открытым в стакан с водой на 30 мин., измеряют точно температуру ванны и тогда закрывают пикнометр пробкой, следя, чтобы в нем не осталось пузырьков воздуха, затем вытирают пикнометр, чтобы обсушить его и удалить вытекший через капилляр избыток жидкости, и взвешивают.

Уд. вес полутвердых мазеобразных жиров удобно определяется при помощи пикнометра Гинтля (рис. 12). Он состоит из маленького цилиндрического, по возможности легкого, стеклянного сосуда с плоским дном, верхнее отверстие которого плотно закрывается хорошо пришлифованной стеклянной пластинкой. Сосуд помещается на дно латунной вызолоченной рамы, вверху которой ходит на резьбе винт, плотно прижимающий стеклянную пластинку к цилиндру. Сперва взвешивают последовательно сосуд пустой и наполненный водой определенной температуры, затем воду выливают, высушивают цилиндр и уже в совершенно сухой наливают столько расплавленного и процеженного жира, чтобы он помещался немного выше края. Затем дают

остыть до той температуры, при которой ведется определение и совершенно точно соответствующей температуре взвешенной воды, накрывают стеклянной пластинкой, надавливают ее винтом и удаляют выступивший на края избыток жира тряпкой, смоченной бензином.

*Уд. вес твердых жиров* может быть определен по следующему методу, предложенному Фрезениусом и Шульце: сало, воск или какой-либо другой твердый жир нагревают в фарфоровой чашке до температуры не достигающей  $100^{\circ}$  Ц., слегка нагревают также носик чашки, через который и сливают по каплям жир с высоты 2—3 сантиметра на слой в 2 сантиметра холодного 60—90% спирта, помещенного в сосуд с плоским дном, при чем заставляют каждую каплю жира лечь на новое место. Сало, масло, свиной жир и др. застывают при этом в совершенно правильные шарики. Затем помощью ложки их переносят еще совершенно влажными в жидкость, служащую для определения удельного веса и которая, смотря потому имеет ли испытуемое вещество меньший или больший, чем вода, удельный вес (последнее, конечно, очень редко), готовится смешением или воды со спиртом, или воды с глицерином. Сосудом для жидкости служит обыкновенно банка с притертой пробкой, высотой 6—7 сантиметров и диаметром 4 сантиметра. Затем к жидкости прибавляют понемногу или спирта, или воды, сильно разведенной спиртом, пока шарики не будут оставаться в жидкости во всяком положении, т.-е. при медленном



Рис. 13.

круговом движении жидкости не будут ни подниматься, ни опускаться. Достигнув этого, процеживают жидкость через стеклянную вату и определяют или ареометром, или пикнометром ее удельный вес, который в этом случае, конечно, совершенно точно соответствует удельному весу испытуемого жира.

М. А. Ракузиным<sup>1)</sup> был предложен следующий простой способ для определения уд. веса твердых жиров: в градуированный цилиндр, емкостью 7—15 куб. см, изображенный на рис. 13, сделанный из тонкого стекла (возможно легкий) и снабженный притертой пробкой, вливают из пипетки 5—10 куб. см спирта крепостью от 70 до 90% (в безводном спирту некоторые жиры немного растворимы). Отметив точно уровень жидкости, взвешивают прибор с жидкостью (вес пустого пикнометра не интересен). Испытуемый жир осторожно разрезается ножом на бумаге, и несколько кусков, не слишком мелких, осторожно опускается с кончика ножа в спирт. Когда уровень спирта повысится на 1,5—2 куб. см, его опять записывают и закрытый пробкой прибор вторично взвешивают. Таким образом, получают вес определенного

<sup>1)</sup> Журнал Русского Физико-Химическ. О-ва. 1905 г., 83 стр.

объема нерасплавленного жира, откуда легко получить и уд. вес его. Получающиеся таким образом цифры обладают достаточной для практических целей точностью.

*Уд. вес жиров при высоких температурах.* Так как определение уд. веса твердых жиров при  $15^{\circ}$  нередко связано с известными затруднениями и погрешностями, иногда определяют его для расплавленного жира при повышенной температуре, напр., при  $100^{\circ}$ .

Для этой цели употребляется всего удобнее Шпренгелевская трубка (рис. 14). Она представляет U-образную трубку, диаметром 11 миллиметров и емкостью 18 куб. см, с обоих концов вытянутую в узкие изогнутые под прямым углом трубочки *a* и *b*, из которых на более длинной *b* нанесено деление *m*. Масло или расплавленный жир втягивается в прибор помощью резиновой трубки, надетой на колено *a*. Затем прибор помещают в водяную баню с постоянной температурой. Если жир при этом больше не расширяется, то вводят в колено *a* свернутую пропускную бумагу, снимают весь избыток жира так, чтобы он стоял точно до черты *m*, очищают снаружи трубку и взвешивают.

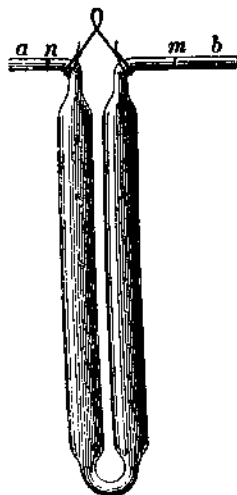


Рис. 14.

Затем повторяют ту же самую манипуляцию с водой.

Можно определять также уд. вес расплавленного жира с помощью небольших ареометров. Испытуемый жир наливается в широкие пробирки, укрепляемые при помощи резиновых колец в отверстиях крышки водяной бани с постоянным уровнем воды. Баня поддерживается на кипу, пар отводится через трубку в крышке.

Иногда для той же цели пользуются весами Мора-Вестфала с особо устроенным поплавком, термометр которого может показывать температуру до  $105^{\circ}\text{C}$ .

Жир помещают в пробирку в 2 см диаметром, нагревают до  $98 - 100^{\circ}$  и вводят в кипящую водяную баню, каковой служит, как видно на рис. 15, широкогорлая колба, закрытая пробкой, через отверстие в которой проходит пробирка с жиром, термометр и трубка для отвода пара.

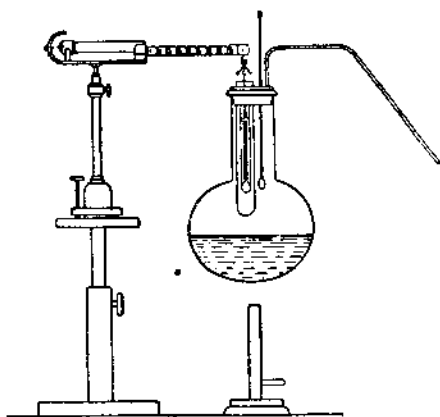


Рис. 15.

Когда пар достигнет постоянной температуры  $98-100^{\circ}$  и острие указателя весов делает одинаковые размахи вверх и вниз, отсчитывают уд. вес по употребленным для достижения равновесия навескам.

### Определение температуры плавления.

Температурой плавления называется та температура, при которой вещество из твердого или полужидкого состояния переходит в капельно-жидкое. Но нужно сказать, что у многих веществ, представляющих собою смесь нескольких химических индивидуумов, каковы, напр., жиры и воски, этот переход совершается постепенно, не сразу, в довольно широком интервале температуры, причем является вопрос, считать ли за температуру плавления ту, при которой жир становится жидким, текучим, или температуру конца плавления, когда жир делается совершенно прозрачным; иногда разница между этими двумя температурами достигает нескольких градусов.

Чтобы устранить возможность субъективного толкования, можно рекомендовать следующий способ определения температуры плавления. На пламени обыкновенной газовой горелки вытягивают несколько трубочек формы, показанной на *рис. 16*, оканчивающихся внизу открытым капилляром около 1 мм диаметром. Исследуемое вещество расплавляют во избежание перегрева и пригорания на водяной бане, затем набирают его в капиллярные концы трубок, для чего достаточно слегка на мгновение прикоснуться концом трубочки к поверхности расплавленного вещества: вследствие волосности жидкость поднимается по трубке. Следует набирать при этом как можно меньше жира. Заготовленные таким образом трубочки оставляют лежать 12—48 часов в прохладном месте, лучше всего на льду. Эта предосторожность безусловно необходима, так как жиры после плавления очень медленно принимают первоначальную, натуральную консистенцию. После того как жир был расплавлен, затем снова застыл, он оказывается еще долгое время как бы размягченным и плавится при ненормально низкой температуре. Для определения температуры плавления берут одну из заготовленных трубочек и при помощи колечка, отрезанного от каучуковой трубки, укрепляют ее на трубке термометра так, чтобы испытуемое вещество находилось на одной высоте с шариком термометра. Затем термометр укрепляют на штативе, погрузив концом в стакан с водой, наблюдая, чтобы при этом верхний конец трубочки с исследуемым веществом несколько выступал над уровнем воды (*рис. 16*). Под стаканом, стоящим на сетке, зажигают горелку, вода начинает медленно нагреваться, следят, чтобы температура повышалась не более, как на  $1^{\circ}$  в минуту. В тот момент, когда вода вытеснит расплавленный жир из капилляра в верхнюю часть трубки, отсчитывают

показание термометра. Для получения надежных результатов необходимо повторить опыт несколько раз и взять среднее из полученных величин.

Чтобы определить температуру и начала, и конца плавления, по Бензemannу поступают следующим образом: 2—3 капли жира вносят в трубку, которая, как видно на *рис. 17*, по середине своей длины несколько раздута, а затем вытянута в капилляр, конец которого заплавлен. Соответствующим образом наклоняя трубку и, если нужно, слегка подогревая ее, заставляют жир собраться на боковой стенке расширенной части трубки, перед входом в капилляр, как показано на *рис. 17, а*. Когда трубка с жиром охлаждена и выдержана, поступают точно так же, как описано выше. При этом отмечают температуру

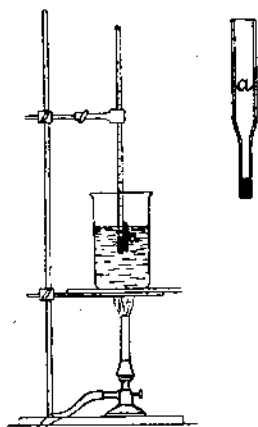


Рис. 16.

в тот момент, когда капелька жира начинает стекать вниз, — это и есть температура „начала плавления“. Стекшая мутная капля жира занимает положение *b* и при медленном дальнейшем подогреве, наконец, становится совершенно прозрачной, в этот момент наблюдают температуру „конца плавления“.

При определении температуры плавления некоторых жиров замечается неправильность, заключающаяся в том, что при некоторой температуре замечаются известная подвижность и прозрач-

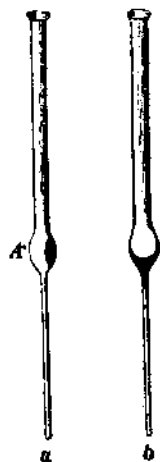


Рис. 17.

ность, которые при дальнейшем нагревании опять теряются, жир делается более густым и менее прозрачным, и для окончательного расплавления требуется дальнейшее нагревание, иногда даже на  $10^{\circ}$ . Такого рода неправильности, а также необходимость выдерживать капилляры с жиром в течение 1—2 суток, привели к тому, что для установления природы жира зачастую предпочитают вместо температуры плавления определять температуру застывания жира или, еще лучше, выделенных из него жирных кислот.

### Определение температуры застывания жиров и жирных кислот.

Большинство жиров при переходе из жидкого состояния в твердое обнаруживают весьма своеобразное свойство, а именно, они застывают в обыкновенных условиях при температуре низшей, чем температура их плавления. Если желают определить температуру застывания какого-



нибудь жира, то надо расплавить его при возможно низкой температуре так, чтобы в жидкой массе все еще плавали небольшие кусочки нерасплавленного жира и затем при постоянном перемешивании давать застывать.

Если при этом ежеминутно отсчитывать показания термометра, то окажется, что при застывании одних жиров температура вначале понижается до известного предела, затем некоторое время остается постоянной и потом опять понижается. В период постоянной температуры жир застывает, и это показание термометра и соответствует температуре застывания данного жира.

При охлаждении других жиров температура понижается до известного градуса, начинается застывание, затем опять поднимается на несколько градусов, остается некоторое время постоянной, и жир окончательно затвердевает. По затвердении температура опять падает. В этом случае тот максимум, до которого температура поднимается и на котором она держится некоторое время, и соответствует температуре застывания жира.

Наконец, третьи жиры застывают при непрерывно понижающейся температуре. В таком случае лучше всего изобразить графически ход температуры во времени. Если откладывать по оси абсцисс-температуру, а по оси ординат - время и полученные точки соединить между собою, то получим кривую, на которой обыкновенно замечается некоторый перегиб; температуру, соответствующую этому перегибу, и принимают за температуру застывания.

В виду того, что жир может содержать переменные количества свободных жирных кислот, температура застывания которых отлична от температуры застывания нейтральных триглицеридов, понятно, что и температура застывания жира представляется не вполне постоянной; поэтому обыкновенно предпочитают определять температуру застывания жирных кислот, которую принято называть „титром“ жира.

Различные методы определения температуры застывания в принципе одинаковы, они отличаются один от другого или формой употребляемого прибора, или способом перемешивания застывающего жира.

По Даликану жирные кислоты, выделенные из 50 г жира, тщательно промытые, высушенные и профильтрованные, в расплавленном состоянии наливают в пробирку в 16 см длины и 3,5 см диаметром, которую на пробке укрепляют в горлышке материальной банки в 13 см высотой и 10 см в диаметре. Жир должен заполнять приблизительно половину пробирки. Термометр с делениями на десятые доли градуса устанавливается в пробке, закрывающей пробирку таким образом, чтобы

ртутный резервуар термометра [3 см длиной и 6 мм в диаметре] находится в середине массы жира. Когда на дне пробирки появится несколько застывших частичек жира, размешивают жир термометром три раза справа налево и три раза в обратную сторону, не прикасаясь к стенкам пробирки. Вся масса жира становится непрозрачной, пронизанной кристаллами. Температура, которую отсчитывают через каждые 1-2 мин., сначала понижается, затем начинает быстро повышаться до некоторого максимума, держится на нем некоторое время и опять падает. Максимум температуры и представляет титр или точку застывания.

По способу Финкенера определение производится в круглодонной колбочке, к шейке которой пришлифован термометр. Наполненная до метки расплавленными жирными кислотами колбочка устанавливается на пробковой подкладке в особой формы деревянный ящичек, через отверстие в крышке которого проходит термометр. Совершенно не размешивая жира, наблюдают через каждые 2 мин. температуру.

Вольфбауер рекомендует пользоваться пробиркой в 3,5 см диаметром и 15 см высотой, которая укрепляется на пробке в горлышке материальной склянки. Жирные кислоты, выделенные из 120 г жира, тщательно высушенные, наливают в пробирку так, чтобы уровень жира не достигал приблизительно на 1,5 см верхнего края пробирки. Термометром с делениями в  $0,2^\circ$ , который на 4-5 см не достаёт до дна пробирки, размешивают жир до тех пор, пока он не сделается непрозрачным. Тогда прекращают размешивание и наблюдают температуру.

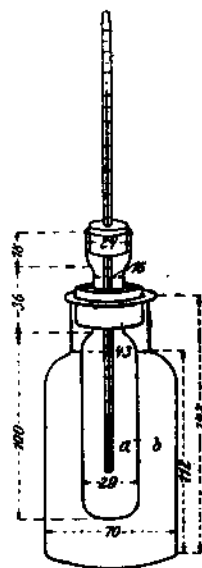


Рис. 18.

Жуков рекомендует вместо простой пробирки употреблять цилиндр, несколько суженный в верхней части, как видно на рис. 18. В этом цилиндре расплавляют исследуемое вещество и помещают его в склянку; указанных на рисунке размеров. Когда температура жира понизится до уровня приблизительно на  $5^\circ$  превышающего ожидаемую температуру застывания, прибор сильно и равномерно встряхивают до тех пор, пока содержимое его не сделается явственно мутным и непрозрачным. Тогда оставляют все в покое и наблюдают температуру.

Методы Жукова и Вольфбауера дают совершенно согласные между собою результаты, по Даликану и Финкенеру получаются более низкие цифры, разница достигает  $0,5^\circ$ .

### Определение коэффициента преломления света.

Известно, что луч света, идущий из среды одной плотности в среду другой плотности, напр., из воздуха в жидкость, претерпевает некоторое преломление, т.-е. идет дальше уже под некоторым углом к первоначальному направлению. Коэффициентом светопреломления, обозначаемым обыкновенно буквой  $n$ , называется отношение синуса угла падения  $\alpha$  к синусу угла преломления  $\beta$  (рис. 19):

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Величина этого отношения  $n$  не зависит от величины угла падения, т.-е. при изменении этого угла остается постоянной, но изменяется в зависимости от природы жидкости и составляет таким образом одно из характерных свойств вещества.

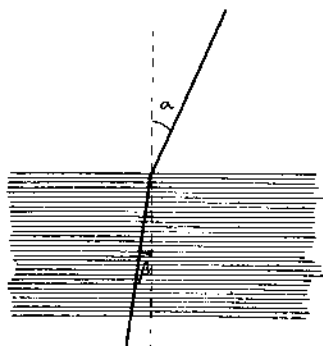


Рис. 19.

Кроме того, величина показателя преломления зависит от температуры, при которой производится наблюдение (точнее говоря, от плотности жидкости), и от длины световой волны. Чаще всего его определяют по отношению к спектральной линии  $D$  натриевого пламени и тогда обозначают буквами  $n_D$ .

Величина показателя преломления жиров зависит от строения жирных кислот, входящих в их состав, и оказывается тем выше, чем жир богаче непредельными кислотами

Так как определение коэффициента преломления может быть выполнено очень быстро, всего в несколько минут, а кроме того, для этого требуются очень небольшие количества вещества, то весьма удобно пользоваться этим коэффициентом наряду с другими константами для характеристики жиров.

Для определения показателя преломления существует несколько приборов; наиболее распространенными из них являются рефрактометр Аббе и масляный рефрактометр Цейсса.

Устройство обоих этих приборов основано на следующем принципе: если луч света из среды с большим преломлением попадает в среду с меньшим преломлением, то, изменяя угол падения, можно достичь такого положения, при котором луч света совсем не попадет во вторую среду, а претерпит полное отражение от ее поверхности. Таким образом, вместо измерения угла отклонения луча измеряют пре-

дельный угол полного отражения, что дает возможность брать для исследования всего 1—2 капли вещества.

Главной частью рефрактометра Цейсса (рис. 20) является двойная призма, составленная из двух флинтгласовых призм. Исследуемая жидкость вносится тонким слоем (около 0,05 мм толщины) между обеими призмами, причем толщина слоя жидкости регулируется автоматически при накладывании одной призмы на другую. Призмы соединены между собою шарниром. Откинув нижнюю призму и убедившись в чистоте призм (после каждого определения очищают тонкой полотняной тряпочкой, смоченной эфиром), на откинутую призму наносят несколько капель испытуемого масла и закрывают призму до защелкивания пружины. Затем при помощи зеркала направляют лучи света в систему призм и устанавливают окуляр зрительной трубки так, чтобы натянутые внутри трубки в виде креста нити были видны вполне отчетливо. Тогда с помощью алидады, снабженной нониусом, поворачивают систему призм до тех пор, пока граница темной и освещенной части поля зрения не совпадет с точкой пересечения нитей. Так как дневной свет заключает в себе волны различной длины, преломляющиеся под различными углами, то эта граница представляется в виде разноцветной полосы; для уничтожения этого явления в приборе устроен специальный компенсатор. Вращая укрепленный на трубке винт, перемещают призмы компенсатора до тех пор, пока вместо цветной полосы не установится резкая граница между освещенной и темной частями поля зрения. Когда при повороте призм эта граница совпадет с точкой пересечения нитей, отсчитывают с помощью лупы показатель преломления  $n_D$  по кругу с делениями с левой стороны прибора и по нониусу алидады, связанной с призмами; точность отсчета до 0,0002. Повернув барабан прибора на 180°, повторяют установку и отсчет и берут среднее арифметическое из двух отсчетов.

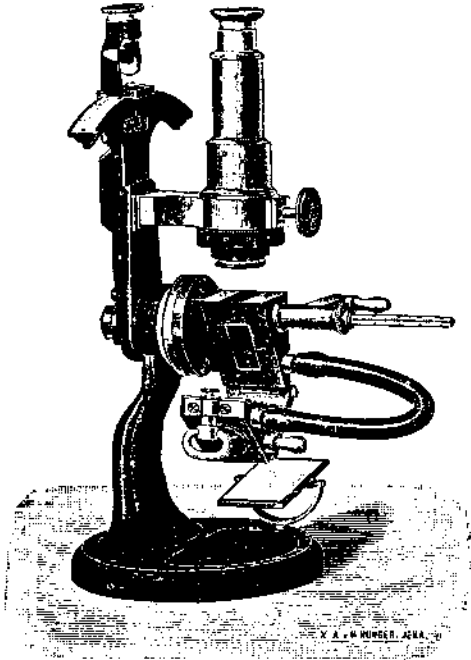


Рис. 20.

Прибор снабжен приспособлением для обогривания призм теплой водой. Поправка на температуру для жиров в среднем равна — 0,0004,

т.-е. на каждый  $1^\circ$  повышения температуры величину  $n_D$  нужно уменьшать на 0,0004.

Для поддержания постоянной температуры в токе воды, обогревающей призмы рефрактометра, применяется особая установка, состоящая из двух резервуаров с постоянным уровнем воды и нагревательного прибора в виде медной спирали, обогреваемой газовой горелкой. Если установить краном надлежащую скорость воды, то при равномерном давлении обогревающего газа температура воды держится постоянной в пределах  $0,1 - 0,2^\circ$ ; в случае необходимости ставят терморегулятор, который регулирует приток газа.

Рефрактометр необходимо время от времени проверять при помощи приложенной к прибору стеклянной пластинки, для которой  $n_D = 1,5170$ , или с помощью  $\alpha$ -монобромнафталина ( $n_D = 1,6582$ ).

Рефрактометр Аббе дает возможность определять показатель преломления в границах  $1,30 - 1,70$ .

Масляный рефрактометр (Butterrefraktometer) Цейсса в устройстве призм подобен предыдущему, но верхняя призма наглухо соединена с зрительной трубкой. Здесь определяют положение границы между светлой и темной частями поля зрения по эмпирической окулярной шкале, помещенной в зрительной трубе и снабженной эмпирическими делениями от 0 до 100.

Если эта граница не совпадает с каким-либо делением шкалы, то вращением микрометрического винта, расположенного сбоку трубы, достигают совпадения, тогда целые деления отсчитывают непосредственно по шкале, а десятые доли по делениям барабана микрометрического винта. Призмы этого рефрактометра также снабжены приспособлением для обогрева.

Для того, чтобы по эмпирическим показаниям прибора получить коэффициент преломления  $n_D$ , производят перерасчет по приложенной к прибору таблице, которую приводим здесь в сокращенном виде.

Деления шкалы	$n_D$	$\Delta n$	Деления шкалы	$n_D$	$\Delta n$	Деления шкалы	$n_D$	$\Delta n$
0	1,4220	8,0	35	1,4488	7,2	70	1,4723	6,2
5	1,4260	8,0	40	1,4525	7,0	75	1,4754	5,8
10	1,4300	7,8	45	1,4559	6,8	80	1,4783	5,8
15	1,4339	7,6	50	1,4593	6,6	85	1,4812	5,6
20	1,4377	7,6	55	1,4626	6,6	90	1,4840	5,6
25	1,4415	7,4	60	1,4659	6,4	95	1,4868	5,4
30	1,4452	7,2	65	1,4691	6,4	100	1,4895	

В первой графе этой таблицы приведены эмпирические деления шкалы масляного рефрактометра, во второй—соответствующие значения коэффициента преломления, а в третьей под знаком  $\Delta n$  — изменения показателя преломления в единицах четвертого десятичного знака на одно деление шкалы прибора.

Этот рефрактометр очень удобен, не дорог, он предназначен специально для исследования коровьего масла и имеет очень ограниченный предел измерений, как видно из приведенной таблицы, однако, коэффициенты преломления как твердых, так и жидких жиров, за единичными исключениями (напр.,  $n_D$  древесного или тунгового масла при  $20^\circ = 1,520$ ), лежат в этих границах.

Для особенно точных работ пользуются сравнительно дорогим рефрактометром Пульфриха, в котором наблюдения производятся при свете натрия или Гейслеровской трубки.

### Определение способности вращать плоскость поляризации.

Большинство употребительных жиров и жирных масел оказывают очень незначительное действие на поляризованный луч света, поэтому для исследования жиров определение поляризации мало применимо. Некоторые масла, как, например, касторовое, вращают плоскость поляризации вправо ( $+6,4^\circ$ ), другие, как миндальное или льняное, влево ( $-0,3^\circ$ ). Вообще, вследствие незначительности отклонения, этот метод не может служить надежным средством ни для отождествления масел, ни для обнаружения в них примесей других жиров.

Поляриметр дает, однако, возможность обнаруживать в жирах примесь активных в этом отношении углеводов, в особенности продуктов перегонки канифоли.

Для определения оптической активности масел можно пользоваться полутеневым поляриметром Шмидта и Генша или Лорана, при чем испытывают совершенно прозрачные, обесцвеченные животным углем и фильтрованные жиры в трубке в 200 мм длиной.

Оптическая активность некоторых жиров в градусах сахариметра.

Льняное масло . . . . .	— 0,3°
Ореховое „ . . . . .	— 0,3°
Арахидное „ . . . . .	— 0,4°
Сурепное „ . . . . .	— 1,6° до — 2,1°
Миндальное „ . . . . .	— 0,7°
Оливковое „ . . . . .	+ 0,6°
Кунжутное „ . . . . .	+ 3,1° до + 9,0°
Касторовое „ . . . . .	+ 6,4°
Тресковый жир . . . . .	— 0,2° до — 3,6°

Способность жиров вращать плоскость поляризации, возможно, зависит от присутствия в них небольших количеств необмыливаемых веществ, обладающих сильно выраженной оптической активностью, например:

Холестерин . . . . .	— 34,3° до — 35,8°
Изо-холестерин . . . . .	+ 59,1°
Фитостерин . . . . .	— 34,2°
Брассикастерин . . . . .	— 64,2°
Сезамин . . . . .	+ 68,4°

### Спектроскопическое исследование жиров.

Простым глазом трудно найти характерные отличия в слабо-желтоватом, зеленом или белом цвете различных жиров и масел. Анализируя же эти окрашивания с помощью спектроскопа, получают часто очень характерные спектры, зависящие правда не от жиров собственно, но от находящихся в них в незначительном количестве пигментов. Эти отличия настолько резки, что могут служить для анализа масел, и Миллер предложил обнаруживать спектроскопически примесь растительных масел к животным жирам.

Думер разделяет все жирные масла на 4 класса по спектру их поглощения:

1. Масла, дающие спектр хлорофилла, как, например, оливковое, конопляное, ореховое. Спектр, даваемый ореховым маслом, сравнительно мало интенсивен, однако, синие и фиолетовые полосы видны отчетливо.

2. Масла, не дающие характерного спектра, например, касторовое, миндальное.

3. Масла, поглощающие все химически деятельные лучи. При исследовании их наблюдается, что теплая часть спектра (красный, оранжевый, желтый и половина зеленого) остается неизменной; другая же половина спектра кажется поглощенной, так что спектр представляется оборванным на зеленой части и не видно ни синей, ни индиговой, ни фиолетовой его части. Сюда относятся рапсовое, сурепное, льняное и горчичное масла.

4. Масла и жиры, спектры которых представляют модификацию предыдущих. Сюда относятся кунжутное, маковое, хлопчатниковое и арахидное масла.

### Определение удельной плотности.

Удельной плотностью, или вязкостью, масла называется число, показывающее, во сколько раз исследуемое масло гуще воды. Это число для каждого жира представляется величиной довольно постоянной, почему и может быть отнесено к числу признаков, характеризующих

природу масла. Однако, за исключением касторового масла, большинство жиров обладает вязкостью, колеблющейся в сравнительно узких пределах. В технике определение уд. плотности имеет важное значение при испытании жиров, употребляемых в качестве смазочных материалов.

Вязкость определяют по скорости истечения определенного объема жидкости через небольшое, определенного диаметра, отверстие. Для определения пользуются чаще других вискозиметром Энглера (рис. 21), который состоит из сосуда *f* с крышкой *c*. В центре дна этого сосуда сделано отверстие, ведущее в трубочку определенных размеров и закрывающееся деревянной палочкой. Три штифта, расположенные на внутренних стенках сосуда, указывают уровень, до которого наливается испытуемое масло (240 куб. см), и в то же время служат для установки всего прибора в горизонтальной плоскости. Сосуд *f* укреплен внутри другого сосуда *g*, служащего баней, при помощи которой поддерживается постоянная температура испытуемого масла в течение всего опыта. Под отверстие вискозиметра ставят колбу с метками в 200 и 240 куб. см.

Прежде всего обыкновенно определяют скорость истечения дистиллированной воды при температуре 20°. Промыв прибор (особенно тщательно спускную трубочку) спиртом и эфиром, отмеривают колбочкой 240 куб. см воды, вливают ее в прибор, подставляют под него колбу, затем подливают в баню теплой или холодной воды для достижения нужной температуры, и когда последняя, показываемая двумя термометрами (во внутреннем и во внешнем сосудах), установится на 20°, то, поднимая деревянный штифт кверху, открывают отверстие вискозиметра и в тот же момент пускают в ход секундомер. Как только в измерительной колбе уровень жидкости дойдет до черты, отвечающей 200 куб. см, секундомер останавливают и отсчитывают время, потребовавшееся для вытекания 200 куб. см. При правильно построенном приборе время вытекания воды при 20° колеблется всегда между 51—53 секундами. Обыкновенно повторяют опыт 3 раза и берут среднее из всех наблюдений, которые должны отличаться друг от друга не более, как на 1/2 секунды.

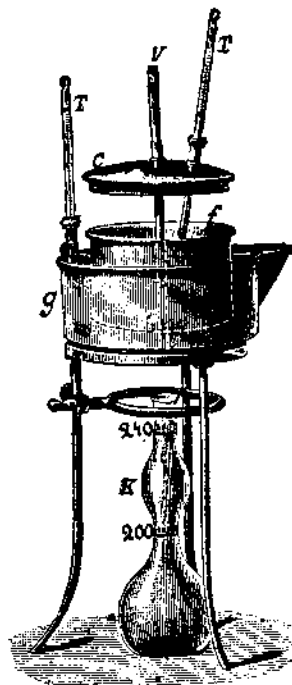


Рис. 21.



Снова промыв прибор спиртом и эфиром, вливают в него 240 куб. см масла. Только для сравнительно жидких масел определяют вязкость при 20°, по большей же части ведут определение при 50°. В таком случае масло вливается уже подогретым, в наружный сосуд наливают также теплую воду, а под прибором зажигают кольцевую горелку, пламя которой регулируют таким образом, чтобы достичь постоянной температуры в 50° как в наружном, так и во внутреннем сосудах вискозиметра. Когда температура установится, открывают сточное отверстие и определяют в секундах время истечения 200 куб. см. При исследовании очень густых масел производят определения при 100°, тогда в наружный сосуд вискозиметра наливают вместо воды высоко-кипящее тяжелое нефтяное масло (олеоафт).

Повторив определение скорости истечения масла трижды, берут среднее арифметическое и делят его на скорость истечения воды при 20°, причем всегда необходимо указывать температуру, при которой определялась вязкость масла, так как понятно, что при повышении температуры последняя сильно уменьшается. Полученное частное и выражает вязкость в градусах Энглера.

Уд. густота некоторых жиров в градусах Энглера.

	При 20° Ц.	При 50° Ц.
Арахидное масло . . . . .	11,5	—
Касторовое „ . . . . .	103,5	17,2
Кокосовое „ . . . . .	—	3,1
Коровье „ . . . . .	—	3,4
Льняное „ . . . . .	6,3	2,9
Оливковое „ . . . . .	13,3	4,0
Сурепное „ . . . . .	14,1 — 15,0	4,0 — 5,0
Сурепное дутое масло . . . . .	—	нередко выше 30

### Растворимость.

Все жиры легко растворимы в этиловом эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде, сернистом углероде и, за исключением касторового масла, также в нефтяном эфире, бензине. В абсолютном спирте большая часть жиров мало растворимы, исключение представляют касторовое и масло из косточек винограда. Так как свободные жирные кислоты легко растворимы в спирту, то с повышением содержания свободных кислот в жире увеличивается и его растворимость в этом растворителе. Пальмовое масло, часто вполне расщепленное на жирные кислоты и глицерин, хорошо растворимо в спирте. Значительной растворимостью в спирте обладают также коровье масло, кокосовое и дельфинья ворвань.

Жиры обладают весьма различной растворимостью в ледяной уксусной кислоте: касторовое масло уже на холоду растворяется вполне, а масла из семян семейства крестоцветных даже при кипячении неполне растворимы; остальные масла занимают среднее положение.

**Определение критических температур растворения.**

*Число Крисмера.*

В виду различной растворимости жиров в спирту и жирных кислот в уксусной кислоте, этими двумя растворителями иногда пользуются для установления природы жира. Жир растворяют при нагревании, затем дают охладиться и замечают ту температуру, когда раствор начинает мутнеть вследствие выпадения жира из раствора; эта температура и называется критической температурой растворения.

Крисмер <sup>1)</sup> предложил для характеристики жиров определять их критическую температуру растворения в 90% спирте (уд. веса 0,8195 при 15,5°). Так как многие жиры растворяются только при температурах, лежащих выше точки кипения растворителя, то определение производится в запаянных трубочках, диаметром 6-8 мм и длиной 9 см, причем берут 1-2 капли жира и двойной объем спирта. Трубку укрепляют при помощи резинового колечка на термометре и помещают в стакан с концентрированной серной кислотой, которую подогревают, по временам встряхивая, до растворения жира, а затем убирают горелку, дают стакану остывать и наблюдают, отмечая температуру, при которой раствор начинает мутнеть.

Числа Крисмера, т. е. критические температуры растворимости в спирте уд. в. 0,8195 (при 15,5°).

Касторовое масло . . . . .	0°	Оливковое масло . . . . .	123°
Кокосовое „ . . . . .	71 — 74°	Арахидное . . . . .	123°
Копытный жир, бычий . . . . .	95°	Свиное сало . . . . .	124°
„ „ бараний . . . . .	102°	Масло какао . . . . .	126°
Конопляное масло . . . . .	97°	Сурепное масло . . . . .	132,5°
Ореховое „ . . . . .	100,5°	Спермацет . . . . .	117°
Коровье „ . . . . .	99 — 101°	Воск пчелиный, беленый . . . . .	125—126°
Японский воск (раст.т.) . . . . .	100°	„ „ желтый . . . . .	129—131,5°
Смалец . . . . .	104°	Кариубский воск . . . . .	154,5°
Баранье сало . . . . .	116°	Парафин (темп. плав. 42/44°) . . . . .	144°
Хлопчатниковое масло . . . . .	115,5 — 116°	„ (темп. плав. 60,61°) . . . . .	159,2°
Миндальное масло . . . . .	119,5°	Озкерит . . . . .	167—180°
Кунжутное „ . . . . .	120 — 121°		

<sup>1)</sup> Crismer, Bull. Assoc. Belg. Chim. 145, 9 (1895); 10, 312 (1896); J. Soc. Chem. Ind. 15, 300 (1896); Cesaro, Bull. Acad. Royal Belg. 1907, s. 1004.

Для смесей жиров критическая температура растворения, оказывается, следует закону, выражаемому уравнением:

$$T_m = \frac{n \cdot T_a + (100 - n) T_b}{100},$$

где  $T_m$  — критическая температура смеси,

$T_a$  — " " компонента  $a$ ,

$T_b$  — " " " " "  $b$ ,

$n$  —  $\%$ -ное содержание в смеси компонента  $a$ ,

$100 - n$  " " " " "  $b$ .

Удобнее пользоваться для определения крит. темп. растворимости абсолютным спиртом (уд. вес 0,7967); тогда можно производить определение в открытой пробирке, причем берут 2 куб. см исследуемого жира, 2 куб. см абсолютного спирта и закрывают (неплотно) пробкой с термометром, доходящим до середины жидкости. При постоянном встряхивании нагревают до получения прозрачного раствора, затем дают медленно остывать и отмечают температуру помутнения раствора. При этом получают следующие числа:

Коровье масло . . . . .	51 — 64°
Сало " . . . . .	76 — 77°
Кокосовое масло . . . . .	30 — 32°

Шершевский <sup>1)</sup> указывает, что в 40 каплях 85 $\%$ -го спирта (уд. в. при 15° = 0,8481) касторовое масло, взятое в количестве 10 капель, обладает критической температурой растворения 66 — 67°, а все остальные масла значительно более высокой, так что таким простым способом можно обнаружить постороннюю примесь уже в количестве 2 $\%$ .

Для определения крит. температуры растворения жирных кислот предлагалось <sup>2)</sup> пользоваться уксусной кислотой (с содержанием 81,18 $\%$ ), причем в 2 вес. частях такой кислоты растворяют 1 вес. часть жирных кислот, а определение производят в открытых пробирках. Приводим несколько цифр, полученных по этому методу:

Ж. к. касторового масла . . . . .	13,5°	}	Ж. к. арахидного масла . . . . .	90°
" " кокосового " . . . . .	33°		" " оливкового " . . . . .	93°
" " ядропальмового масла . . . . .	49°		Технич. стеариновая кислота . . . . .	94°
" " льняного " . . . . .	72°		" олеиновая " . . . . .	98°
" " хлопчатникового " . . . . .	82,5°		Ж. к. сурепного масла . . . . .	107°
" " кунжутного " . . . . .	89°			

<sup>1)</sup> Cherscheffsky. Ann. chim. anal. appl. 23, 75 (1918); Z. f. angew. Chem. 31. R. 400 (1918).

<sup>2)</sup> Valenta, Dinglers Polyt. Journ. 252, 297 (1884); Chem. Zentralbl. 1921, IV, 665.

В последнее время предлагалось также в качестве растворителя для определения крит. температуры употреблять ледяную уксусную кислоту<sup>1)</sup>, а также смесь из 9 частей ледяной уксусной кислоты и 1 части масляной или пропионовой кислоты с 1—2% воды.

### Температура вспышки жиров.

Температурой вспышки называется та температура, при которой нагреваемое масло выделяет такое количество паров, что они загораются при поднесении пламени, дают вспышку.

Хотя растительные и животные жиры, употребляемые как осветительный и смазочный материал, и не содержат легко летучих продуктов и, следовательно, по сравнению с минеральными маслами, должны быть признаны совершенно безопасными, тем не менее все же при известном повышении температуры, большею частью выше 200° Ц, и они разлагаются с выделением легко летучих и образующих вспышку, а при дальнейшем нагревании и воспламеняющихся продуктов.

Проще всего определение температуры вспышки, с точностью до 2° Ц, производится следующим образом:

На кольце штатива помещается наполненная песком железная чашка 12 см диаметром и 4 см глубиной; в нее вставлен фарфоровый тигель 4 см высотой и 5,5 см диаметром, наполненный почти до краев (ниже края на 1 см) испытуемым маслом. На этом же штативе подвешивается опущенный в масло термометр. Песчаная баня нагревается, и когда температура поднимается достаточно высоко, подводят через каждые 2° к поверхности масла небольшое газовое пламя или зажженную лучинку. То же самое количество масла может служить только для одной пробы.

По определениям Кюнклера, температура вспышки большинства растительных и животных жиров лежит не ниже 200—250° Ц, как показывает следующая таблица.

М А С Л А	Уд. вес при 17,5° Ц	Температура вспышки
Сурьепное масло, сырое . .	0,920	265° Ц
„ „ очищенное	0,911	305° „
Оливковое масло . . . . .	0,914	205° „
Касторовое „ . . . . .	0,963	275° „
Льняное „ . . . . .	0,930	285° „
Говяжье сало . . . . .	0,951	265° „

<sup>1)</sup> Seifensiederztg. 46, 358, 379 (1919).

Очевидно, что определение температуры вспышки жиров обыкновенно не представляет интереса, однако, в некоторых случаях это определение может дать очень ценные указания. Так, Штебер <sup>1)</sup> предлагает этот метод для обнаружения фальсификации пчелиного воска. Им были анализированы 11 образцов воска из различных частей России, а также из Италии, Малой Азии и Абиссинии; оказалось, что температура вспышки беленого воска колеблется в пределах 245—258°; желтого небеленого — 240—252°, тогда как температуры вспышки применяемых для фальсификации примесей таковы:

Говяжье сало . . . . .	316°	Парафин . . . . .	190°
Карнаубский воск . . . . .	310°	Японский воск (растит.) . . . . .	185°
Церезин . . . . .	198°	Канифоль . . . . .	181°
Стеариновая кислота . . . . .	192°		

Уже 5% примеси церезина обнаруживаются этим способом, так как температура вспышки при этом понижается примерно на 10°.

Если нет возможности, основываясь на температуре вспышки, сделать окончательного заключения о фальсификации, то во всяком случае этот простой метод иногда может быстро указать на необходимость дальнейших более сложных изысканий.

## В. Химическое исследование жиров.

### Определение коэффициента кислотности.

Качественно присутствие свободных жирных кислот в жирах определяется всего проще прибавкою к ним розанилина; в присутствии следов свободной кислоты он растворяется, окрашивая жир в красноватый цвет, в нейтральном же жире он совершенно нерастворим. Сравнительно большое содержание кислот легко определяется даже лакмусовой бумажкой; для большей ясности реакции жир взбалтывается со спиртом, и так как жир в спирту нерастворим, а жирные кислоты легко растворимы, то лакмусовая бумажка отчетливо показывает присутствие в спиртовой вытяжке даже незначительных количеств свободных кислот.

Коэффициент кислотности выражает число миллиграмм едкого кали, нужное для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г исследуемого жира.

Для определения коэффициента кислотности отвешивают в коническую колбочку, емкостью 150—200 куб. см, 5—10 г исследуемого жира и растворяют его в смеси спирта и эфира (1 часть спирта

---

<sup>1)</sup> Сообщение из Лаборатории общей химии Екатеринославского Горного Института. *Chemiker Zeitung*, 1909 г., 1275 стр.

и 4 части эфира). Эту смесь готовят отдельно в стакане, прибавляют несколько капель спиртового раствора фенолфталеина и затем осторожно по 1 капле приливают спиртовой раствор едкого кали до появления слабо-розовой окраски. Это необходимо сделать, так как эфир почти всегда обладает слабо-кислой реакцией, а при определении кислоты необходимо исследуемый жир растворить в совершенно нейтральном растворителе, чтобы получить точные результаты.

Полученный прозрачный раствор жира титруют  $\frac{1}{10}$ -норм. спиртовым раствором едкого кали до появления розовой окраски. Конец реакции легко видеть; но нужно иметь в виду, что после того, как свободные кислоты уже нейтрализованы щелочью, избыток последней может реагировать (уже медленно) дальше, обмыливая жир, поэтому раз появившаяся окраска фенолфталеина потом с течением времени может исчезнуть, но с этим не нужно считаться, так как нас интересует только то количество щелочи, которое идет на нейтрализацию свободных кислот, происходящую очень быстро. Для того, чтобы избежать обмыливания, следует титровать быстро при постоянном встряхивании колбочки и прекратить приток щелочи при первом же появлении розовой окраски.

Для вычисления коэффициента кислотности умножают титр раствора  $KOH$ , выраженный в миллиграммах, на число куб. см, пошедших для нейтрализации, и полученное число делят на навеску.

$\frac{1}{10}$ -норм. спиртовой раствор едкого кали готовится не посредственным растворением 7—8 г возможно чистого  $KOH$  в 1 литре 96% спирта. Хотя для получения  $\frac{1}{10}$ -норм. раствора нужно было бы взять только 5,6 г  $KOH$ , но необходимо иметь в виду, что в продажной едкой щелочи всегда содержится более или менее значительное количество углекислой щелочи и влаги, так что содержание  $KOH$  обычно колеблется около 75%. Для ускорения растворения необходимо стеклянку (со стеклянной притертой пробкой) часто встряхивать. Затем оставляют раствор в покое на несколько дней (5—7), чтобы дать возможность углекислому калию, оставшемуся нерастворившимся, хорошо осесть на дно стеклянки, тогда можно осторожно слить прозрачный раствор с осадка в стеклянку, снабженную сифоном.

Титр раствора устанавливают по щавелевой или бензойной кислоте. Так как раствор с течением времени слабеет, то необходимо через каждые 1—2 недели проверять титр по  $\frac{1}{10}$ -норм. раствору соляной кислоты, который сохраняется без изменения долгое время.

Коэффициент кислотности представляет величину довольно непостоянную даже для одного и того же масла, кислотность возрастает при хранении на воздухе, особенно в присутствии влаги, тепла и света. Так как с содержанием в масле свободных кислот связаны вкусовые

качества, то иногда коэффициент кислотности называют коэффициентом прогорклости. Масла, предназначенные для употребления в пищу, должны обладать сравнительно малым коэффициентом прогорклости.

Шэдлер дает следующую таблицу, указывающую % содержание свободных жирных кислот в некоторых жирах, пересчитанное на олеиновую кислоту.

Ж И Р Ы	% жирных кислот	
	Пищевой продукт	Технический продукт
Хлопчатниковое масло . . .	0,15 — 0,25	0,42 — 0,50
Кокосовое „ . . .	—	3,03 — 14,35
Конопляное „ . . .	—	0,64 — 4,82
Японский воск . . . . .	—	9,25
Рыбий жир . . . . .	0,24 — 1,00	—
Льняное масло . . . . .	0,40 — 1,10	0,41 — 4,19
Миндальное масло . . . . .	0,25 — 0,40	—
Маковое „ . . . . .	0,70 — 2,86	12,87 — 17,73
Оливковое „ . . . . .	1,66	3,87 — 17,65
Пальмовое „ . . . . .	—	20 — 50,8
Касторовое „ . . . . .	0,62 — 18,61	—
Сурепное „ . . . . .	0,53 — 1,82	0,52 — 6,26
Горчичное „ . . . . .	0,68 — 1,02	—
Кунжутное „ . . . . .	0,47 — 5,75	—
Ворвань . . . . .	—	3,00 — 2,25

### Определение коэффициента обмыливания.

Коэффициент обмыливания, или число Кетсторфера (по имени автора метода), выражает число миллиграммов едкого кали, нужное для полного обмыливания 1 г жира, т.-е. показывает, сколько нужно едкого кали, чтобы связать все жирные кислоты, содержащиеся в исследуемом жире. Другими словами, этим методом определяется, сколько нужно щелочи, чтобы не только нейтрализовать свободные жирные кислоты, но также и разложить нейтральные глицериды и связать входящие в их состав кислоты.

В коническую колбочку, 150—200 куб. см емкостью, отвешивают 1—2 г исследуемого жира, затем приливают из бюретки 30 куб. см 1/2-норм. спиртового раствора едкого кали, закрывают часовым стеклом или маленькой воронкой с коротким концом и нагревают на кипящей водяной бане не менее 1/2 часа, по временам взбалтывая. В случае

исследования трудно обмыливаемого жира лучше всего колбочку закрыть пробкой со вставленной в нее вертикальной трубкой, играющей роль обратно поставленного холодильника. Особенно это рекомендуется при исследовании воска, для полного обмыливания которого необходимо нагревать 2—3 часа, лучше всего прямо на сетке, уменьшив пламя горелки до минимума, чтобы поддерживать слабое кипение спиртовой жидкости.

По обмыливанию, смывают спиртом со стекла, покрывающего колбочку, осевшие на него брызги и оттитровывают избыточную, не соединившуюся с жирными кислотами щелочь  $\frac{1}{2}$ -норм. водным раствором соляной кислоты, прибавив в качестве индикатора несколько капель раствора фенолфталеина.

Для вычисления коэффициента обмыливания нужно сосчитать, сколько миллиграммов едкого кали было взято для обмыливания и вычесть отсюда то количество миллиграммов щелочи, которое было затем оттитровано соляной кислотой; разность укажет количество миллиграммов едкого кали, пошедшее на обмыливание взятой навески жира.

Если этот расход едкого кали, выраженный в миллиграммах, пересчитать на 1 г жира, то и получим коэффициент обмыливания.

Так как титр спиртового раствора едкого кали с течением времени понижается даже при самом тщательном хранении, то для получения надежных результатов следует при каждом новом определении проверять титр. Лучше всего определение титра производить в тех же условиях, в которых производится и обмыливание. Именно, параллельно с определением коэффициента обмыливания, в другую такую же коническую колбочку отмеривают также 30 куб. см едкого кали, нагревают  $\frac{1}{2}$  часа и потом титруют соляной кислотой. Титр соляной кислоты должен быть заранее точно установлен обычными приемами; он довольно постоянен. Если такая проверка была сделана, то расчет еще упрощается. Именно, нужно только взять число куб. см  $\frac{1}{2}$ -норм. соляной кислоты, пошедшее на титрование едкого кали, вычесть отсюда число куб. см соляной кислоты, пошедшее на оттитровывание избыточной щелочи, оставшейся после обмыливания пробы жира; полученную разность помножить на титр кислоты, выраженный в миллиграммах  $KOH$ , и найденное число миллиграммов едкого кали разделить на навеску; получим коэффициент обмыливания.

$\frac{1}{2}$ -норм. спиртовый раствор едкого кали готовится так же, как и  $\frac{1}{10}$ -нормальной (см. выше);  $\frac{1}{2}$ -норм. раствор должен содержать 0,028 г  $KOH$  в 1 куб. см, поэтому берут около 35 г продажного (75%) едкого кали на 1 литр.

При определении коэффициента обмыливания темно-окрашенных жиров, особенно ворваней, иногда представляется совершенно невоз-



возможным оттитровать обратно избыток щелочи в присутствии фенолфталеина. В таких случаях можно употреблять в качестве индикатора Alkaliblau 6B; эта краска в щелочном растворе имеет красный цвет, а в кислом — голубой. При титровании прибавляют 3 куб. см двухпроцентного спиртового раствора этого индикатора, а, кроме того, титруемую жидкость разбавляют 50 куб. см нейтрализованного спирта.

В некоторых случаях, когда указанный прием все-таки не приводит к цели, Штипель рекомендует следующий метод: после того, как обмыливание закончено, в колбочку вливают 20 куб. см приблизительно  $\frac{1}{2}$ -нормального раствора хлористого бария, при этом происходит образование объемистого осадка нерастворимых бариевых мыл, который увлекает с собою смолистые и красящие вещества, благодаря чему жидкость над осадком оказывается слабо-окрашенной, и ее можно титровать соляной кислотой, как обычно, прибавив фенолфталеина.

*Обмыливание на холоду.* Жиры и воски, будучи растворены в нефтяном эфире или легком бензине, вполне обмыливаются спиртовым раствором едкого кали при комнатной температуре в течение 18—20 час. Этот метод работы, менее удобный, нежели вышеописанный, следует, однако, применять в тех случаях, когда анализируемый жир при кипячении с щелочью может претерпеть глубокое разложение, что наблюдается, напр., при обработке фактиса и ворваней, содержащих сильно ненасыщенные кислоты. Навеску в 2—4 г исследуемого жира растворяют в Эрленмейеровской колбочке на 150 куб. см емкостью в 25 куб. см нефтяного эфира и затем приливают 25 куб. см 1-норм. спиртового (спирт в 96%) раствора едкого кали. Одновременно отмеривают нефтяной эфир и щелочь во вторую колбочку для определения титра. Обе колбочки накрывают резиновыми колпачками и оставляют на ночь. На другое утро оттитровывают  $\frac{1}{2}$ -норм. соляной кислотой.

### Коэффициент эфирности.

Коэффициент эфирности указывает число миллиграмм едкого кали, которое идет на обмыливание *нейтрального жира*, содержащегося в 1 г анализируемой пробы, и получается, как разность коэффициента обмыливания и коэффициента кислотности. При испытании жиров коэффициент эфирности редко принимается во внимание, но зато он имеет большое значение при анализе воска.

### Определение числа Генэра.

Число Генэра показывает количество нерастворимых в воде жирных кислот, содержащихся в 100 частях исследуемого жира.

а) По Генэру, определение ведется таким образом: в фарфоровую чашку, 14—15 см диаметром, отвешивают около 3—4 г жира, обли-

вают его 50 куб. см винного спирта, прибавляют 1—2 г едкого кали и нагревают на водяной бане, при частом помешивании, до тех пор, пока жир совершенно растворится. По прошествии пяти минут, прибавляют одну каплю дистиллированной воды; если при этом происходит помутнение вследствие выделения жира, то продолжают нагревать до тех пор, пока, наконец, от воды мути больше не будет и, следовательно, можно быть уверенным, что произошло полное обмыливание жира. Совершенно прозрачный мыльный раствор выпаривают до консистенции сиропа, остаток растворяют в 100—150 куб. см воды и подкисляют соляной и серной кислотой.

Соляную кислоту крепкую (уд. в. 1,19, с содерж. 37%  $HCl$ ) можно разбавить равным объемом воды, а крепкую серную кислоту (уд. в. 1,84, с содерж. 95,6%  $H_2SO_4$ ) во избежание обугливания жира следует разбавить 10 вес. частями воды. Так как цель прибавки кислоты заключается в разложении мыла с выделением жирных кислот в свободном состоянии, то необходимо, конечно, взять такое количество кислоты, которое было бы вполне достаточно для того, чтобы связать все едкое кали, взятое для обмыливания. Поэтому нужно рассчитать, какое количество кислоты необходимо, и затем взять некоторый избыток, чтобы быть уверенным в правильности работы.

По разложении нагревают на водяной бане до тех пор, пока все жирные кислоты соберутся в виде маслянистого слоя на поверхности водной жидкости, а последняя сделается совершенно прозрачной, т. е. не будет содержать эмульсированного жира. Иногда для достижения этого приходится нагревать в течение нескольких часов.

Затем жирные кислоты отфильтровывают от остальной жидкости. Для фильтрации употребляют фильтр в 10—12½ см диаметром из особо плотной бумаги, так как через обыкновенную фильтровальную бумагу жирные кислоты легко проходят. Взятый для работы фильтр помещают в стаканчик для взвешивания и сушат в сушильном шкафу при 100° до постоянного веса. Взвешенный вместе со стаканчиком (при взвешивании плотно закрывают крышку стаканчика), фильтр перемещают затем в воронку и наливают его горячей водой, а затем начинают понемногу приливать фильтруемую жидкость с плавающим на ней жиром, причем необходимо стараться не давать жиру опускаться до самого низа фильтра, непрерывно подливая жидкость в воронку. Собранные на фильтре жирные кислоты промываются горячей водой до тех пор, пока стекающая вода не будет больше давать кислой реакции при пробе лакмусовой бумажкой. Обыкновенно требуется не менее 2 литров воды.

По окончании промывки воронку, не давая стечь всей воде, ставят в наполненный холодной водой стакан и притом так, чтобы уро-

вень жидкости в воронке и стакане был по возможности одинаков. При этом жирные кислоты в большинстве случаев застывают. Затем вынимают воронку, дают воде стечь и высушивают фильтр с застывшими кислотами в том же стаканчике, в котором был взвешен пустой фильтр, и вес которого уже известен.

Сушат опять при  $100^{\circ}$ . Взвешивают через 2 часа, затем еще раз через  $\frac{1}{2}$  часа. Разница между двумя взвешиваниями обыкновенно получается меньше 1 миллиграмма. Полного постоянства веса нельзя и ожидать, так как здесь имеется налицо два противоположных источника ошибок: с одной стороны, склонность ненасыщенных жирных кислот окисляться, поглощая кислород воздуха, что ведет к увеличению веса, а с другой стороны, — некоторая, хотя и небольшая летучесть жирных кислот и продуктов окисления их. Особенно не рекомендуется продолжительный нагрев при  $100^{\circ}$  жирных кислот, полученных из масел с высоким иодным числом (см. ниже).

Из полученного веса вычитают вес стаканчика с пустым фильтром и полученный вес жирных кислот выражают в  $\frac{0}{10}\%$  от веса исследуемого жира.

*в) По Даликану*, для определения числа Генэра поступают так: 10 г жира расплавляют в колбе, емкостью в 250—300 куб. см, затем прибавляют туда 80 куб. см 85-градусного спирта и 6 г едкого натра, растворенного в 6—8 куб. см воды. Колбу ставят на кипящую водяную баню. По прошествии 30—40 мин. обмывание заканчивается, но колбу оставляют на бане до тех пор, пока не испарится весь спирт; тогда вливают 150 куб. см воды и небольшими порциями при постоянном взбалтывании 25 куб. см соляной кислоты, которую готовят, разбавляя 1 объем концентрированной кислоты четырьмя объемами воды. Колба оставляется еще 25—30 минут на водяной бане, пока жирные кислоты не всплывут поверх прозрачной водной жидкости. При исследовании жидких масел или мягких жиров в колбу вбрасывают 5—10 г точно отвешенного парафина. Когда последний расплавится, колбу снимают с бани, дают постоять  $\frac{1}{2}$  часа и охлаждают водой. По прошествии 2 час. застывший кружок жирных кислот пробивают стеклянной палочкой и сливают воду через фильтр, чтобы не потерять небольших крупинок жира, увлекаемых водой. Затем в колбу вливают около 250 куб. см кипящей воды двумя порциями, хорошо взбалтывая каждый раз жир с водой. Дают постоять минут 40, охлаждают водой. Снова сливают воду с застывших жирных кислот и повторяют такую промывку до тех пор, пока синяя лакмусовая бумажка, внесенная в промывную воду, не будет больше краснеть, для чего требуется 8—10 промывок. Нерастворимые жирные кислоты, наконец, переносятся в небольшую взвешенную фарфоровую чашку. Колба тщательно

промывается горячей водой. Все промывные воды фильтруются. Фильтр нужно держать во все время работы мокрым, тогда небольшие количества попавших в него жирных кислот легко отделяются при помощи ножа. Собранные в чашку жирные кислоты сушат в шкафу при 100—110° Ц и взвешивают через 1 час, затем через 20 и 15 мин. до приблизительно постоянного веса. Если был прибавлен парафин, то вес его, конечно, вычитается из общего найденного веса.

Описанные методы определения числа Генэра недостаточно точны, причины ошибок заключаются в следующем: 1) Растворимые в воде жирные кислоты не всегда удается вымыть полностью; особенно трудно избежать ошибки, если в жире содержатся кислоты каприновая и лауриновая, растворимость которых очень мала; эта причина ведет за собою повышение результатов определения. 2) Ненасыщенные жирные кислоты при их выделении и промывке окисляются кислородом воздуха; вследствие этого результаты также повышаются. 3) Если окисление кислот заходит далеко, то может иметь место также частичное расщепление их с образованием растворимых и летучих кислот, которые удаляются при промывке, что влечет за собою понижение числа Генэра. 4) При кипячении и сушке жирных кислот некоторые из оксикислот могут перейти в ангидриды, при этом уменьшается их вес, а, следовательно, уменьшается и число Генэра.

Число Генэра для большинства жиров лежит в сравнительно узких пределах между 95 и 97, исключение представляет коровье масло (87,5), а также кокосовое и ядро-пальмовое. В виду этого обстоятельства, а также сложности описанных методов и возможности значительных погрешностей, в последнее время при исследовании жиров по большей части опускают определение числа Генэра, предпочитая судить о чистоте жира по другим его константам.

### Определение содержания летучих жирных кислот.

#### Числа Рейхерт-Мейссля и Поленске.

Содержание летучих жирных кислот в исследуемом жире выражают обыкновенно не в процентах, а эквивалентном количестве щелочи.

*Число Рейхерт-Мейссля* выражает число кубических сантиметров  $\frac{1}{10}$  нормального раствора едкой щелочи, которое расходуется на нейтрализацию летучих *растворимых* в воде кислот, выделенных из 5 г жира.

Для коровьего масла это число колеблется в пределах 20—33, чаще лежит между 27 и 29; для кокосового масла—около 7, для ядро-пальмового—около 5; остальные жиры по большей части содержат незначительные количества летучих растворимых в воде кислот. Число Рейхерт-

Мейссля определяют обыкновенно для установления чистоты коровьего масла, которое нередко фальсифицируют маргарином, свиным салом (ч. Рейхерт-Мейссля = 0 до 1) и кокосовым маслом. Однако, в последнем случае нет возможности по числу Рейхерт-Мейссля судить о примесях небольших количеств (менее 20%) кокосового масла, тогда определяют *число Поленске*, которое указывает число кубических сантиметров  $\frac{1}{10}$  норм. щелочи, идущих на нейтрализацию летучих *нерастворимых* в воде жирных кислот из 5 г жира.

Как видно из приводимой таблицы, особенно характерным для коровьего масла является отношение количества нерастворимых кислот к количеству растворимых.

	Число Рейхерт-Мейссля	Число Поленске	$10) \times \frac{\text{ч. Поленске}}{\text{ч. Рейх.-Мейssl.}}$
Коровье масло . . . . .	20—33	1,3 — 3,0	7,3 — 9,1
Кокосовое . . . . .	5— 8	16,8—17,8	223 —336
Ядропальмовое . . . . .	4— 6	8,5—11	183 —212

*а) Определение числа Рейхерт-Мейссля.* Для получения надежных цифр необходимо точно придерживаться следующего описания как в размерах прибора (*рис. 22*), так и в навесках.

Точно 5 г фильтрованного жира вносят в круглодонную колбу, емкостью в 300 куб. см, затем вливают туда 20 г глицерина и 2 куб. см 50-процентного водного раствора едкого натра и обмывают, нагревая колбу при постоянном взбалтывании над открытым пламенем горелки. Когда содержимое колбы делается совершенно прозрачным, вливают туда 90 куб. см свежeproкипяченной теплой воды, а затем, когда мыло растворится, и получится прозрачный и почти бесцветный раствор, вливают в теплую еще жидкость (около 50° Ц) 50 куб. см разбавленной серной кислоты (25 куб. см  $H_2SO_4$  в 1 литре), всыпают с кончика ножа порошкообразной пемзы и тотчас же соединяют колбу с холодильником и начинают перегонку. Вместо обыкновенной асбестированной проволочной сетки употребляют плоскую асбестовую тарелку с вырезом в 6,5 см диаметром. Асбестовая тарелка и поддерживающее ее железное кольцо не должны раскаливаться. Перегрев дает по большей части слишком высокие результаты. 110 куб. см должны отогнаться в 19—21 мин., капли дистиллята должны иметь температуру 20—23°.

Как только отгонится 110 куб. см, горелку отставляют и вместо мерной колбочки подставляют под холодильник стакан. Колбочку с перегонном, не перемешивая ее содержимого, погружают на 10 мин.

в воду с температурой  $15^{\circ}$  так, чтобы метка 110 находилась на 3 см ниже уровня охлаждающей воды. Затем закрывают колбу притертой стеклянной пробкой и перемешивают ее содержимое, переворачивая колбу 4—5 раз кверху дном, но избегая сильного взбалтывания, и фильтруют через сухой гладкий фильтр в 8 см диаметром. Небольшая муть фильтрата, обусловливаемая эмульгированием твердых кислот, удаляется взбалтыванием с небольшим количеством кизельгура. 100 куб. см фильтрата титруют  $\frac{1}{10}$ -норм. водным раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Если была взята точно  $\frac{1}{10}$ -норм. щелочь, то число израсходованных кубических сантиметров ее, умноженное на 1,1 (отогнано 110 куб. см, титруем только 100), и дает непосредственно число Рейхерт-Мейссля. Так как титр щелочи при хранении меняется, то обыкновенно приходится еще сделать соответствующий пересчет.

*б) Определение числа Поленске.* Для определения числа нерастворимых в воде летучих кислот необходимо вполне удалить растворимые. С этой целью промывают фильтр от предыдущего определения тремя порциями воды по 15 куб. см каждая, причем каждый раз ополаскивают водой прежде всего трубку хололильника, потом стоящий под ней стакан, мерную колбу и затем выливают воду на фильтр. После этой промывки повторяют эту операцию трижды, каждый раз беря 15 куб. см нейтрального 90%-го спирта, причем фильтр наполняют только после того, как стечет предыдущая порция. Соединенные вместе спиртовые фильтраты титруют  $\frac{1}{10}$ -норм. щелочью, прибавив фенолфталеин. Число израсходованных кубических сантиметров щелочи и есть число Поленске.

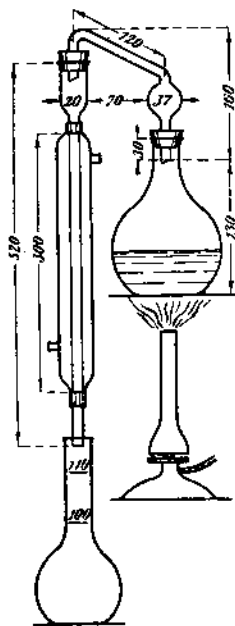


Рис. 22.

### Определение иодного числа или коэффициента ненасыщенности жира.

В состав жиров входят жирные кислоты как насыщенные, предельного ряда, например, пальмитиновая и стеариновая, так и ненасыщенные, различных рядов и различной степени ненасыщенности. Последние как в свободном состоянии, так и в виде глицеридов способны соединяться с галоидами, причем кислоты рядов  $C_nH_{2n-2}O_2$  и  $C_nH_{2n-2}O_3$  присоединяют 2 атома галоида, насыщаясь до предела; кислоты ряда  $C_nH_{2n-4}O_2$  присоединяют 4 атома галоида, а ряда

$C_nH_{2n-6}O_2$  — шесть атомов; насыщенные кислоты, конечно, совсем не присоединяют галоидов.

Насколько значительно отличается поглотительная способность различных жирных кислот, указывает следующая таблица:

К И С Л О Т Ы	Частичный вес	На одну молекулу кислоты присоединяется иода	Присоединяется иода в % от веса кислоты
Гипогэйная . . . . .	254	254	100,00
Олеиновая . . . . .	282	254	90,07
Эруковая . . . . .	338	254	75,15
Рициоловая . . . . .	298	254	85,23
Льяная . . . . .	280	508	181,43
Линоленовая . . . . .	278	762	274,10

Так как взаимное количественное отношение жирных кислот в жире одного и того же сорта остается более или менее постоянным, то, следовательно, определение количества присоединяющегося к жиру галоида может служить проверкой чистоты его. Кроме того, понятно, что так как в различных маслах содержание ненасыщенных кислот различно, то различные масла и присоединяют различные количества галоида.

Из галоидов более удобным для определения степени ненасыщенности жиров оказался иод.

*Иодным числом* называется количество иода в граммах, присоединяемое 100 граммами жира, т. е. количество присоединяющегося иода в процентах от веса исследуемого вещества.

*Метод Гюбля.* Раствор Гюбля, служащий для иодирования, готовится таким образом: растворяют отдельно 1) 25 г иода в 500 куб. см спирта и 2) 30 г сулемы тоже в 500 куб. см спирта. Оба эти раствора смешиваются заблаговременно; дело в том, что в начале по смешении растворов титр смеси, т. е. содержание в ней свободного иода быстро падает, и раствор делается пригодным для работы не ранее, как через 12 часов, хотя продолжает изменяться и далее.

Приступая к работе, готовят 3 стклянки, емкостью в 400—500 куб. см, с хорошо пришлифованными стеклянными пробками. Стклянки тщательно моют, ополаскивают дистиллированной водой, затем спиртом и эфиром, а для удаления следов последнего продувают воздухом. В 2 из этих стклянок делают навески исследуемого вещества; берут 2 навески для проверки, чтобы избежать ошибки вследствие какой-нибудь случайной причины. В виду того, что для получения правильных результатов необходимо брать вдвое большее

количество иода против того, которое может быть поглощено маслом, приходится соответствующим образом соразмерять навеску испытуемого вещества. При исследовании масел, высыхающих на воздухе (льняное, конопляное, подсолнечное, ореховое, маковое), берут навеску около 0,1 г; полувысыхающих (горчичное, касторовое, сурепное, кунжутное) можно брать 0,1—0,2 г; невысыхающих (миндальное, оливковое, арахидное)—0,2—0,4; твердых жиров (сало, кокосовое масло, пальмовое, ланолин и др.) берут 0,5—1,0 г.

Для того, чтобы быстро и аккуратно отвесить нужное небольшое количество жидкого жира, поступают таким образом: в стаканчик, 20—50 куб. см емкостью, вливают немного исследуемого масла, ставят туда небольшую стеклянную палочку и взвешивают; записав вес, берут палочкой каплю масла, держа ее почти горизонтально, подносят к отверстию стеклянки и, повернув палочку отвесно, дают капле упасть в стеклянку; когда таким образом взято 5—7 капель, ставят стаканчик на весы и пробуют, приблизительно, на сколько уменьшился его вес; если еще недостаточно, то прибавляют еще нужное число капель, взвешивают стаканчик, записывают его вес и, спустив во вторую стеклянку сразу то же число капель, что и в первую, опять взвешивают стаканчик. Подобным же образом навешивают и твердый жир.

Затем в каждую стеклянку вливают по 10—15 куб. см хлороформа<sup>1)</sup> для растворения жира, отмеряют бюреткой точно по 25 куб. см раствора Гюбля и, тщательно закрыв пробками, оставляют в покое в темном месте (в шкафу) не менее 6 часов, а еще лучше 1 сутки, так как реакция присоединения иода протекает медленно. Как растворитель, так и раствор Гюбля отмеривают также и в третью стеклянку, не содержащую жира, это делают для того, чтобы, выдержав раствор Гюбля в условиях опыта, затем определить его титр (содержание иода), чего нельзя сделать заранее вследствие изменчивости иодного раствора, а также вследствие возможности его взаимодействия не только с жиром, но и с растворителем, если последний не был абсолютно чист. Если раствор Гюбля, прилитый в стеклянки с жиром, обесцветится в сравнительно короткий промежуток времени, то это указывает, что было взято недостаточно иода и следует отмерить во все 3 стеклянки еще по 10 или 20 куб. см иодного раствора.

---

<sup>1)</sup> Следует обратить особенное внимание на чистоту употребляемого хлороформа для того, чтобы получить безупречные результаты. Для испытания хлороформа, отмеривают 10 куб. см его в стеклянку с притертой пробкой, приливают 10 куб. см иодного раствора Гюбля и по прошествии 2—3 часов оттитровывают иод, как описано ниже. Если при этом пойдет столько же гипосульфита, как и на титрование 10 куб. см иодного раствора без хлороформа, то последний вполне пригоден для употребления.



По прошествии указанного времени оттитровывают раствором серноватистонатровой соли оставшийся свободным иод, предварительно влив в каждую стеклянку 15 куб. см 10%-го раствора иодистого калия и 100 куб. см воды и тщательно взболтав.

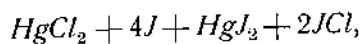
Титруют  $\frac{1}{10}$ -норм. раствором серноватистокислового натра, титр которого был предварительно установлен по взогнанному иоду или по хромпику (способ Фольгардта <sup>1)</sup>). Приливают гипосульфит не спеша, по временам закрывая стеклянку пробкой и сильно встряхивая; когда жидкость примет соломенно-желтый цвет, то прибавляют немного крахмального клейстера в качестве индикатора и продолжают приливать гипосульфит по каплям до исчезновения синей окраски.

Если из числа куб. см гипосульфита, пошедшего на титрование контрольной стеклянки (не содержащей жира), вычтеть число куб. см, пошедших на стеклянку с маслом, и полученную разность помножить на титр гипосульфита, то мы узнаем, какое количество иода связано жиром. Выразив это количество в процентах от веса взятой навески, получим иодное число исследуемого вещества. Полученные результаты можно считать правильными только в том случае, если оба определения дали цифры близкие между собою, в пределах до единицы.

Так как раствор Гюбля очень быстро изменяется, то Валлер предложил прибавлять к иодному раствору соляную кислоту, благодаря чему он становится более постоянным. Валлер рекомендует растворить 25 г иода в 250 куб. см крепкого спирта, затем отдельно 25 г сулемы в 200 куб. см спирта, к последнему раствору прибавить 25 г соляной кислоты уд. веса 1,19; оба раствора смешать и долить спиртом до объема 500 куб. см. Так как этот раствор вдвое крепче раствора Гюбля, поэтому при пользовании им можно брать также в 2 раза большие навески исследуемого жира.

Параллельные испытания показали, однако, что иодные числа, получаемые с раствором Валлера, несколько ниже таковых по Гюблю, особенно для присоединяющих много иода высыхающих масел и ворваней. Это обстоятельство делает раствор Валлера не вполне надежным.

Метод Вийса несколько отличается от способа Гюбля. Вийс доказал, что в растворе Гюбля происходит реакция:



и что уже образовавшийся хлористый иод реагирует с неопределенными веществами. Поэтому Вийс предложил воспользоваться непосредственно раствором хлористого иода в уксусной кислоте. Для приготовления

<sup>1)</sup> Так как титр гипосульфита с течением времени несколько падает, то очень удобно заготовить точно  $\frac{1}{10}$ -норм. раствор хромпику, который в стеклянке с притертой пробкой сохраняется без изменения и может служить для проверки титра гипосульфита.

раствора берут 1 литр ледяной уксусной кислоты, вносят туда 13 г иода и по растворении пропускают ток хлора до тех пор, пока титр раствора не удвоится. Этот раствор отличается своим постоянством, и поэтому можно заранее определить его титр и пользоваться в течение целого месяца. Раствор Вийса реагирует значительно энергичнее, и присоединение галоида заканчивается в 1 — 2 часа. В качестве растворителя Вийс рекомендует брать четыреххлористый углерод, как материал, встречающийся в продаже в более чистом виде, чем хлороформ.

Метод Вийса представляет большие удобства и дает возможность быстро выполнять определение иодного числа. Однако, нужно иметь в виду, что для высыхающих масел при этом получаются числа более высокие, нежели по Гюблю.

*Метод Гануса.* В качестве реактива служит раствор 20 г бромистого иода в 1 литре ледяной уксусной кислоты. Для приготовления бромистого иода к 20 г растертого в порошок иода постепенно при охлаждении, примерно, до  $+5^{\circ}$ , приливают 13 г брома; по прошествии 10 минут избыточный бром выгоняют током углекислоты. Можно просто 13 г тонко растертого иода облить небольшим количеством ледяной уксусной кислоты, прилить 8 г брома, долить уксусной кислоты до литра и встряхивать до полного растворения.

В остальном ход работы тот же, что и по Гюблю. В качестве растворителя для жира употребляют также хлороформ (10 куб. см) или, если можно, т. е. если исследуемый жир в ней растворяется, то ледяную уксусную кислоту. Главное преимущество этого метода заключается в том, что присоединение галоида заканчивается при взбалтывании стеклянки обыкновенно в 15 мин., хотя для жиров с иодными числами выше 120 лучше выждать  $\frac{3}{4}$  — 1 час и только тогда приливать раствор иодистого калия, воду и титровать гипосульфитом. Для получения надежных результатов необходим избыток галоида в 60—70%.

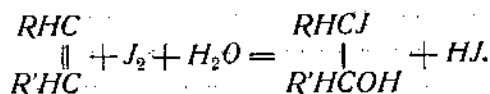
Раствор Гануса довольно постоянен (титр падает менее, чем на 0,075% в сутки), тем не менее время от времени его следует проверять, ставя параллельно контрольную стеклянку без жира.

---

Метод Гюбля был предложен в 1884 году, с тех пор по этому методу накопился большой опытный цифровой материал по отношению ко всем жирам. Есть уже не мало данных, полученных по способу Вийса. Метод Гануса требует еще проверки.

Считаю не лишним описать вкратце еще 2 новых метода определения иодного числа, предложенных в 1924 году и, конечно, нуждающихся в проверке.

Маргошес<sup>1)</sup> доказал, что при взаимодействии иода и масла в водно-спиртовых растворах к ненасыщенному глицериду присоединяется по месту каждой двойной связи молекула иодноватистой кислоты, по схеме:



Эта реакция при достаточном избытке воды протекает очень быстро. Для определения иодного числа по Маргошес готовят раствор 2,57 г иода в 100 куб. см 96% спирта и обычный  $\frac{1}{10}$ -норм. раствор гипосульфита. Самое определение выполняется таким образом: в чистую стеклянку с притертой пробкой отвешивают 0,10 — 0,15 г масла, прибавляют туда 10 — 15 куб. см абсолютного спирта и сильно взбалтывают до растворения. Если при этом масло не растворится, то нагревают на водяной бане примерно до 50°. Затем вливают в стеклянку из пипетки 20 куб. см раствора иода и после взбалтывания около 200 куб. см воды. Через 3 — 5 мин. (ни в коем случае не дольше, так как иначе получаются слишком большие числа) титруют избыток иода раствором гипосульфита, прибавляя под конец титрования крахмальный клейстер. Спиртовой раствор иода с течением времени довольно сильно изменяется, и поэтому следует проверять его титр контрольным опытом.

По словам автора, числа, получаемые по этому методу, вполне соответствуют иодным числам Гюбля. Так как этот способ отличается быстротой и простотой выполнения, а также не требует применения дорогого иодистого калия, то он заслуживает большого внимания.

Роземунд<sup>2)</sup> предлагает определять иодное число путем бромирования масла при помощи пиридинсульфатдибромида. Этот реактив готовится так: растворяют 8 г пиридина и 10 г концентрированной серной кислоты, каждое вещество отдельно, в 20 куб. см ледяной уксусной кислоты, при охлаждении, и затем оба раствора осторожно при помешивании сливают вместе. К смеси прибавляют раствор 8 г брома в 20 куб. см ледяной уксусной кислоты и затем доливают этой же кислотой до 1 литра. Титр этого раствора падает менее, чем на 0,071% в сутки. Для установки титра отмеривают из бюретки 20 куб. см  $\frac{1}{10}$ -норм. раствора мышьяковистой кислоты, прибавляют 10 куб. см разбавленной соляной или серной кислоты и несколько

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angewandte Chemie. 1924, 334 стр. Реферат в „Журнале Химической Промышленности“ № 1. Ноябрь-декабрь 1924 г., 57 стр.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. angewandte Chemie. 1924, 58 стр. Реферат в „Журнале Химической Промышленности“ № 1. Ноябрь-декабрь 1924 г., 56 стр.

капель метилоранжа и титруют заготовленным раствором пиридин-сульфатдибромида до исчезновения розовой окраски.

Для определения иодного числа навеску жира (в обычных границах) растворяют в 10 куб. см хлороформа и к раствору прибавляют 20—25 куб. см раствора пиридинсульфатдибромида. По прошествии 2—5 мин. реакция присоединения брома заканчивается, тогда взбалтывают содержимое стклянки с 50—60 куб. см воды и приливают из бюретки  $\frac{1}{10}$ -норм. раствор мышьяковистой кислоты в количестве немного большем, чем нужно для исчезновения окраски брома. Затем сильно взбалтывают, прибавляют несколько капель метилоранжа и титруют раствором пиридинсульфатдибромида до обесцвечивания.

Если израсходовано  $\left\{ \begin{array}{l} a \text{ куб. см } PyBr_2 \text{ (для бромиров. и титров.)} \\ b \text{ " " } \frac{1}{10}\text{-норм. } As_2O_3, \end{array} \right.$

а при контрольном опыте

на  $c$  куб. см  $\frac{1}{10}$ -норм.  $As_2O_3$   
пошло  $d$  " "  $PyBr_2$ , то

$$J\text{-число} = \frac{\left(\frac{a \cdot c}{d} - b\right) \cdot 0,01269 \cdot 100}{\text{навеска жира}}$$

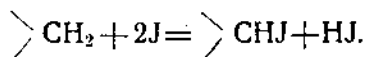
Этот способ отличается быстротой и дешевизной, так как не требует ни иода, ни иодистого калия. Для получения точных результатов достаточно сравнительно небольшого избытка галоида, именно, около 20%.

Сравнивая все описанные методы определения иодного числа, следует иметь в виду, что у нас до сих пор преимущественно пользуются классическим методом Гюбля, который обладает следующими недостатками: приготовление иодного раствора хлопотливо, при хранении он быстро изменяется; требуется много времени для взаимодействия иодного раствора с жиром. Сравнительное испытание различных растворов на химически чистых ненасыщенных соединениях показало, что раствор Гюбля дает обыкновенно несколько пониженные значения для иодного числа, большей частью на 1—2 единицы. В этом отношении раствор Вийса заслуживает предпочтение, так как даваемые им цифры ближе к действительным; однако, в некоторых случаях метод Вийса дает значительные погрешности; так, гидроароматические соединения, к которым относятся, напр., кислоты канифоли, а также соединения, содержащие спиртовой гидроксил, как, например, стерины, дают по методу Вийса слишком большие и очень колеблющиеся цифры. Однако, при исследовании жиров в большинстве случаев можно рекомендовать метод Вийса, дающий быстро вполне приемлемые результаты.



### Истинное иодное число.

При определении иодного числа, кроме погрешностей, лежащих в самом методе работы, могут быть еще ошибки, причина которых обусловливается строением исследуемого вещества. Известно, например, что соединения, в молекуле которых двойная связь расположена близ карбоксильной группы, присоединяют не эквимолекулярное количество галоида, а значительно меньше. Впрочем, это случай сравнительно редкий, гораздо большее практическое значение имеет способность многих органических соединений не только присоединять галоид по месту двойной связи, но также и замещать галоидом водород по схеме:



Ненасыщенные жирные кислоты и их глицериды обладают незначительной склонностью к такого рода замещению, особенно при употреблении раствора Валлера, Вийса и Гануса, но при анализе гидроароматических соединений, каковы канифоль, стерины, а также при анализе соединений неизвестного строения, особенно содержащих гидроксильные и кетонные группы, приходится считаться с расходом галоида на замещение.

Швейцер и Лунгвич предложили называть „точным иодным числом“ или истинным то, которое получим, если из определенного обычным путем иодного числа вычтем количество иода (в % от веса исследуемого вещества), пошедшее на замещение водорода. Так как по вышеприведенной схеме из двух израсходованных молекул иода одна идет на замещение водорода, а другая связывается с этим водородом в виде иодистоводородной кислоты, то ясно, что мы можем определить количество образовавшейся галоидоводородной кислоты, тогда будем знать и содержащееся в ней количество иода, а помножив последнее на 2, получим количество всего вступившего в реакцию иода, которое и нужно вычесть из иодного числа для получения истинного иодного числа. Швейцер и Лунгвич пользовались раствором Гюбля, который, однако, представляет то неудобство, что он и до употребления содержит небольшое количество галоидоводородной кислоты, что делает необходимым введение поправки и усложняет работу.

Мейген и Виноградов<sup>1)</sup> предложили употреблять для этой цели  $\frac{1}{5}$ -норм. раствор хлористого иода в четыреххлористом углероде (вместо уксусной кислоты по Вийсу). Автор этой книги многократно с удобством пользовался этим раствором при определении истинного

<sup>1)</sup> Zeitschrift für angewandte Chemie, 1914 г., стр. 241.

иодного числа каменных углей <sup>1)</sup>. Работа ведется так же, как обычно по методу Вийса, а затем, после оттитровывания гипосульфитом оставшегося свободным галоида, в реакционную стлянку вливают 10 куб. см раствора, содержащего 25,8 г иодновато-калиевой соли и 100 г иодистого калия в 1 литре воды. При этом свободная галоидоводородная кислота выделяет иод, который вновь оттитровывают гипосульфитом.

Если эквивалентное этому количеству гипосульфита количество иода в процентах от навески обозначим буквой *b*, прежде оттитрованное количество оставшегося свободным иода — буквой *a* и количество всего взятого для реакции иода — буквой *s*, то  $s - a$  составит кажущееся иодное число, определяемое обычным путем,  $s - a - b$  = общее количество иода, и присоединенное, и вступившее в молекулу вещества вместо водорода; *a* количество иода, присоединившегося по месту двойных связей, т.е. истинное иодное число, выразится величиной  $s - a - 2b$ .

### Внутреннее иодное число.

Для полной характеристики жира нередко определяют иодное число выделенных из него жирных кислот, а кроме того, иногда и, так называемое, „внутреннее“ иодное число, т.е. иодное число жидких жирных кислот. Методы разделения жидких кислот от твердых описаны ниже в главе „Количественное исследование отдельных составных частей жира“. Так как все предложенные до настоящего времени методы не дают возможности совершенно точно разделить кислоты и жидкие кислоты всегда содержат более или менее значительную примесь твердых, то и внутреннее иодное число определяется не вполне точно; однако, определение этого коэффициента может быть полезно для разрешения технических вопросов, не требующих большой точности. Так, напр., при исследовании отвержденных, гидрогенизированных жиров иногда встает вопрос, не примешано ли некоторое количество сырого масла, не подвергавшегося гидрогенизации; определение внутреннего иодного числа дает возможность ответить на этот вопрос.

### Водородное число.

С. А. Фокин <sup>2)</sup> доказал, что мерой степени ненасыщенности жирных кислот наравне с иодным числом может служить также „водородное число“, под которым он понимает число куб. см водорода (при 0° и 760 мм давления), вошедшего в реакцию соединения с 1 г данного вещества.

<sup>1)</sup> Украинский Химический Журнал, т. 1, стр. 65.

<sup>2)</sup> Журн. Русского Физико-Химич. Общества, 1908 г., 700 стр.

Для определения водородного числа навеска около 0,5 г жирных кислот, выделенных из испытуемого жира, вводилась в колбу емкостью 50—150 куб. см с припаянным ко дну стаканчиком. Затем туда же вливали 20—30 куб. см спирта для растворения кислот, а в стаканчик всыпали 0,1—0,02 г молекулярной платины. Из колбы выкачивался при помощи водоструйного насоса воздух, и она соединялась при посредстве толстостенного каучука с бюреткой, наполненной водородом. Когда водород заполнял колбочку, точно отмечали объем водорода в бюретке, температуру и барометрическое давление. Затем наклоняли колбочку, чтобы высыпать катализатор в жидкость, и ставили колбочку на качалку для непрерывного взбалтывания. Реакция поглощения водорода заканчивалась в зависимости от количества прибавленного катализатора через  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$  часа. Количество поглощенного водорода очень близко совпадало с вычисленным по иодному числу.

Впоследствии было сделано не мало предложений, модифицирующих описанный метод; назовем авторов: Эрдман и Бедфорд, Пааль и Герум, Вильштеттер, Скита.

Вместо термина „водородное число“ позднее было предложено „число гидрирования“, под которым подразумевается весовое количество водорода, присоединяемое испытуемым веществом, выраженное в процентах от веса последнего и помноженное на 100.

Последняя модификация определения числа гидрирования, предложенная Грином и Гальденом<sup>1)</sup>, требует прибора с стеклянными шлифами и мешалки. Испытуемое вещество растворяют в парафиновом масле. Гидрирование ведут под давлением в 5—8 мм ртутного столба и при температуре 120—140° (в масляной бане); процесс присоединения заканчивается в течение 1 часа.

#### Гекса-бромное число.

Гекса-бромное число выражает количество гекса-бромида, выделенного из 100 г жирных кислот нижеописанным способом, выработанным Эйбнером и Муггенталером. Это число служит мерою содержания в масле  $\alpha$ -линоленовой кислоты и в некоторых случаях определяется при испытании чистоты льняного масла и льняной олифы.

Для определения гекса-бромного числа выделяют из испытуемого масла жирные кислоты с следующими предосторожностями: в три фарфоровых чашки, емкостью около 220 куб. см, отвешивают по 3,5 г масла, приливают по 45 куб. см спиртового  $\frac{1}{2}$ -норм. раствора едкого кали и обмывают на водяной бане, помешивая стеклянной палочкой. Почти сухое мыло растирают палочкой на бане до полного удаления спирта. Затем в одну из чашек вливают 50 куб. см горячей воды,

<sup>1)</sup> Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 6 Aufl. 1924 г., стр. 586.



подогревают на бане около 5 мин. до полного растворения, переливают раствор во вторую чашку, слегка ополаскивая первую небольшим количеством воды; из второй раствор также переливают в третью, здесь раствору мыла дают несколько охладиться и переводят его в делительную воронку в 1 литр емкостью, где раствор должен занимать объем не более 180 куб. см. Когда содержимое воронки примет комнатную температуру, вливают туда 20 куб. см 5-норм. серной кислоты для выделения жирных кислот, которые извлекают, встряхивая с 100 куб. см эфира. Нижний водный слой спускают в другую делительную воронку, где его извлекают еще раз, встряхивая с 40 куб. см эфира, после чего эту эфирную вытяжку соединяют с первой, прибавляют туда 70 г обезвоженной глауберовой соли, оставляют для совершенного обезвоживания постоять 4—5 часов, а еще лучше на целую ночь, и фильтруют через высушенный слоеный фильтр в 18,5 см диаметром в тарированную Эрленмейеровскую колбу на 200 куб. см емкостью. Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями, через одно из которых проходит капельная воронка с краном, а через другое — отводная насадка, соединяющаяся с холодильником, и подогревают на водяной бане для отгонки эфира. Когда отгонится 100—120 куб. см эфира, промывают им глауберову соль, оставшуюся в делительной воронке и задерживающую значительные количества жирных кислот. Этот эфирный промой вливают через воронку в Эрленмейеровскую колбу, вновь отгоняют эфир и повторяют эту промывку глауберовой соли 5—6 раз, ополаскивая каждый раз и фильтр, и капельную воронку. Затем отгоняют эфир до суха, удаляют делительную воронку и холодильник и вместо них вставляют 2 стеклянных трубки, одна из которых, служащая для притока водорода, оканчивается на 2—3 см над поверхностью жирных кислот, а другая отводная короткая оттянута в капилляр. Через колбу, стоящую на сильно кипящей водяной бане, пропускают в течение 2 часов медленный (4—5 пузырьков в секунду) ток водорода, который предварительно очищается промывкой через щелочной раствор свинцовой соли и через крепкую серную кислоту. После этого колбу ставят на 4 часа в вакуум-эксикатор, из которого энергично выкачивают воздух. По прошествии этого времени колбу быстро взвешивают и снова ставят в вакуум, повторяя взвешивание несколько раз, с промежутками в 2 часа, до постоянного веса.

В колбу, содержащую взвешенные (9—10 г) жирные кислоты, вливают 40 куб. см высушенного над хлористым кальцием и профильтрованного эфира, слегка побалтывая, растворяют кислоты, количественно переводят раствор в мерный цилиндр на 100 куб. см с притертой стеклянной пробкой, хорошо взбалтывают и доливают эфиром до метки 100 куб. см.

Для бромирования берут пипеткой 20 куб. см этого приблизительно 10%-ного раствора жирных кислот, вливают в Эрленмейеровскую колбочку на 100 куб. см, которую закрывают корковой пробкой с узким продольным вырезом, и ставят на 10 мин. в холодильную смесь (снег с солью), где охлаждают примерно до  $-10^{\circ}$ . Затем, продолжая охлаждение, вливают в колбочку 1 куб. см брома из маленькой бюретки с стеклянным краном и тонко оттянутым концом. Бром пускают по стенке колбочки, причем  $\frac{1}{2}$  куб. см должна быть вылита по одной капле в течение 20 мин., а вторая  $\frac{1}{2}$  куб. см по две капли одна за другой в течение 10 минут. Когда бромирование, продолжающееся не менее 30 мин., закончено, взбалтывают жидкость еще минуты две, закрывают пробкой и оставляют на 2 часа в охлаждающей смеси, температуру которой следует держать все время ниже  $-5^{\circ}$ . Тем временем готовят эфир для промывки, разливают его в 5 пробирок по 5 куб. см в каждую и, закрыв пробками, ставят их в ту же охлаждающую смесь. Шести-бромные производные отфильтровывают через трубочку Даниеля, в которую вкладывается дырчатый фарфоровый кружок и возможно тонкий, равномерный слой азбеста. Сначала через трубку просасывают медленно 1 литр воды, затем ее сушат в течение 1 часа при  $110^{\circ}$ , охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Установив трубку на колбу для отсасывания, но не пуская в ход насоса, сливают в нее маточный раствор, стоящий над осевшим осадком бромида, который затем промывают, взбалтывая с 5 куб. см холодного эфира, дают ему снова осесть, для чего опять ставят в охлаждающую смесь. Слив и этот раствор, с помощью второй порции эфира переносят осадок на фильтр, как раз в тот момент, когда предыдущая порция прошла через фильтр, но не давая последнему просыхать. Третьей порцией эфира ополаскивают колбочку, счищая со стенок приставший осадок с помощью бородки пера. Остальными двумя порциями эфира промывают колбочку, перо и стеклянную палочку, которой время от времени взбалтывают осадок на фильтре. Когда весь эфир стечет через фильтр, то пускают на 1 минуту в ход насос, вынимают трубку, вытирают ее снаружи, сушат в шкафу 2 часа при  $80-85^{\circ}$ , охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Гекса-бромид должен быть совершенно белым, что достигается только в том случае, если во время фильтрования осадок не оставался сухим, а был постоянно покрыт эфиром. Температура плавления его  $177-178^{\circ}$ ; он вполне растворяется в бензоле. Два параллельных определения должны давать разницу не более 1%.

Вес гекса-бромида пересчитывают на 100 г жирных кислот. Для пересчета на линоленовую кислоту умножают на 0,367.

Гекса-бромные числа некоторых масел.

	Гекса-бромные числа				% линолевой кислоты в жирных кислотах
	продажного масла		масла отжатого в лаборатории	масла с темными кислотами	
	предельные числа	среднее			
Льняное масло Голландское	51,2 — 52,3	51,7	—	47,7	19,0
„ „ с Ла-Платы	50,4 — 52,7	51,7	52,2 — 54,3	48,5 — 50,6	19,0
„ „ из Индии	50,1 — 50,9	50,5	50,7 — 54,6	50,7	18,5
„ „ русское из Прибалт. края	58,0	58,0	58,5 — 59,1	52,4	21,3
Перилловое масло . . . . .	64,1	64,1	—	—	23,9
Масло бобов сои . . . . .	7,2 — 7,8	7,5	—	—	2,9
Сурепное масло . . . . .	4,7 — 7,6	6,2	—	—	2,8

При варке льняного масла с целью получения олифы гекса-бромное число понижается тем сильнее, чем дольше варилось масло, и чем выше держалась его температура (вместо 50 — 58 наблюдалось только 46,7 и даже 39,7). Сильно полимеризованное льняное масло, так называемое, „стоялое“ масло, дает гекса-бромные числа совсем незначительные, нередко 2 и даже 0, хотя иодное число понижается только до 126 — 100.

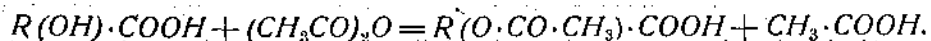
Гекса-бромное число дает возможность обнаружить подмесь подсолнечного масла к льняному, что может быть иллюстрировано следующим примером: к льняному маслу с определенными константами было прибавлено 15% и 25% подсолнечного масла и были определены: иодное число, гекса-бромное число и уд. вес.

	И-число	Гекса-бромное число	Уд. вес
Льняное масло . . . . .	190	56	0,930
То же, с 15% подсолнечного . . . . .	181	48	0,930
То же, с 25% . . . . .	174	43	0,9285

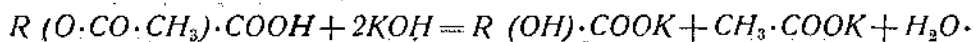
Как видно, иодное число и уд. вес находились еще в пределах допустимого для чистого льняного масла, тогда как гекса-бромное число рельефно показало фальсификацию.

### Ацетильное число.

При нагревании органических веществ, содержащих спиртовой гидроксил, например, оксикислот, с уксусным ангидридом происходит замещение водорода гидроксила ацетильной группой по схеме:



При обмыливании полученных ацетилированных жирных кислот снова отщепляется уксусная кислота:



*Ацетильное число* показывает, сколько миллиграмм едкого кали требуется для нейтрализации уксусной кислоты, образовавшейся при обмыливании 1 г ацетилированного жира или жирных кислот.

Ацетильное число дает возможность количественно определить содержание гидроксильных групп в жире. За немногими исключениями (напр., касторовое масло — ацетильное число около 150) чистые природные жиры обладают небольшим ацетильным числом (ниже 10). Однако, при продолжительном хранении масел ацетильное число нередко значительно повышается, что может обуславливаться окислением непредельных жирных кислот с образованием оксикислот, ферментативным расщеплением жира с образованием ди-и моно-глицеридов.

Для определения ацетильного числа по Бенедикт-Ульцеру берут около 10 г исследуемого вещества (жирных кислот, нейтрального жира, воска и т. д.), помещают в колбочку с пришлифованной к шейке длинной вертикальной трубкой, служащей холодильником, вливают приблизительно двойное количество уксусного ангидрида и кипятят в течение 2 часов. Продукт выливают в высокий стакан емкостью около 1 литра и кипятят с 500—600 куб. см воды в течение  $\frac{1}{2}$  часа, причем, для избежания бурного кипения, толчков и выбрасывания жидкости, пускают по капиллярной трубке, доходящей до дна стакана, медленную струю углекислоты. Это кипячение, меняя каждый раз воду, повторяют по крайней мере три раза для того, чтобы вполне удалить избыточный ангидрид и свободную уксусную кислоту. Когда промывная вода при испытании лакмусовой бумажкой не дает кислой реакции, переводят все в делительную воронку, взбалтывают с небольшим количеством эфира, отделяют возможно тщательно от воды, затем эфирный раствор сушат обезвоженной сернонатровой солью, фильтруют через сухой слоеный фильтр, отгоняют эфир и окончательно сушат в шкафу. Затем отвешивают в небольшую коническую колбочку точно 3—5 г ацетилированного продукта, растворяют в нейтральном спирту и, прибавив фенолфталеина, осторожно

усредняют  $\frac{1}{2}$ -нормальным спиртовым раствором едкого кали до появления розовой окраски. Затем приливают избыток (30 — 40 куб. см) едкого кали, обмыливают на водяной бане в течение не менее  $\frac{1}{2}$  часа и оттитровывают обратно избыток едкого кали  $\frac{1}{2}$ -норм. раствором соляной кислоты.

В случае, если исследуются жирные кислоты, то количество едкого кали (в миллиграммах), пошедшее на обмыливание предварительно нейтрализованных на холоду ацетилованных кислот, отнесенное к 1 г, и дает ацетильное число.

Если же ацетилрованию подвергался нейтральный жир, то продукт на холоду не будет реагировать с щелочью, а для вычисления ацетильного числа нужно из полученного коэффициента обмыливания ацетилованного жира вычесть отдельно определенный коэффициент обмыливания исходного жира.

В настоящее время установлено, что описанный метод дает не вполне точные результаты, что обусловливается целым рядом побочных реакций. Для устранения большей части этих погрешностей предложено вместо жирных кислот или нейтрального жира подвергать ацетилрованию метиловые эфиры. Для получения эфиров жир кипятят в течение 8—12 час. с двойным — тройным количеством абсолютного метилового спирта и 1—2% крепкой серной кислоты; для свободных жирных кислот лучше брать 3%  $H_2SO_4$ ; если взять большой избыток метилового спирта, то достаточно 3—4-часового кипячения. Затем серную кислоту осторожно нейтрализуют, спирт отгоняют, полученную смесь эфиров промывают водой и сушат. Если подвергнуть метиловые эфиры ацетилрованию, то мы получим ацетильное число их, как разность между коэффициентами обмыливания первоначальных и ацетилованных эфиров. Ацетильное число метилового эфира практически равно ацетильному числу соответствующего триглицерида (для тристеарина, например, разница менее 0,5%).

#### Гидроксильное число.

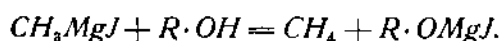
По Норманну, гидроксильное число выражает число миллиграмм едкого кали, идущее на нейтрализацию уксусной кислоты, образующейся при обмыливании ацетильного производного, полученного из 1 г жира. Таким образом, разница между ацетильным и гидроксильным числами заключается в том, что второе относится к 1 г исходного исследуемого жира, а первое — к 1 г ацетилованного жира или ацетилованных жирных кислот.

Для определения гидроксильного числа Норманн рекомендует следующий метод: 2 г нейтрального жира или метилового эфира жирных кислот ацетируют, как указано выше, а затем избыточный

уксусный ангидрид удаляют, нагревая продукт в течение  $\frac{1}{2}$  часа на водяной бане, причем над поверхностью его пропускают ток углекислоты. После этого к продукту ацелирования приливают 5 куб. см эфира, точно нейтрализуют  $\frac{1}{10}$ -норм. щелочью и, прилив избыток щелочи, обмывают. Гидроксильное число получают как разность между коэффициентами эфирности ацелированного продукта и исходного жира.

Хотя этот метод отличается простотой, но он также не свободен от некоторых ошибок.

Совершенно точные цифры получаются при определении по *Церевитинову*<sup>1)</sup> гидроксильного числа или непосредственно процентного содержания спиртовых гидроксильных групп в жирных кислотах. Этот метод основан на принципе реакции Гриньяра. Магний-иодметил реагирует с гидроксильной группой, отщепляя метан по схеме:



Подобным же образом реагирует также и гидроксил карбоксильной группы. Для определения гидроксильного числа берут выделенные из жира жирные кислоты, чтобы исключить действие глицеринового гидроксила, который может присутствовать в жире в виде моно-и диглицеридов. А количество карбоксильного гидроксила определяют отдельным титрованием.

Для приготовления иодметил-магния 9,6 г магния в виде стружек или измельченной магниевой ленты, предварительно тщательно обезжиренного, вносят в круглодонную колбу, вливают туда 100 г изоамилового эфира, высушенного над металлическим натрием, затем колбу закрывают пробкой с обратно поставленным холодильником, верхнее отверстие которого закрывают хлор-кальциевой трубкой, чтобы устранить возможность проникновения влаги из воздуха. Колбу охлаждают примерно до  $-10^\circ$  в смеси льда с снегом и затем через трубку холодильника вливают 35,5 г иодистого метила и вбрасывают кристаллик иода. Тотчас же начинается реакция образования магний-органического соединения. Когда реакция начинает замедляться, колбу подогревают еще в течение 1—2 часов, сначала осторожно, а под конец на кипящей водяной бане до тех пор, пока не растворится вполне магний, и отгонится избыточный иодистый метил. В плотно закупоренных и залитых парафином стеклянках раствор может сохраняться в течение 3—4 недель.

Для определения гидроксильного числа отвешивают 0,1—0,2 г тщательно высушенных в шкафу в токе сухой углекислоты жирных кислот

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. für analytische Chemie, 1913 г., 729 стр. Подробнее см.: Ф. В. Церевитинов. О применении магний-органических соединений в анализе. „Известия Московского Коммерческого Института“. Коммерческо-техническое отд., кн. IV, 1917 г.

в перегонную колбу (с боковой трубкой) емкостью в 75—100 куб. см, затем растворяют их в 15 куб. см сухого изо-амилового эфира или пиридина; последний сушат несколько дней над окисью бария, однако, и после этого он может еще реагировать с бромистым метил-магнием, почему лучше пользоваться амиловым эфиром, хотя последний очень дорог. Колбочку быстро закрывают пробкой, через отверстие которой вставляют небольшую капельную воронку с делениями, содержащую 8—10 куб. см заранее заготовленного раствора магний-органического соединения. А боковую трубку колбы соединяют с газовой бюреткой, наполненной ртутью, измерительную трубку которой лучше всего поместить в цилиндр с водой, чтобы избежать случайных колебаний температуры. Вместо перегонной колбы и капельной воронки можно с удобством пользоваться рекомендуемым Церевитиновым стаканчиком, на дне которого припаян второй небольшой стаканчик для помещения магний-органического соединения. Конечно, все части прибора должны быть предварительно тщательно высушены. Приводят содержимое всей системы к атмосферному давлению, затем поворачивают двухходный кран бюретки так, чтобы соединить ее с воздухом и, поднимая напорную трубку, заполняют всю бюретку ртутью. Тогда, снова повернув кран, соединяют бюретку с колбочкой, вливают в нее из воронки около 5 куб. см раствора магний-органического соединения и взбалтывают. Тотчас начинается энергичное выделение газа, для окончания реакции колбочку подогревают, помещая ее в стакан с теплой водой. Когда объем газа перестанет увеличиваться, и прибор в течение 10—15 мин. примет снова температуру комнаты, измеряют объем метана, вычитают объем влитого из капельной воронки раствора, приводят объем к 0° и 760 мм давления. Процентное содержание гидроксила (сумма спиртового и карбоксильного) вычисляется по следующей формуле:

$$A = \frac{v \cdot 0,000719 \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot s} = 0,0764 \cdot \frac{v}{s},$$

где  $v$  есть наблюденный объем метана, 0,000719 — вес 1 куб. см. метана при 0° и 760 мм, 16 — молекулярный вес метана, 17 — молекулярный вес гидроксила,  $s$  — навеска исследуемых жирных кислот.

Процентное содержание кислотного гидроксила определяется титрованием щелочью совершенно таким же методом, как при определении коэффициента кислотности и вычисляется по формуле:

$$B = \frac{17 \cdot T \cdot n \cdot 100}{56 \cdot a} = 30,357 \frac{T \cdot n}{a},$$

где 17 — молекулярный вес гидроксильной группы, 56 — молекулярный вес едкого кали,  $a$  — навеска жирных кислот,  $n$  — число куб. см

$\frac{1}{10}$ -норм. спиртового раствора едкого кали, пошедшее на титрование этой навески,  $T$ — титр этого раствора.

Процентное содержание спиртовых гидроксильных групп получаем, как разность  $A - B$ .

Церевитинов дает следующие цифры для сравнения своего метода с обычным методом Бенедикт-Ульцера.

Жирные кислоты из масел	Ацетильное число по Бенедикт-Ульцеру	% гидроксила в жирных кислотах	
		вычислено по ацетилян. числу	получ. по мет. Церевитинова
Хлопчатниковое . . . . .	16,6	0,51	0,30—0,34
Конопляное . . . . .	7,5	0,23	0,24
Льняное . . . . .	8,5	0,26	0,27
Маковое . . . . .	13,1	0,40	0,40
Оливковое . . . . .	4,7—10	0,15—0,31	0,36—0,42
Касторовое . . . . .	153,4—156	5,37—5,38	5,34—5,36
Сурепное . . . . .	6,3	0,19	0,26
Кунжутное . . . . .	11,5	0,34	0,25

Пересчет произведен, принимая во внимание, что 1 единица ацетильного числа соответствует 0,030335% гидроксила в исходном веществе.

### С. Количественное исследование отдельных составных частей жира.

#### Определение среднего молекулярного веса смеси жирных кислот.

В виду того, что в состав жиров большую часть входят глицериды нескольких жирных кислот, иногда отличающихся довольно значительно по своему частичному весу, и что разделение этих кислот представляет значительное затруднение, то при решении многих аналитических весовых задач довольствуются определением среднего частичного веса смеси кислот.

При определении, например, % содержания свободных жирных кислот в данном образце жира титрованием определяется количество щелочи, идущее на нейтрализацию их, но вес их на основании найденного коэффициента кислотности точно рассчитать нельзя до тех пор, пока не будет известен их средний частичный вес. Иногда ограничиваются тем, что пересчитывают *на олеиновую кислоту*, но понятно, что это допущение весьма произвольно, так как в жире в свободном



состоянии может находиться не только олеиновая кислота, но и другие кислоты как большего, так и меньшего частичного веса.

Для определения среднего молекулярного веса жирных кислот выделяют их из жира обычным путем, обмыливая жир спиртовым раствором щелочи, причем необходимо перед прибавкой минеральной кислоты тщательно удалить спирт выпариванием, чтобы избежать образования этиловых эфиров жирных кислот. Около 1 г промытых и высушенных жирных кислот точно взвешивают, приливают 20 куб. см  $\frac{1}{2}$ -норм. спиртового раствора едкого кали и обмыливают, как обычно при определении коэффициента обмыливания, в течение  $\frac{1}{2}$  часа на водяной бане, а затем оттитровывают избыток щелочи  $\frac{1}{2}$ -норм. раствором соляной кислоты.

Обозначим через  $K$  количество миллиграмм едкого кали, израсходованного на нейтрализацию 1 г или 1.000 миллиграмм жирных кислот.

Если  $m$ —искомый средний частичный вес, то так как все жирные кислоты одноосновны, ему соответствует коэффициент кислотности, эквивалентный частичному весу едкого кали или 56,1. Отсюда по пропорции  $m$  во столько раз больше или меньше 1000, во сколько 56,1 больше или меньше  $k$ :

$$m : 1000 = 56,1 : k; \text{ имеем, что } m = \frac{56100}{k}.$$

Простое титрование спиртового раствора жирных кислот щелочью при комнатной температуре нередко дает слишком малый расход щелочи и, следовательно, слишком высокий молекулярный вес, потому что жирные кислоты, в особенности выделенные из несвежего, лежалого жира, часто содержат значительное количество ангидридов и лактонов, расщепляющихся только при кипячении с избытком щелочи.

Тортелли и Пергами приводят следующую таблицу средних молекулярных весов жирных кислот из различных жиров, определенных описанным методом.

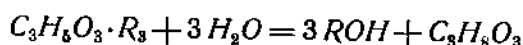
Название жира	Средн. молекулярный вес жирных кислот
Миндальное масло . . . . .	277,5
Хлопчатниковое масло . . . . .	274,3
Арахидное " . . . . .	280,5
Сурепное (кользовое) масло . . . . .	309,1
Касторовое масло . . . . .	296,7
Льняное " . . . . .	273,2
Оливковое " . . . . .	279,1
Говяжье сало . . . . .	270,8
Свиное " . . . . .	276,2

Как видно, характерным высоким молекулярным весом обладают кислоты сурепного и касторового масла.

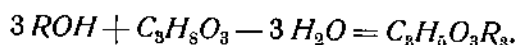
Если допустить, что исследуемый жир не содержит никаких посторонних примесей, глицеридов растворимых в воде жирных кислот и большого количества свободных жирных кислот, то можно приблизительно вычислить средний молекулярный вес жирных кислот и по числу Генэра, т.-е. по процентному содержанию нелетучих и нерастворимых жирных кислот.

Пусть  $m$  искомый средний частичный вес жирных кислот,  $H$ —число Генэра и  $n$ —количество жирных кислот, выделенное из одной частицы нейтрального жира, очевидно равно  $\frac{1}{100} H$ .

Из общей формулы разложения жиров, где  $R$  обозначает радикал жирных кислот:



видно, что тройной частичный вес жирных кислот + вес глицерина, за вычетом веса трех частиц воды, равен частичному весу жира:



Или подставляя буквы и числовые эквиваленты, имеем:

$$3m + 92 - 54 = C_3H_5O_3 R_3,$$

так что частичный вес жира равен  $3m + 38$ .

Количество же жирных кислот, выделяемых из одной частицы нейтрального жира  $n$ , очевидно будет во столько раз меньше 1, во сколько тройной частичный вес жирных кислот меньше частичного веса жира:

$$n : 1 = 3m : 3m + 38 \text{ или } n = \frac{3m}{3m + 38}.$$

Но  $n$ , вместе с тем, как выше сказано, равно  $\frac{1}{100} H$ ; следовательно:

$$\frac{H}{100} = \frac{3m}{3m + 38}; \text{ откуда } m = \frac{38 H}{3(100 - H)}.$$

Так, если найденное общее % содержание жирных кислот в масле = 95,6, то средний частичный вес их определенный по этой формуле = 275.

Средний частичный вес всех кислот, содержащихся в жире, как растворимых, так и нерастворимых, можно также вычислить, зная коэффициент обмыливания жира и допуская по прежнему, что жир не содержит свободных жирных кислот и посторонних веществ.

Так как по вышеизложенному, для обмыливания 1 частицы или  $3m + 38$  частей жира нужно 3 частицы или  $3 \times 56,1 = 168,3$  частей едкого кали, то

$$1 : \frac{k}{1000} = (3m + 38) : 168,3, \text{ или } m = \frac{1}{3k} (168300 - 38k),$$

откуда  $m$  легко высчитать, определив коэффициент обмыливания. Например, по найденному коэффициенту обмыливания сала, равному 196, из формулы определяется средний частичный вес жирных кислот, равный 273,2 и близкий к ранее высчитанному, на основании данных Генэра.

Для коровьего масла, коэффициент обмыливания которого = 227, средний частичный вес жирных кислот равен 234,2.

Можно экспериментально определять средний молекулярный вес жирных кислот также и по методу Беккмана, основанному на точном определении понижения точки замерзания или повышения точки кипения растворителя, благодаря присутствию в нем растворенного вещества. По закону Рауля:

$$M = C \frac{p}{t},$$

причем  $M$  — искомый молекулярный вес,  $p$  — вес испытуемого вещества в граммах на 100 г растворителя,  $t$  — наблюденное понижение точки замерзания или повышение точки кипения в градусах Ц,  $C$  — константа растворителя.

Техника определения молекулярного веса описана подробно в учебниках органической и физической химии. Здесь мы укажем только на предложенный в 1922 году метод Раста, отличающийся чрезвычайной простотой.

Раст <sup>1)</sup> предложил в качестве растворителя употреблять камфору, которая обладает очень большой константой для понижения точки замерзания, именно, 400, которая во много раз больше констант других, обычно применяемых растворителей (вода — 19, ледяная уксусная кислота — 39, бензол — 53, фенол — 75, нафталин — 69). Поэтому по методу Раста можно обойтись без дорого стоящего прибора Беккмана, а пользоваться обыкновенным термометром и приспособлениями, применяемыми обычно при определении температуры плавления. Второе преимущество этого метода заключается в том, что для определения достаточно нескольких миллиграмм вещества. По точности получаемых результатов метод Раста не уступает Беккмановскому.

По Расту отвешивают в пробирку 0,1—0,2 г камфоры, температура плавления которой заранее точно определяется, затем туда же

<sup>1)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1922, стр. 1051.

вносят навеску (0,03 — 0,1 г) исследуемого вещества, помещают пробирку в стакан с серной кислотой и осторожно подогревают до получения прозрачного раствора. Когда это достигнуто, пробирку вынимают из кислоты, дают ей охладиться, извлекают застывший сплав шпателем на часовое стекло, тщательно измельчают и перемешивают. Часть сплава с помощью тонкой стеклянной палочки набивают в тонкостенную, снизу запаянную капиллярную трубку, около 1 мм диаметром, как это обычно делается при определении температуры плавления. Затем трубка укрепляется с помощью резинового колечка на трубку обыкновенного, выверенного термометра так, чтобы запаянный конец капилляра, содержащий сплав, приходился вровень с шариком термометра, и погружается в стакан с крепкой серной кислотой, подогреваемый с таким расчетом, чтобы вблизи точки плавления термометр повышался примерно на 1° в 1 минуту. Отдельные кусочки смеси начинают спекаться уже значительно ниже точки плавления; под конец в прозрачном растворе остается ясно заметный скелет камфоры. Температура, при которой исчезает последний кристаллик камфоры, принимается за температуру плавления.

Молекулярный вес определяется из уравнения:

$$M = \frac{400 \cdot a \cdot 100}{b \cdot t},$$

где  $a$  — навеска исследуемого вещества,  $b$  — навеска камфоры,  $t$  — наблюдаемое понижение температуры плавления.

Метод Раста не применим, конечно, в тех случаях, когда исследуемое вещество при температуре плавления камфоры (177,5°) уже разлагается.

Не следует упускать из вида, что некоторые вещества, особенно содержащие гидроксил, имеют склонность в некоторых растворителях образовывать продукты ассоциации с двойным и даже с еще более высоким молекулярным весом. Поэтому в сомнительных случаях рекомендуется производить несколько определений в различных растворителях, по преимуществу не действующих ассоциирующим образом, каковы уксусная кислота, фенол, анилин, стеариновая кислота.

#### Определение содержания свободных жирных кислот и нейтрального жира.

Зная коэффициент кислотности данного жира  $s$  и средний молекулярный вес выделенных из него жирных кислот  $m$ , можно вычислить весовое содержание свободных жирных кислот  $F$  по уравнениям:

$$56,1 : m = \frac{s}{10} : F; \quad F = \frac{m \cdot s}{561}.$$

Так как, по предыдущему, молекулярный вес  $m = \frac{56100}{k}$ , где  $k$  — коэффициент кислотности или число нейтрализации жирных кислот, то, подставив  $m$  в предыдущее выражение, получим:

$$F = \frac{100 \cdot s}{k},$$

т. е. процентное содержание свободных жирных кислот выражается отношением числа нейтрализации свободных кислот к числу нейтрализации всех жирных кислот, помноженным на 100.

Содержание нейтрального жира в % получим, вычтя из 100 содержание необмыливаемых и других примесей и свободных жирных кислот.

#### **Определение содержания летучих и растворимых в воде жирных кислот.**

В большинстве случаев летучие жирные кислоты и растворимые жирные кислоты идентичны; так, например, 90% летучих кислот коровьего масла относятся к легко растворимым. Исключением является кокосовое масло, летучие жирные кислоты которого почти совсем не растворяются в воде. С другой стороны, в японском воске найдена двусосновая японская кислота, растворимая в воде, но нелетучая.

По методу Рейхерт-Мейссля определяется только часть содержащихся в жире летучих кислот, а для определения общего содержания их поступают так: 5 г жира обмыливают 60 куб. см  $\frac{1}{2}$ -норм. спиртового раствора едкого кали, избыток щелочи оттитровывают  $\frac{1}{2}$ -норм. соляной кислотой и таким образом определяют коэффициент обмыливания. Затем выпаривают для удаления спирта, растворяют мыло в воде и раствор обрабатывают соляной кислотой для выделения жирных кислот, которые отфильтровывают и промывают, как это делается при определении числа Генэра. Полученные нерастворимые в воде жирные кислоты растворяют в спирте и титруют  $\frac{1}{2}$ -норм. раствором едкого кали. Если полученное число нейтрализации вычтеть из коэффициента обмыливания, то получим число, которое показывает, какое количество едкого кали необходимо для нейтрализации содержащихся в жире растворимых в воде жирных кислот.

Если имеют в виду более подробное исследование летучих жирных кислот, то обмыливают более или менее значительное количество жира, удаляют выпариванием спирт, переносят мыло в колбу, разлагают серной кислотой и отгоняют кислоты с водяным паром, который получается в отдельной колбе, снабженной предохранительной трубкой, или в медном парообразователе. Отогнанные кислоты осторожно усредняют щелочью, затем обработкой раствором азотнокислого

серебра переводят в серебряные соли. Осторожным прокаливанием навески серебряной соли можно определить содержание в ней серебра, а по последнему судить о характере кислот. Можно также летучие кислоты предварительно подвергнуть дробной перегонке, а затем уже перевести в серебряные соли.

#### Разделение насыщенных и ненасыщенных жирных кислот.

Для качественного определения присутствия жидких ненасыщенных кислот в смеси их с твердыми можно пользоваться определением иодного числа. Если оно равно нулю, то ненасыщенных кислот в смеси не содержится.

Для качественного определения твердых жирных кислот в смеси их с жидкими Аллен обмывает жидкий жир спиртовым раствором едкого кали, прибавляет к полученному мылу фенолфталеин, нейтрализует уксусной кислотой, фильтрует и смешивает фильтрат с двумя объемами эфира и спиртового раствора уксуснокислого свинца, причем в присутствии твердых кислот образуется белый осадок.

Для количественного разделения твердых и жидких кислот было предложено несколько методов, однако, все они не вполне точны.

Наиболее старый и до сих пор чаще других применяемый метод Варрентраппа основан на том, что свинцовые соли жидких жирных кислот (олеиновой, льняной, линоленовой и др.) растворяются в эфире, тогда как свинцовые соли твердых кислот (пальмитиновой, стеариновой и т. д.) в нем почти нерастворимы. Хотя уже с несомненностью доказано, что метод Варрентраппа не дает вполне точных результатов, так как, с одной стороны, небольшие количества солей твердых кислот растворяются в эфире, а с другой стороны, и свинцовые соли ненасыщенных жирных кислот отчасти остаются нерастворенными, мы все-таки описываем одну из модификаций этого метода, так как вполне точного метода для этой цели еще не выработано.

5 г жира обмывают, как обычно, в конической колбочке 20 куб. см 2-норм. спиртового раствора едкого кали; прибавив фенолфталеина, мыло слегка подкисляют крепкой уксусной кислотой и затем точно нейтрализуют  $\frac{1}{10}$ -нормальной щелочью. Из этого раствора осаждают свинцовые мыла, приливая понемногу при взбалтывании нагретую до кипения смесь 50 куб. см 10 $\frac{0}{10}$ -ного раствора уксуснокислого свинца и 200 куб. см воды. По охлаждении сливают прозрачную жидкость (в случае надобности через фильтр); мыло остается приставшим к стенкам колбы, его промывают горячей водой, тщательно сливают воду и удаляют последние следы ее роликком из фильтровальной бумаги. Продолжительное высушивание свинцовых мыл избегают для устранения возможности окисления. Затем мыла

взбалтывают с 150 куб. см эфира, сначала на холоду, а затем при подогревании с обратно поставленным холодильником. Оседающие на дно нерастворимые свинцовые соли твердых кислот по охлаждении отфильтровывают через тот же фильтр и промывают небольшими порциями (каждая около 30 куб. см) эфира до тех пор, пока проба фильтрата после выпаривания и разложения остатка разведенной соляной кислотой не даст твердую, не маслообразную жирную кислоту. Соединенные эфирные вытяжки разлагают взбалтыванием в делительной воронке с разбавленной соляной кислотой. Когда жидкость отстоится, нижний водный слой спускают, а эфирный раствор ненасыщенных жирных кислот промывают водой до исчезновения следов свинца и минеральной кислоты, освобождают от эфира, отгоняя последний (в случае содержания сильно ненасыщенных кислот, лучше в струе водорода), и взвешивают.

Для выделения твердых кислот фильтр, на котором собрана часть нерастворимых свинцовых мыл, вынимают из воронки и направляют для того, чтобы быстрее испарился эфир. Тогда свинцовые мыла легко отделяются от фильтра и их по возможности без потерь переносят в колбу, на стенках которой пристала остальная часть свинцовых мыл. Кипячением с разбавленной соляной кислотой их разлагают, и по охлаждении извлекают твердые жирные кислоты энергичным взбалтыванием с эфиром. После испарения эфира остаток сушат в шкафу и взвешивают. Чтобы выяснить, насколько тщательно выполнено разделение кислот и как значительно содержание ненасыщенных кислот в выделенных твердых кислотах, определяют иодное число последних.

При исследовании жиров с большим содержанием растворимых в воде насыщенных твердых жирных кислот, каковы, например; коровье масло, кокосовое и т. д., следует иметь в виду, что свинцовые соли этих кислот растворимы в эфире, и потому при выделении описанным методом ненасыщенные кислоты в этом случае всегда содержат примесь насыщенных с низким молекулярным весом. Для изолирования ненасыщенных кислот из названных масел поэтому необходимо выделенные жидкие кислоты подвергнуть многократной обработке горячей водой или же с самого начала брать для обработки только нерастворимые в воде кислоты.

Способ Варрентраппа неприменим или применим лишь условно в присутствии ненасыщенных твердых кислот, каковы, например, эруковая, содержащаяся в сурепном масле, и изоолеиновая — в стеарине, полученном обмыливанием сала серной кислотой. Свинцовые соли этих кислот мало растворимы в эфире на холоду.

Более точные результаты получаются при разделении жирных кислот в виде таллиевых солей по следующему методу: 1 г жирных

кислот растворяют в 50 куб. см 96%-го спирта, точно нейтрализуют  $\frac{1}{2}$ -норм. спиртовым раствором едкого кали, приливая последний из бюретки в присутствии фенолфталеина. Обозначим через  $\alpha$  количество куб. см пошедшего на нейтрализацию едкого кали. Прибавляют 75 —  $\alpha$  куб. см спирта и 65 куб. см воды и при комнатной температуре смешивают с 35 куб. см водного 4%-го раствора сернокислого таллия. Выпавшим таллиевым солям твердых кислот дают хорошо осесть и затем отфильтровывают их через плоеный фильтр, который глубоко вдвигают в большую воронку, окруженную водяным резервуаром, в котором поддерживают температуру +15°. Осадок на фильтре промывают 50%-ным спиртом, к которому прибавляют несколько капель 4%-ного раствора сернокислого таллия. Как из осадка, так и из фильтрата выделяют жирные кислоты разбавленной серной кислотой и извлекают эфиром. Эфирные растворы промывают водой для удаления серной кислоты, сушат, оставляя на ночь настаиваться над прокаленной сернонатровой солью, сливают, промывают глауберову соль тщательно эфиром, осторожно отгоняют последний, в случае надобности в струе инертного газа, сушат в вакуум-эксикаторе при 50° и взвешивают.

Этот метод, опубликованный Гольде в 1924 г., также непригоден для отделения твердых ненасыщенных кислот, как эруковая, и требует еще проверки по отношению к низшим членам ряда насыщенных кислот.

По методу, предложенному Грином и Янко, жирные кислоты переводят в этиловые эфиры. С этой целью высушенные кислоты обрабатывают 1 — 3%-ым раствором концентрированной серной кислоты в абсолютном спирте. Полученный раствор нагревают с обратно поставленным холодильником до тех пор, пока проба, тщательно отмытая водой от серной кислоты, не будет обладать нейтральной реакцией, что укажет на полное переведение кислот в эфиры. Когда это достигнуто, осторожно нейтрализуют серную кислоту спиртовым раствором щелочи и отгоняют невступивший в реакцию спирт, а затем промывают водой для удаления сернонатровой соли и сушат эфиры без доступа воздуха (в струе углекислоты). Не менее 15 — 20 г полученных этиловых эфиров подвергают затем бромированию, для чего их растворяют в пятикратном количестве хлороформа или четыреххлористого углерода, охлаждают раствор до 0° или даже несколько ниже и приливают при помешивании по каплям отвешенное или отмеренное по объему количество брома, необходимое для насыщения двойных связей, которое не трудно вычислить, зная иодное число взятых жирных кислот, а, следовательно, и их этиловых эфиров и помножив присоединяемое количество иода



на коэффициент  $0,63 \left( = \frac{79,96}{126,85} \right)$ . Берут небольшой избыток брома. Конец бромирования обыкновенно отмечается переменной окраски в светло-коричневую, можно пользоваться и иод-крахмальной бумажкой. Затем оставляют постоять  $\frac{1}{2}$  часа на холоду, отгоняют растворитель в токе углекислоты на водяной бане, промывают остаток сначала раствором двууглекислотной соли, потом водой и сушат в сушильном шкафу в токе углекислоты. Далее подвергают полученную смесь бромированных эфиров фракционированной перегонке под сильным разрежением. Для отгонки берут колбочку не более 4—5 см диаметром с короткой шейкой и с отводной трубкой, расположенной как можно ниже (всего на 1— $1\frac{1}{2}$  см над шаром). При употреблении большой колбы трудно избежать перегрева и частичного разложения бромпроизводных. Холодильник не нужен; приемником служит вторая перегонная колбочка с высоко-расположенной отводной трубкой. Главное же условие успеха — достаточно высокое разрежение; давление должно быть не более 2—3 мм, в крайнем случае 4—5 мм ртутного столба. Предварительно из прибора воздух вытесняют углекислотой, затем производят разрежение, нагревают масляную баню, в которую погружена дистилляционная колбочка, и во время перегонки пропускают по капилляру, впаянному в колбу, слабый ток углекислоты, чтобы давление, однако, не превышало указанного.

При 2 мм до  $175^{\circ}$  перегоняются эфиры насыщенных кислот до стеариновой включительно, тогда как бромированные эфиры ненасыщенных кислот остаются неперегаженными и разлагаются только при более высоких температурах. При навеске 20 г перегонка длится около  $\frac{1}{2}$  часа. Погон получается бесцветным и содержит лишь незначительную примесь свободных кислот. Если сумма весов погона и остатка в колбе соответствует взятой навеске, то при перегонке не произошло отщепления бромистого водорода.

Для восстановления бромпродуктов в свободные ненасыщенные кислоты остаток перегонки промывают сначала раствором двууглекислотной соли, потом водой, затем тщательно сушат и, наконец, восстанавливают цинком и соляной кислотой в спиртовом растворе. Нагревают до кипения 10 г бромпроизводных с 15 куб. см спирта и 10 г цинка (химически чистого, гранулированного), затем, из капельной воронки медленно (в течение 20 минут) приливают 15 куб. см 5-нормального спиртового раствора хлористого водорода, после чего нагревают еще 20 минут. Продукт реакции выливают в воду, извлекают жирные кислоты эфиром, отгоняют последний, остаток сушат и взвешивают. При правильной работе он содержит лишь следы брома. Если качественная проба по Бельштейну (накаливанием

с окисью меди) покажет, что отогнанные эфиры насыщенных кислот содержат бром, то их также нужно подвергнуть восстановлению, а затем можно определить их иодное число, которое покажет, насколько велика примесь ненасыщенных кислот и даст возможность внести соответствующую поправку.

Если большая часть исследуемых кислот относится к ненасыщенным, тогда перегонка идет не так гладко и для получения удовлетворительных результатов полезно прибавить отвшенное количество этилового эфира стеариновой кислоты или смеси насыщенных кислот.

Так как бромированные эфиры сильно ненасыщенных кислот разлагаются уже при температурах ниже 175°, то в присутствии больших количеств льняной, линоленовой и т. под. кислот целесообразно подвергать бромированию непосредственно смесь свободных кислот, а затем отделить бромиды наиболее не насыщенных кислот обработкой нефтяным эфиром, в котором гекса- и октобромиды совершенно нерастворимы, а тетрабромиды несколько растворимы. Эфирный раствор после отгонки растворителя обрабатывают абсолютным спиртом с небольшой прибавкой бромистого водорода. В дальнейшем поступают по вышеизложенному.

Если предварительно разделить твердые и жидкие кислоты, пользуясь растворимостью калийных солей последних в ацетоне, а смесь твердых кислот обработать по способу Грина и Янко, то можно выделить даже небольшие количества ненасыщенной твердой кислоты (напр., эруковой) из смеси с насыщенными кислотами.

Томас и Кан-Лан-Ю в 1923 г. разработали способ разделения жирных кислот, основанный на различной растворимости магnezиальных солей в спирте. При 25° в 100 г 90%-го спирта растворяется 0,007 г стеариново-магnezиевой соли, 0,006 г лигноцериново-магnezиевой соли и 8,6 г олеиново-магnezиевой. Подобным же образом относятся магnezиевые соли, с одной стороны, арахидиновой и эруковой кислот, с другой стороны, льняной и линоленовой. При работе по этому методу поступают так: 10 г жира обмывают спиртовым раствором едкого кали, нейтрализуют в присутствии фенолфталеина спиртовым раствором уксусной кислоты (20 г кислоты на 80 куб. см спирта), затем прибавляют спиртового едкого кали до появления слабо-розовой окраски и 25 куб. см раствора уксуснокислого магnezия (в 100 куб. см воды растворяют 50 г уксуснокислого магnezия и прибавляют 300 куб. см спирта), кипятят, оставляют в покое на ночь при температуре +10° и фильтруют. Осадок промывают 30 куб. см 90%-го спирта и разлагают соляной кислотой. Выделившиеся при этом твердые кислоты отфильтровывают, растворяют в 60 куб. см

90%-го спирта при нагревании, оставляют на ночь для кристаллизации при температуре 20—25°, промывают 10 куб. см 90%-го спирта, затем 10 куб. см 70%-го спирта, растворяют в абсолютном спирте, выпаривают при 80° до суха, взвешивают и вносят поправку на растворимость в маточной и в промывных жидкостях. Нерастворимые в 90%-ом спирте магниевые мыла из сурепного масла состоят, главным образом, из эруковокислого магния и при разложении соляной кислотой дают только следы кислот нерастворимых в 90%-ом спирте (лигноцериновой и арахиновой). Выделенные при этом из сурепного масла ненасыщенные кислоты имеют температуру плавления 35°, молекулярный вес 328 и иодное число 70—72; тогда как для чистой эруковой кислоты эти константы таковы: 33,5°, 338,5 и 75,0°.

#### Определение отдельных твердых насыщенных жирных кислот.

Для количественного разделения твердых кислот можно пользоваться методом фракционированного осаждения уксусно-магниевого солью по Гейнтцу.

С этой целью 1—2 г смеси кислот растворяют в таком количестве горячего спирта, чтобы раствор оставался прозрачным при охлаждении до комнатной температуры. Нагревают и осаждают спиртовым раствором уксуснокислого магния, причем магниевого соли берут только  $\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{40}$  часть по весу жирных кислот. Образовавшийся осадок магниезального мыла отфильтровывают через воронку с отсасыванием, а к фильтрату прибавляют немного аммиака для нейтрализации образовавшейся свободной уксусной кислоты; затем вновь осаждают таким же количеством уксусно-магниевого соли, снова отфильтровывают осадок и продолжают операцию до тех пор, пока не перестанет выпадать осадок. При кристаллизации не следует допускать слишком сильного понижения температуры жидкости, чтобы вместе с магниевыми мылами не выпала часть жирных кислот. Каждый из осадков ополаскивают на фильтре небольшим количеством спирта, затем переносят в пробирки и разлагают нагреванием с разведенной соляной кислотой при взбалтывании. После отстаивания и охлаждения застывшие кислоты отделяют от водной жидкости и перекристаллизовывают из небольшого (приблизительно десятикратного от веса осадка) количества спирта. Для каждой фракции кислот определяют температуру плавления и молекулярный вес.

Если при описанной работе и будут получены в некоторых фракциях чистые индивидуумы, то все-таки трудно судить о их количествах. Более или менее точное представление о процентном содержании каждого компонента можно получить только путем вычисления, определив молекулярный вес смеси и каждого из компонентов.

Положим, мы нашли, что испытуемая смесь кислот, молекулярный вес которой обозначим через  $m$ , состоит из двух компонентов, содержание которых в смеси обозначим через  $x\%$  и  $y\%$ , а молекулярные веса через  $m_1$  и  $m_2$ ; тогда мы можем составить два уравнения:

$$x + y = 100; \quad \frac{x}{m_1} + \frac{y}{m_2} = \frac{100}{m},$$

а отсюда найдем:

$$x = 100 \cdot \frac{m_1(m - m_2)}{m(m_1 - m_2)}; \quad y = 100 \cdot \frac{m_2(m - m_1)}{m(m_1 - m_2)}$$

Иногда производят фракционированное осаждение жирных кислот с помощью спиртового раствора уксуснокислого лития или уксуснокислого бария.

*Фракционированная перегонка в вакууме.* Значительно быстрее, нежели дробным осаждением, можно достигнуть разделения смеси жирных кислот на отдельные составные части путем перегонки в разреженном пространстве. Для того, чтобы избежать разложения кислот, лучше пользоваться большим разрежением, которого можно достигнуть с помощью ртутного насоса или масляного насоса Гедэ.

Температуры кипения высших насыщенных жирных кислот в вакууме:

	При 15 мм	Абсолютн. вакуум
Лауриновая кислота . . . . .	176°	102°
Миристиновая . . . . .	196,5°	121 — 122°
Пальмитиновая . . . . .	215°	138 — 139°
Стеариновая . . . . .	232°	154,5 — 155,5°
Бегеновая . . . . .	при 15—16 мм	262—265°

*Перегонка смеси жирных кислот с водяным паром* также может привести к разделению кислот, так как оказывается, что летучесть жирных кислот при этом регулярно понижается с повышением молекулярного веса. Количество кислоты, отгоняющейся с 100 куб. см воды, для каждого отдельного индивидуума представляет величину приблизительно постоянную. Число куб. сантиметров  $\frac{1}{20}$ -норм. раствора едкого кали, идущее на нейтрализацию кислоты, увлекаемой 100 куб. см воды, называется *коэффициентом летучести*. Для пальмитиновой кислоты этот коэффициент составляет 0,6, для стеариновой—0,2.

Если перегонке подвергается смесь кислот, то коэффициент летучести определяется по правилу смешения. Так для смеси  $x$  частей

кислоты  $A$  и  $1-x$  частей кислоты  $B$  коэффициент летучести  $= a \cdot x + (1-x)b$ , где  $a$  и  $b$  означают коэффициенты летучести отдельных компонентов  $A$  и  $B$ . При повторных перегонках содержание легко летучих составных частей в смеси уменьшается, причем и коэффициент летучести падает, таким образом удается смесь фракционировать на отдельные составные части.

*Количественное определение стеариновой кислоты в смесях жирных кислот* основывается на том, что стеариновая кислота нерастворима в насыщенном при  $0^\circ$  спиртовом растворе стеариновой кислоты, тогда как пальмитиновая, миристиновая, олеиновая и другие в нем растворимы.

Для этого определения заготавливают раствор стеариновой кислоты таким образом: 3 г кислоты растворяют в 1 литре теплого 95%-ного спирта и оставляют на ночь при температуре  $0^\circ$  в ящике с двойными стенками, наполненном льдом. На другой день раствор отфильтровывают от осадка через воронку, помещенную в ледяную ванну, в качестве таковой может служить большая стеклянка, у которой отрезают дно. Стеклянку опрокидывают горлом вниз и закрывают его пробкой с двумя отверстиями, через одно из которых пропускают длинную трубку воронки, а через другое изогнутую трубку с зажимом для спуска время от времени воды, образующейся при таянии льда, кусками которого заполняется вся стеклянка. Снаружи стеклянку обертывают войлоком.

Отвешивают точно около 0,5 г твердых исследуемых кислот или около 5 г, если исследуется жидкая смесь кислот; помещают в колбу в 150 куб. см емкостью, вливают примерно 100 куб. см заготовленного раствора стеариновой кислоты, закрывают колбу пробкой, через которую проходит трубка обратного поставленного холодильника и ставят колбу на водяную баню. Полученный раствор охлаждают в течение ночи до  $0^\circ$  в наполненном льдом ящике с двойными стенками, промежуток между которыми заполнен шерстью и опилками; ящик закрывают двумя крышками, между которыми кладут подушку из фланели, набитую шерстью. Для содействия кристаллизации на следующее утро колбу осторожно встряхивают, поместив в воду с плавающими кусками льда, где и оставляют ее еще на  $\frac{1}{2}$  часа.

Затем спиртовой раствор возможно совершенно отсасывается с помощью приспособления, изображенного на рис. 23, причем колба  $a$  все время остается в ледяной воде. Колоколообразное расширение отсасывающей воронки  $b$ , обтянутое тонким мытым коленкором, должно иметь в диаметре не более 6 мм. Фильтрат должен быть совершенно прозрачным. В случае, если выделившаяся стеариновая кислота будет забивать поры коленкорового фильтра, то можно филь-

тровать через вышеописанную воронку, охлаждаемую льдом, к которому прибавляют немного соли, чтобы поддерживать достаточно низкую температуру.

Кристаллический осадок промывают три раза, каждый раз 10-ью куб. см насыщенного спиртового раствора стеариновой кислоты, охлажденного до 0°; затем растворяют вместе с приставшими к воронке частицами в горячем спирте, отгоняют последний и взвешивают остаток в тарированной чашке. Так как к стенкам колбы и к кристаллам стеариновой кислоты пристаёт некоторое количество промывной жидкости, то необходимо ввести поправку, именно, вычсть из полученного веса стеариновой кислоты 0,005 г. Температура плавления выделенной стеариновой кислоты должна быть не ниже 68°. Посторонние жирные кислоты, как летучие, так и нелетучие, насыщенные и ненасыщенные, не влияют на точность получающихся результатов, исключение представляют арахидовая, лигноцеридовая и другие кислоты, плавящиеся выше стеариновой, которые труднее растворимы в спирте.

Описанный метод даёт приблизительно количественные результаты, если содержание стеариновой кислоты в смеси не менее 0,1 г, в противном случае вследствие явления пересыщения получаются неправильные результаты.

*Определение арахидовой и лигноцеридовой кислот.* Эти кислоты содержатся в масле земляных орехов (арахидное масло). Для выделения их по Тортелли и Ружжери поступают таким

образом: в зависимости от того, выделяют ли кислоты из чистого арахидного масла или из смеси его с другими жирами, берут навеску от 10 до 40 г масла, обмывают, разлагают мыла соляной кислотой, растворяют выделившиеся жирные кислоты в 90%-ном спирте и прибавляют раствор уксусно-свинцовой соли. Выпавшие свинцовые мыла экстрагируют эфиром в приборе Сокслета. Оставшиеся нерастворенными свинцовые мыла твердых кислот смывают эфиром в делительную воронку, причем объем смеси доливают эфиром до 220 куб. см. Затем смесь обрабатывают 20%-ной соляной кислотой и промывают водой. Выделенные твердые кислоты растворяют при нагревании на водяной бане до 60° в 100 куб. см 90%-ного спирта, к которому прибавляют каплю соляной кислоты. Полученный раствор оставляют стоять в покое на 2—3 часа при температуре 15—20°, причем выделяются тонкие

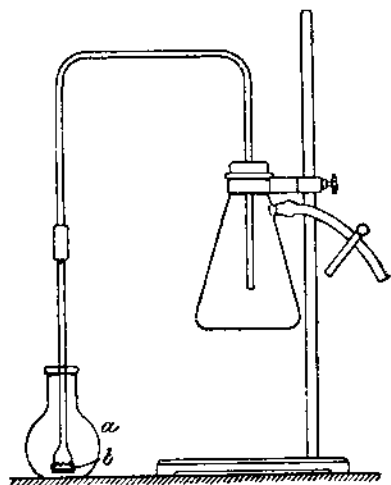


Рис. 23.

блестящие иглы лигноцериновой кислоты и очень тонкие перламутровые пластинки арахиновой. Выделившиеся кристаллы переносят на фильтр, промывают три раза 10-ью куб. см спирта (90%-ного) и затем несколько раз 70%-ным спиртом, после чего кристаллы на фильтре растворяют в кипящем абсолютном спирте и собирают фильтрат в колбочку. После отгонки спирта остаток растворяют в 100 куб. см 90%-ного спирта с прибавкой 1 капли очень разбавленной соляной кислоты при нагревании на водяной бане до 60° и оставляют в покое на 3 часа. Выпавший осадок вторично отфильтровывают так же, как выше указано, промывают, растворяют в абсолютном спирте, раствор выпаривают в тарированной чашке, сушат при 100° и взвешивают. Полученная смесь кислот плавится между 74° и 75,5° Ц.

### Определение отдельных ненасыщенных жирных кислот.

Количественное определение отдельных ненасыщенных жирных кислот в их смеси в настоящее время невозможно. О содержании ненасыщенных кислот судят по иодному числу. Иодное число жира не дает в этом отношении достаточных указаний, необходимо определить, так называемое, „внутреннее иодное число“, т.е. иодное число выделенных по Варрентраппу или по Гейтцу жидких жирных кислот.

Внутреннее иодное число  $A$  можно также и вычислить, зная иодное число нейтрального жира  $J$  и процентное содержание в нем жидких жирных кислот  $L$ , по формуле:

$$A = \frac{J \cdot 100}{L}$$

Содержание жидких жирных кислот для приблизительных расчетов можно принять, как разность общего содержания жирных кислот (для жидких масел в среднем 95,5°) и определенного аналитическим путем содержания твердых кислот.

Приводим иодные числа, вычисленные для чистых ненасыщенных жирных кислот:

Жирная кислота	Формула	100 г кислоты присоединяет грамм иода (иодное число)
Гипогейная . . . . .	$C_{16}H_{30}O_2$	99,88
Олеиновая и изо-олеиновая . . . . .	$C_{18}H_{34}O_2$	89,96
Эруковая . . . . .	$C_{22}H_{42}O_2$	75,05
Рациоловая . . . . .	$C_{18}H_{34}O_2$	85,14
Льняная . . . . .	$C_{18}H_{32}O_2$	181,22
Линоленовая . . . . .	$C_{18}H_{30}O_2$	273,80
Клупанодоновая . . . . .	$C_{22}H_{34}O_2$	384,61

В случае, если имеется смесь двух ненасыщенных жирных кислот с известными, не слишком близкими между собою иодными числами, то можно с достаточной точностью вычислить содержание каждого из компонентов, определив иодное число смеси.

Именно, если обозначим через  $x$  и  $y$  искомые количества обеих кислот в процентах,  $i_1$  и  $i_2$  — их иодные числа, а через  $J$  — иодное число смеси, то можем составить 2 уравнения:

$$x + y = 100; \quad \frac{x \cdot i_1}{100} + \frac{y \cdot i_2}{100} = J,$$

откуда

$$x = \frac{100 \cdot i_2 - 100 \cdot J}{i_2 - i_1}.$$

Теоретически рассуждая, казалось-бы возможно путем подобных вычислений определить количественный состав смеси трех ненасыщенных кислот, если, кроме иодных чисел, принять в расчет еще молекулярные веса отдельных компонентов и средний молекулярный вес смеси. Но подобный расчет в большинстве случаев не может иметь никакого практического значения, так как молекулярные веса наиболее часто встречающихся ненасыщенных кислот (олеиновой — 282, льняной — 280 и линоленовой — 278) так мало отличаются друг от друга, что погрешность при экспериментальном определении среднего молекулярного веса смеси даже в руках лучшего аналитика будет больше этой разности, что и не дает возможности сделать какой-либо расчет.

Для характеристики ненасыщенных жирных кислот Гацура предложил окислять их марганцовокалиевой солью в щелочном растворе, причем получаются оксикислоты, сильно отличающиеся между собою по отношению к растворителям (вода и спирт) и по другим свойствам.

Гацура нашел, что:

Олеиновая кислота  $C_{18}H_{34}O_2$  дает ди-оксистеариновую  $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$ ;  
т. плавл.  $136,5^\circ$ .

Льняная кислота  $C_{18}H_{32}O_2$  дает сативиную  $C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$ ;  
т. плавл.  $174^\circ$ .

Линоленовая кислота  $C_{18}H_{30}O_2$  дает линузиновую  $C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$ ;  
т. плавл.  $203 - 205^\circ$ .

Изо-линоленовая кислота  $C_{18}H_{30}O_2$  дает изо-линузиновую  $C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$ ;  
т. плавл.  $173 - 175^\circ$ .

Отсюда выведено следующее общее правило: ненасыщенные жирные кислоты при окислении марганцовокалиевой солью в щелочном растворе присоединяют по 2 гидроксильных группы по месту каждой двойной связи и образуют при этом насыщенные оксикислоты с тем же числом углеродных атомов в молекуле.



Окисление выполняется таким образом: 30 г жидких жирных кислот, выделенных из жира одним из вышеописанных методов, обмывают 36 куб. см водного раствора едкого кали уд. веса 1,27, после чего разбавляют водой до объема в 2 литра. К этому раствору при непрерывном перемешивании его мешалкой, работающей от электромотора или от водяной турбины, приливают тонкой струей 2 литра 1,5%-ного раствора марганцовокалиевой соли; дают постоять минут 10 и затем приливают водный раствор сернистой кислоты до полного растворения выпавшей перекиси марганца и восстановления оставшейся избыточной марганцовокалиевой соли, другими словами, до слабо-кислой реакции. При исследовании кислот, выделенных из ворвани, следует брать для окисления  $1/2^0/0$ -ный раствор марганцовокалиевой соли и вести окисление при охлаждении до 0°.

Выпадающий при подкислении сернистой кислотой осадок может представлять собою смесь нерастворимых в воде диоксистеариновой и сативиновой кислот, а также и оставшиеся неокисленными жирные кислоты. Этот осадок отфильтровывают, сушат на глиняной тарелке и обрабатывают нефтяным эфиром, который извлекает неокисленные кислоты, но не растворяет оксикислоты. Последние обрабатывают при комнатной температуре эфиром, причем на 20 г кислот нужно брать 2 литра эфира; удобнее производить это извлечение эфиром в экстракторе Сокслета. При этом в раствор переходит диоксистеариновая кислота, которая выкристаллизовывается при сгущении раствора до объема 150 куб. см и последующем охлаждении; для очистки ее перекристаллизовывают несколько раз из 96%-ного спирта. Нерастворившуюся в эфире сативиновою кислоту выкристаллизовывают из горячей воды.

Водный кислый фильтрат, который может содержать растворимые в воде линузиновую и изо-линузиновую кислоты, нейтрализуют раствором едкого кали, упаривают на водяной бане до  $1/12$  —  $1/14$  его первоначального объема и подкисляют серной кислотой, при чем выпадает коричневый, хлопьевидный осадок, который отфильтровывают, высушивают на воздухе и обрабатывают эфиром для удаления из него примеси азелаиновой кислоты и других вторичных продуктов окисления. Нерастворившийся в эфире остаток перекристаллизовывают из абсолютного спирта. Микроскопическое исследование кристаллов дает указание на то, присутствует ли одна линузиновая кислота или имеется налицо и изо-линузиновая. Первая образует притупленные ромбические таблички, а последняя — игольчатые кристаллы. Разделение обеих кислот производится посредством кристаллизации из малого количества воды, в которой линузиновая кислота труднее растворима.

Этот способ дает очень точные указания на качественный состав ненасыщенных жирных кислот, но позволяет делать лишь приблизительные выводы о количественном отношении отдельных компонентов, так как часть взятых в дело кислот подвергается более глубокому расщеплению, — в азелаиновую и т. д.

Неоднократно делались попытки разделения ненасыщенных жирных кислот на основании их различного отношения к бромю.

При воздействии избытка брома:

Линоленовая кислота дает гексабромстеариновую, т. плавл. 180 — 181°

Изо-линоленовая . . . жидкую гексабромстеариновую

Льняная . . . тетрабромстеариновую, т. плавл. 114 — 115°

Олеиновая . . . жидкую дибромстеариновую

Клупанодонолая . . . декабромбегеновую, т. плавл. выше 200°.

Бромированные кислоты отличаются также и по растворимости

По Генелю и Митчеллю бромирование выполняется так: 0,3 г жирных кислот растворяют в 10 куб. см ледяной уксусной кислоты, охлаждают раствор до +5° и приливают по каплям бром до неисчезающей бурой окраски. После трехчасового стояния при +5° фильтруют через трубку с асбестом и промывают последовательно 5 куб. см охлажденной ледяной уксусной кислоты, спирта и эфира. В растворе остается дибромстеариновая кислота, а на фильтре собирается смесь гекса- и тетрабромстеариновой кислот. Эту смесь высушивают, взвешивают и определяют в ней содержание брома. Так как по теории гексабромид содержит 63,32% брома, а тетрабромид — 53,33%, то количества отдельных кислот можно вычислить, пользуясь следующими уравнениями:

$$x + y = 100; \quad \frac{63,3 \cdot x}{100} + \frac{53,3 \cdot y}{100} = B; \quad x = 10(B - 53,3).$$

В этих уравнениях  $x$  обозначает процентное содержание гексабромстеариновой кислоты;  $y$  — процентное содержание тетрабромстеариновой;  $B$  — процентное содержание брома в смеси бромидов.

Каждый 1 г гексабромстеариновой кислоты соответствует 0,3667 г линоленовой кислоты, а 1 г тетрабромстеариновой соответствует 0,4666 г льняной кислоты.

Точка плавления бромидов должна быть примерно 175 — 180°.

Если бромированию подвергаются жирные кислоты из жира морских животных, то выпадающий от брома осадок может содержать, кроме гекса- и тетрабромидов, также окто- и декабромиды; причем оба последние отличаются тем, что точка плавления их лежит значительно выше 180°, и что при нагревании их до 200° замечается почернение. Конечно, в присутствии окто- и декабромидов невозможно определить количество тетрабромидов по содержанию брома, но воз-

можно отделить окто- и декабромиды от гексабромидов кипячением с бензолом, в котором растворимы только последние.

Для определения льняной кислоты в смесях ее с олеиновой, но в отсутствии линоленовой, бромирование по Фарнштейнеру можно выполнить так: 1 г кислот растворяют в 10 куб. см хлороформа и при комнатной температуре смешивают с раствором 1 г брома в 10 куб. см хлороформа и дают некоторое время постоять в покое. Можно также взять фильтрат, полученный при бромировании по вышеописанному способу Генеля и Митчелля и содержащий продукты бромирования олеиновой и льняной кислот. Отгоняют растворитель и обрабатывают при нагревании нефтяным эфиром (темп. кипения 35 — 68°), в котором дибромид легко растворим, а тетрабромид очень трудно; при охлаждении эфирного раствора выпадает большая часть тетрабромида, который может быть идентифицирован по температуре плавления 114 — 115° и по молекулярному весу = 600.

Для очистки и выделения в чистом состоянии сильно ненасыщенных кислот, напр., клупанононовой, получаемых из ворваней и рыбьих жиров, можно пользоваться растворимостью литиевых солей этих кислот в 95%-ном ацетоне, в котором соли насыщенных и слабо-ненасыщенных кислот нерастворимы. С этой целью 5 г жирных кислот растворяют в 20 куб. см безводного ацетона, нейтрализуют в присутствии фенолфталеина 4-норм. водным раствором гидрата окиси лития, отмеривая последний из бюретки. Положим, что израсходовано было при этом  $a$  куб. см, тогда прибавляют к раствору еще  $6 - a$  куб. см воды и 75 куб. см ацетона и, закрыв пробкой, охлаждают во льду в течение 2 часов. Осадок отфильтровывают через сухой фильтр в охлаждаемой льдом воронке. Из фильтрата берут пипеткой 50 куб. см, отгоняют ацетон, остаток разлагают соляной кислотой в присутствии этилового эфира. Эфирный раствор сушат безводной серноватровой солью, выпаривают и взвешивают. Умножив вес остатка на 2, получим содержание сильно-ненасыщенных кислот в исходном веществе. Для очистки эруковой кислоты, выделенной из сурепного масла, подвергают спиртовый раствор ее дробному осаждению спиртовым же раствором уксуснокислого лития.

Для получения в чистом виде олеиновой кислоты выделенную кислоту, растворенную в избытке аммиака, осаждают хлористым барием; бариевое мыло отфильтровывают, сушат в токе инертного газа, растворяют в кипящем спирте и несколько раз перекристаллизовывают из спирта. Примеси — льнянокислый и линоленовокислый барий — остаются в растворе, а олеиновокислый барий разлагают уксусной кислотой для выделения чистой олеиновой кислоты (темп. плавления + 14°).

По Фаршштейнеру для отделения олеиновой кислоты лучше всего воспользоваться установленным им фактом, что олеиновокислый барий очень трудно растворим в воду-содержащей смеси бензола и спирта (к бензолу прибавляют 5 процентов 95%-ного спирта), из этого раствора он и может быть выкристаллизован, тогда как сравнительно легко растворимые мыла льняной и линоленовой кислот остаются в растворе.

### Определение содержания оксикислот.

Содержание оксикислот в маслах, помимо косвенного определения посредством ацетильного числа, может быть найдено приблизительно количественно, весовым путем, пользуясь нерастворимостью оксикислот в нефтяном эфире, по следующему методу, предложенному Фарьоном.

Около 2—3 г жира обмывают в фарфоровой чашке 10 куб. см 8%-ного спиртового раствора едкого натра на водяной бане, отгоняют спирт, мыло растворяют в 50—70 куб. см горячей воды, переводят в делительную воронку и разлагают разбавленной соляной кислотой. После охлаждения взбалтывают с 25 куб. см нефтяного эфира и дают отстояться, пока жидкость не разделится на два прозрачных слоя а оксикислоты выделяются в виде бурых хлопьев и осядут на стенки воронки или собьются в комок. Прозрачный водный слой спускают, сливают также и жирный раствор, а оставшуюся в воронке клейкую массу оксикислот тщательно промывают нефтяным эфиром. В случае большого содержания оксикислот рекомендуется их еще раз растворить в разбавленном водном растворе едкого натра, разложить соляной кислотой и обработать нефтяным эфиром, чтобы удалить из них увлеченные неокисленные жирные кислоты. Выделенные оксикислоты растворяют в теплом спирте или, если они не вполне растворимы в нем, то в смеси равных объемов спирта и хлороформа, переводят в тарированную чашку, отгоняют растворитель, высушивают остаток при 80—100° и взвешивают.

Этот метод применяется преимущественно при исследовании окисленных, дурых масел, олиф, также долго сохранявшихся окисляющихся масел, прогорклых жиров и дегры. В свежее добытых природных жирах оксикислоты встречаются сравнительно редко, исключением является касторовое масло, содержащее значительное количество рициноловой кислоты. Однако, описанным способом рициноловую кислоту определить нельзя; хотя она, взятая в чистом виде, очень мало растворима в нефтяном эфире, но в смеси с другими жирными кислотами растворяется значительно легче.

### Определение диглицеридов.

В жирах, встречающихся в природе, диглицериды не найдены, за исключением только диглицерида эруковой кислоты, диэруцина, выделенного из отделенной прессованием твердой части долго хранящегося сурепного масла<sup>1)</sup>; в продуктах же искусственной переработки жиров, в особенности при кислотом и щелочном обмыливании их, как промежуточные ступени полного разложения, встречаются ди- и моноглицериды. Точного метода для количественного определения их в смеси с нейтральными жирами, триглицеридами, до сих пор нет, но Бенедикт и Кантор предложили следующий способ, дающий возможность судить о большем или меньшем содержании их и основанный на определении ацетильного числа жира, т. е., следовательно, на определении того количества уксусной кислоты, которое связывается свободным гидроксидом диглицерида. Для этой цели определяются коэффициенты обмыливания жира до обработки его уксусным ангидридом при кипячении и после этой обработки. Ацетилирование жира производится кипячением в колбе с обратным поставленным холодильником в течение одного часа с уксусным ангидридом, после чего жир при кипячении же промывается горячей водой до уничтожения кислой реакции и высушивается. Если  $M$  — средний частичный вес диглицерида, который предполагается известным,  $K$  — коэффициент обмыливания исследуемого жира и  $C$  — коэффициент обмыливания ацетилированного жира, причем  $C$  несомненно больше  $K$ , так как ацетилированием диглицерид превратился в триглицерид, 56 — частичный вес едкого кали и 42 — эквивалент остатка  $C_2H_3O$ , то %-ное содержание диглицерида  $D$  может быть вычислено по следующей формуле:

$$D = \frac{100(C - K)M(M + 42)}{56100(M - 2 \times 42)}.$$

Если жир содержит оксикислоты, которые способны ацетилироваться даже в виде эфиров, то понятно, что указанный прием не дает удовлетворительных результатов. В этом случае необходимо сперва отдельно определить ацетильное число выделенных из жира жирных кислот и затем уже ацетильное число жира. Разность этих двух чисел и дает ацетильное число, соответствующее свободным гидроксильным группам диглицерида.

<sup>1)</sup> Свежее масло, по исследованиям Вилля и Реймера, диглицерида не содержит так что образование его в лежалом масле можно рассматривать, как продукт гидролиза масла.

### Определение лактонов.

При кислотом обмыливании, как это практикуется в стеариновом производстве, и при приготовлении ализаринового масла, при последующей обработке сульфожирных кислот водой образуются, как известно, оксикислоты, которые при некоторых условиях конденсируются, образуя внутренние ангидриды, лактоны. Таков, например, стеаролактон, внутренний ангидрид оксистеариновой кислоты, весьма часто встречающийся в стеарине.

Количественное определение лактонов в смеси их с жирными кислотами может быть произведено объемным путем.

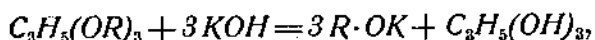
Объемное определение основывается на том, что лактоны при кипячении со щелочами переводятся в соли соответствующих оксикислот. Для этой цели определяется сперва коэффициент кислотности данного образца, а затем коэффициент его обмыливания. Разность этих двух чисел и дает число, соответствующее количеству содержащихся в данном образце лактонов. Пусть будет, например, найденный коэффициент обмыливания 190, коэффициент кислотности 140; разность этих двух чисел дает коэффициент эфирности, равный в этом случае 50. Так как коэффициент эфирности чистого стеаролактона равняется 198,9, то по пропорции  $x:100 = 50:198,9$  имеем  $x = 26,12\%$ .

Весовой способ определения лактонов заключается в следующем: от 10 до 100 г исследуемого жира обмыливают избытком спиртового раствора едкого кали и из разбавленного небольшим количеством воды мыльного раствора извлекают необмыливаемые составные части повторным взбалтыванием с нефтяным эфиром. Затем раствор еще больше разбавляют горячей водой, подкисляют соляной кислотой и отгоняют спирт на водяной бане. Отделяют плавающий сверху масляный слой, промывают его водой и осторожно нейтрализуют в спиртовом растворе едким натром. С этой целью лучше всего определить в известной небольшой части раствора, какое количество натрового щелока нужно для нейтрализации; прибавить к остальной массе несколько меньше щелочи, нежели нужно, и затем, прибавив фенолфталеина, осторожно понемногу приливать разбавленный щелок до появления слабо-розовой окраски. Этот нейтральный раствор извлекают нефтяным эфиром, выпаривают растворитель, остаток высушивают и взвешивают.

Для проверки чистоты выделенных лактонов определяют коэффициент кислотности и обмыливания; первый должен быть равен нулю.

### Определение содержания глицерина в жирах.

Кетсторфер предложил вычислять содержание глицерина по коэффициенту эфирности жира. При обмыливании нейтрального жира, три молекулы едкого кали эквивалентны одной молекуле глицерина, как видно из уравнения:



где  $R$  — радикал жирной кислоты. Согласно этому уравнению, 168,48 г едкого кали соответствует 92,06 г глицерина или 1 г едкого кали — 0,54642 г глицерина.

Таким образом, если обозначим через  $a$  — коэффициент обмыливания, а через  $b$  — коэффициент кислотности исследуемого жира, то процентное содержание в нем глицерина будет равно 0,054642 ( $a-b$ ).

Однако, следует иметь в виду, что полученное путем такого расчета число будет соответствовать действительному содержанию глицерина только в том случае, если жир состоит из чистых триглицеридов с небольшой примесью свободных жирных кислот. В присутствии эфиров других спиртов, каковы: цетиловый, цериловый, мирициловый, этот способ определения глицерина не может быть применен. Нельзя им пользоваться также при исследовании прогорклых жиров и дутых масел, которые обладают по большей части более высоким коэффициентом эфирности, нежели свежие жиры. Таким образом для прогорклых или дутых масел мы получили бы более высокое содержание глицерина, нежели для свежих, а это противоречило бы действительности.

Для непосредственного определения глицерина было предложено несколько способов, из которых старый способ, данный еще Шеврёлем и заключающийся в выделении глицерина из жира *in vacuo* и взвешивании его, в настоящее время не употребляется, так как связан с выпариванием воды из глицеринового раствора и с значительной потерей глицерина, который несколько улетучивается при этом с парами воды.

Метод прямого определения глицерина, выработанный Жуковым и Шестаковым, удовлетворяет самым строгим требованиям в отношении точности получаемых результатов и основан на экстракции ацетоном глицерина из стущенного и обезвоженного прокаленной глауберовой солью раствора. Определение ведут таким образом: навеску около 8—10 г жира обмыливают спиртовым раствором едкого кали, спирт удаляют выпариванием, мыло растворяют в воде и разлагают разведенной серной кислотой. Затем, как обычно, кипятят до тех пор, пока жирные кислоты не соберутся в виде прозрачного слоя.

Тогда помещают стакан в сосуд с холодной водой, чтобы при охлаждении жирные кислоты застыли в твердую плитку. Кислую воду сливают через фильтр, а кислоты промывают кипячением с водой, дают им вновь застыть, вновь сцеживают воду и соединяют ее с отделенной уже ранее водой. Эти кислые, содержащие глицерин, воды обрабатывают сухим, порошкообразным поташем до слабо-щелочной реакции и выпаривают до густоты сиропа при температуре, не превышающей  $80^{\circ}$ , т. е., например, в нагретом до этой температуры сушильном шкафу или на водяной бане, которая не доводится до кипения. Во избежание потери глицерина это условие должно быть точно соблюдено. Сиропообразный остаток смешивают с 20 г прокаленной и растертой в порошок сернонатровой соли, так что получается почти сухая порошковатая масса, которая помещается в бумажную гильзу размером  $2 \times 10$  см, закладываемую в экстракционный аппарат Сокслета, причем экстрактор должен соединяться с колбой и холодильником стеклянными шлифами, так как каучуковые и корковые пробки сильно разрушаются ацетоном. Употребляемый в качестве растворителя ацетон должен быть предварительно тщательно высушен прокаленным поташом и перегнан. Экстракция продолжается 4 часа, после чего отгоняют ацетон. Если при этом на поверхности глицерина будут замечены капельки жира, то их легко удалить, обмывая небольшим количеством низкипящего нефтяного эфира. Для удаления последних следов ацетона колбочку экстрактора, содержащую глицерин, помещают в сушильный шкаф, в котором поддерживают температуру, измеряемую на уровне дна колбы, строго в пределах  $75-80^{\circ}$ . Время от времени колбу, закрыв ее пришлифованной стеклянной пробкой, взвешивают, пока не будет достигнут постоянный вес, для чего обыкновенно приходится сушить 4—5 часов.

Кроме описанного, было предложено еще несколько методов косвенного определения глицерина, некоторые из них приводятся далее в главе „Исследование глицерина“.

#### **Определение содержания в жире необмыливаемых веществ.**

В фильтрате, полученном при определении твердых механических примесей, т. е. в эфирном растворе сырого жира, содержатся: нейтральный жир, свободные жирные кислоты, случайные примеси других обмыливаемых веществ (напр., прибавляемые иногда, как фальсификаты, канифоль, нафтеновые кислоты), а также естественные необмыливаемые, но растворимые в эфире составные части жира, каковы: холестерин, фитостерин, красящие вещества; алкалоиды, наконец, могут содержаться также намеренно прибавленные необмыливаемые нефтяные масла, парафин, церезин.



Качественно необмыливаемые вещества в жире определяются так: в пробирке кипятят в течение 2 минут 6—8 капель масла с 5 куб. см  $\frac{1}{2}$ -норм. спиртового раствора едкого кали. К мыльному раствору приливают постепенно от  $\frac{1}{2}$  до 15 куб. см дистиллированной воды и при этом наблюдают, остается ли раствор прозрачным, или появляется постоянная муть, или муть исчезает от прибавления большого количества воды. При этой пробе можно открыть прибавку 1% минерального смазочного масла. Легкие нефтяные погоны лучше растворимы в водно-спиртовых мыльных растворах, поэтому, например, трудно обнаружить присутствие керосина в количестве менее 12%.

Для количественного определения необмыливаемых берут полученный при определении твердых механических примесей эфирный раствор жира, отгоняют эфир и высушивают, лучше всего при 50—60° в струе углекислоты, если в жире содержатся ненасыщенные жирные кислоты. Можно с удобством пользоваться также вакуум-эксикатором Гербера, который представляет собою большую фарфоровую чашку, погруженную в водяную баню; верхний край чашки снабжен широким плоским матовым бортом, на него кладется резиновое кольцо, а поверх стеклянный колпак, снабженный резиновой пробкой, через которую проходит термометр и стеклянный кран, ведущий к насосу.

При испытании чистых жиров, не содержащих механических примесей и вполне растворяющихся в эфире, для определения необмыливаемых берут непосредственно жир.

По Шпитцу и Генигу определение ведут таким образом: около 3—4 г эфирного экстракта или жира обмыливают 25 куб. см 1-норм. спиртового раствора едкого кали, нагревая на кипящей водяной бане в течение  $\frac{3}{4}$  часа в конической колбочке, накрытой часовым стеклом или закрыв колбочку пробкой, в которую вставляют длинную стеклянную трубку, играющую роль обратно поставленного холодильника. По прошествии указанного времени к мыльному раствору прибавляют 25 куб. см воды и еще раз кипятят. После охлаждения сливают раствор в делительную воронку, ополаскивая колбу небольшим количеством 50%-ного спирта и 25 куб. см нефтяного эфира (кипящего в пределах 30—50°). Сильно встряхивают воронку, дают отстояться, отделяют спиртовый раствор от эфирного. Затем спиртовый раствор опять вливают в воронку и снова обрабатывают 25 куб. см нефтяного эфира, повторяя эту операцию до тех пор, пока последняя эфирная вытяжка по испарении капли ее на бумаге не будет более оставлять жирного пятна. Эфирные вытяжки сливают вместе в другую делительную воронку, где взбалтывают трижды, каждый раз с 15 куб. см 50%-ного

спирта, в который прибавляют ничтожное количество едкого кали для связывания следов свободных жирных кислот, отщепившихся вследствие гидролиза. Этот промывной спирт присоединяют к мыльному раствору. А из промытого эфирного раствора отгоняют эфир и остаток выпаривают во взвешенной чашке на водяной бане, по большей части при этом обнаруживается присутствие небольших капель воды, в таком случае остаток размешивают с несколькими *куб. см* абсолютного спирта, нагревают на бане до исчезновения спиртового запаха, сушат в шкафу при 100° до постоянного веса, который проверяют через каждые 5 мин.

Необмыливаемые вещества, извлеченные из мыльного раствора нефтяным эфиром, следует в сомнительных случаях, для удаления небольших количеств оставшегося еще необмыленным жира, еще раз прокипятить с несколькими *куб. см*  $\frac{1}{2}$ -норм. спиртового раствора щелочи и снова выделить. Это не нужно в том случае, когда уже наружный вид необмыливаемых заставляет признать их без дальнейшего исследования за высшие спирты — холестерин или фитостерин; они в противоположность минеральным маслам легко растворяются в 90%-ном спирте, из которого при охлаждении выкристаллизовываются в виде пластинок ромбической формы (холестерин) или в форме притупленных игол (фитостерин).

Иногда вместо описанного многократного извлечения мыльного раствора предпочитают экстрагировать нефтяным эфиром сухое мыло. Аллен и Томсон ведут это определение так: 10 г жира обмыливают в небольшой фарфоровой чашке, диаметр которой равен 12 *см*, с помощью 50 *куб. см* спиртового 8% раствора едкого натра и для полного растворения полученного мыла прибавляют еще 15 *куб. см* метилового спирта. В этот раствор при постоянном помешивании вносят малыми порциями 5 г двуугленатровой соли и от 50 до 70 г чистого прокаленного песка, высушивают 20 минут на водяной бане и извлекают в аппарате Сокслета нефтяным эфиром с температурой кипения не выше 80°.

Парафин и различные масла, нефтяные, канифольные или каменноугольные, представляют искусственные примеси жиров и количество этих примесей, смотря по целям, весьма различно и может быть весьма значительно.

Естественные же необмыливаемые примеси: углеводороды, холестерин, изохолестерин в животных жирах, фитостерин и парафитостерин в растительных маслах, содержатся большею частью в очень незначительном количестве.

Исключение представляют воск и спермацет, как видно из следующей таблицы.

Содержание необмыливаемых веществ в различных жирах по Шэдлеру.

Масла	% необмыливаемых веществ	Масла	% необмыливаемых веществ
Хлопчатниковое масло . . . . .	1,85	Маковое масло . . . . .	1,15
Пчелиный воск . . . . .	52,50	Оливковое желтое . . . . .	0,80
Кокосовое масло . . . . .	0,80	"    зеленое . . . . .	1,50
Конопляное масло . . . . .	1,00	Пальмовое масло . . . . .	1,25
Японский воск . . . . .	1,20	Сурепное, сырое . . . . .	1,30
Ворвань, светлая . . . . .	0,30	"    рафиниров. . . . .	0,25
"    , бурая . . . . .	1,45	Свиное сало . . . . .	0,30
Льняное масло . . . . .	1,10	Кунжутное масло . . . . .	0,35
Миндальное . . . . .	0,45	Говяжье сало . . . . .	0,50
Спермацет . . . . .	40,50		

Если из количества растворимых в этиловом эфире веществ вычесть содержание необмыливаемых, то получим общее содержание обмыливаемого жира (т. е. сумму нейтрального жира и свободных жирных кислот), которое имеет большое значение при исследовании жиров с технической целью.

Определение природы содержащихся в жире необмыливаемых веществ.

Жидкие жирные масла, применяемые для технических целей, нередко содержат примесь минеральных масел или для придания известных качеств или же просто с целью фальсификации или удешевления масла.

В качестве таких примесей чаще всего употребляются различные нефтяные погоны уд. веса от 0,855 до 0,930, а также погоны каменноугольной смолы, преимущественно тяжелое масло, кипящее в пределах 230 — 280°, и антраценовое масло, кипящее выше 280°; эти каменноугольные масла обладают уд. весом больше 1, их предварительно очищают от кислот и фенолов обработкой едким натром, а потом уже смешивают с соответствующими растительными маслами, напр., сурепным.

Иногда к растительным маслам примешивают, так называемые, канифольные или смоляные масла, получающиеся при сухой перегонке канифоли, отличающиеся значительной густотой и обладающие уд. весом 0,96 — 0,99.

Как видно, эти наиболее часто встречающиеся примеси значительно отличаются по удельному весу, так что уже определение уд. веса выделенной из исследуемого жира необмыливаемой части может дать указания на ее природу.

Для характеристики тех или других примесей, кроме того, могут служить следующие характерные реакции.

При взбалтывании равных объемов канифольного масла и серной кислоты уд. в. 1,6 смесь окрашивается в красный цвет; кислота оседает с кроваво-красным цветом. При помощи этой реакции можно открыть присутствие уже 1% смоляного масла.

1 куб. см масла, сильно взболтанный с уксусным ангидридом, при прибавлении одной капли серной кислоты уд. в. 1,53 дает в случае присутствия канифольного масла фиолетовое окрашивание. Эта реакция чувствительнее предыдущей, но она свойственна также и канифоли.

Иодное число канифольных масел достигает 43 — 48, у минеральных оно обыкновенно бывает ниже 6, редко подымается до 14. Канифольные масла вращают плоскость поляризации вправо, при длине трубки в 100 мм на 30° и даже до 50°, минеральные масла оптически весьма мало деятельны, — отклонение в тех-же условиях близко к 0 и никогда не превышает 3,1°.

Масла, представляющие погоны каменноугольной смолы, легко отличаются по своему удельному весу. При смешении с крепкой азотной кислотой удельного веса 1,45 каменноугольные масла, в отличие от нефтяных, нагреваются в очень значительной степени. Это испытание производят в пробирке емкостью на 20 куб. см, в нее наливают сперва 7,5 куб. см испытуемого масла, затем 7,5 куб. см азотной кислоты той-же температуры, закрывают пробирку пробкой с вставленным в нее термометром, сильно взбалтывают и наблюдают по термометру повышение температуры.

Кроме того, каменноугольные масла в большинстве случаев обладают характерным запахом. Они дают цветную diaзобензольную реакцию Грефе на фенолы. Для выполнения этой реакции готовят щелочную вытяжку масла, взбалтывая его с 1-норм. водным раствором едкого натра и, по остывании, отфильтровывают. Если к этой вытяжке на холоду прилить свежес приготовленный раствор солянокислого diaзобензола, то в присутствии каменноугольных масел появляется интенсивное красное окрашивание. Солянокислый diaзобензол готовится для этой цели прибавлением азотистокислого калия к охлаждаемому во льду раствору солянокислого анилина, подкисленного соляной кислотой.

Твердые, необмыливаемые примеси жиров могут состоять или из твердых углеводов, как, например, парафина или церезина,

или же из твердых спиртов, как, например, цетилового, церилового, мирицилового спирта, холестерина, изохолестерина и фитостерина.

Парафин и церезин представляют смеси различных твердых углеводородов. Состав их весьма изменчив в зависимости от материала, из которого они приготовлены (буроугольная смола, нефть, озокерит и т. под.), и от той обработки, которой они подвергались при очистке. Удельный вес различных парафинов колеблется в пределах от 0,869 до 0,943; температура плавления от 38° до 82° Ц; церезин плавится обыкновенно выше, от 62° до 80° Ц, уд. вес его 0,918—0,922.

Наиболее точный и удобный прием определения природы твердых необмыливаемых составных частей жира состоит в кипячении исследуемого вещества с равным весом уксусного ангидрида в колбе с обратно поставленным холодильником. При этом исследуемое вещество или совершенно растворяется при нагревании и остается в растворе и по охлаждении (спирты), или вещество растворяется вполне при кипячении, но по охлаждении застывает в кристаллическую массу (холестерин и изохолестерин), или же вещество не смешивается с уксусным ангидридом, а при кипячении плавает на его поверхности и по охлаждении застывает в твердую плитку (парафин и церезин).

Важное указание на природу исследуемого вещества может также дать определение температуры плавления после кипячения его с уксусным ангидридом, выделения и промывки его водой. Если температура плавления осталась та же, что и до обработки, то это указывает, что исследуемое вещество состоит из парафина или церезина, так как точка плавления спиртов и холестерина сильно понижается после такой обработки, вследствие образования уксусных эфиров.

#### **Определение в жирах примеси смоляных кислот (канифоли).**

Канифоль, как известно, готовится из живицы, или серки, нагреванием последней, при чем выделяются скипидар и вода, а в остатке получается твердая смола — канифоль.

По составу она в главной массе представляет ангидрид абнетиновой кислоты, и так как хорошо растворяется в жирных маслах, то иногда прибавляется к последним.

В воде канифоль не растворима, но растворима в спирту, при чем одна часть ее растворяется в десяти частях 70% спирта, а также в эфире.

При нагревании со щелочами она легко обмыливается; получающееся смоляное мыло обладает свойствами обыкновенного жирного мыла: растворяется в воде с пеной, выделяется из раствора при прибавлении поваренной соли и т. под.

Канифоль обмывается также и водными растворами углекислых щелочей.

Наиболее характерной качественной реакцией на канифоль является цветная реакция *Либерман-Шторха*, измененная *Моравским*. Небольшое количество испытуемого жира или, еще лучше, выделенных из него жирных кислот растворяют в пробирке в нескольких куб. см уксусного ангидрида, охлаждают и затем осторожно, по стенке пробирки, вливают 1—2 капли серной кислоты уд. в. 1,53. В присутствии даже незначительных количеств канифоли появляется интенсивная фиолетовая окраска, которая, однако, быстро исчезает, переходя в буро-желтую. Ворвани и олифы дают при этом и в отсутствии канифоли подобные окрашивания.

Барфод для определения канифоли рекомендует нагревать жир с водноспиртовым раствором соды, приготовляемым растворением одной части соды в трех частях воды и семи частях 30% спирта. В этот раствор переходит только одна канифоль, которая затем легко выделяется из него при подкислении соляной кислотой и нагревании до 100°.

Лучшим методом для количественного определения смоляных кислот в смеси с жирными в настоящее время является метод Твитчеля, основанный на том, что жирные кислоты при действии хлористого водорода на их спиртовой раствор переводятся в этиловые эфиры, а смоляные кислоты при этом остаются неизменными. Для определения 2—3 г смеси жирных и смоляных кислот, выделенных из исследуемого жира обычным образом, растворяют в десятикратном объеме абсолютного спирта и через раствор пропускают умеренный ток сухого хлористоводородного газа. Следует наблюдать, чтобы при этом температура не поднималась выше 20°, что проще всего достигается, если колбу поставить в баню с водой, в которую время от времени вбрасывают куски льда. Вначале хлористый водород быстро поглощается, а по прошествии примерно  $\frac{3}{4}$  часа образовавшиеся эфиры всплывают на поверхность жидкости, и дальнейшее поглощение газа прекращается. Колбу вынимают из охлаждающей воды, оставляют в покое на  $\frac{1}{2}$  часа, затем разбавляют содержимое пятикратным объемом воды и кипятят до тех пор, пока кислый раствор не сделается прозрачным. Затем определяют неизменные смоляные кислоты или весовым способом, или объемным.

Для весового определения содержимое колбы по прибавлении небольшого количества нефтяного эфира переводят в делительную воронку, ополаскивая тем же эфиром; взбалтывают воронку, сливают водный кислый слой, а верхний эфирный слой, объем которого должен быть около 50 куб. см, промывают в той же воронке водой

и взбалтывают с раствором 5 г едкого кали в 5 куб. см спирта и 50 куб. см воды. При этом канифоль обмыливается, канифольное мыло остается в водном слое, который спускается в стакан, а эфирный раствор еще раз промывается разбавленным раствором щелочи и водой. Соединенные водные растворы разлагают разбавленной соляной кислотой, выделившиеся смоляные кислоты извлекают этиловым эфиром и по отгонке эфира сушат при  $100^{\circ}$  и взвешивают.

Чтобы вес смоляных кислот пересчитать на канифоль, необходимо принять во внимание, что последняя содержит некоторое количество необмыливаемых веществ, в среднем можно принять поправку  $+8\%$  от найденного количества смоляных кислот.

Для объемного определения содержимое колбы переводят в делительную воронку, прибавляют туда 75 куб. см этилового эфира и взбалтывают. Затем кислый водный слой спускают, а эфирный в той же воронке промывают несколько раз водой до исчезновения кислой реакции, что определяют при помощи лакмусовой бумажки. Затем прибавляют 50 куб. см спирта и титруют спиртовым  $\frac{1}{2}$ -нормальным раствором едкого кали в присутствии в качестве индикатора фенолфталеина. При этом эфиры жирных кислот остаются необмыленными, а содержание смоляных кислот вычисляется, принимая в среднем, что 56 г едкого кали соответствует 346 г канифоли.

Если приходится определять канифоль в жире, содержащем также и примесь необмыливаемых (минеральных) масел, то исследуемый жир обмыливают спиртовым раствором едкого кали кипячением с обратно поставленным холодильником, затем выпариванием удаляют спирт и обработав остаток водой для растворения мыла, переводят все в делительную воронку и, взбалтывая с нефтяным эфиром, извлекают необмыливаемые вещества. А водный раствор жирных и смоляных мыл разлагают разбавленной соляной кислотой и выделившуюся смесь кислот разделяют по описанному методу Твитчеля.

#### Д. Реакции для отличия растительных и животных жиров.

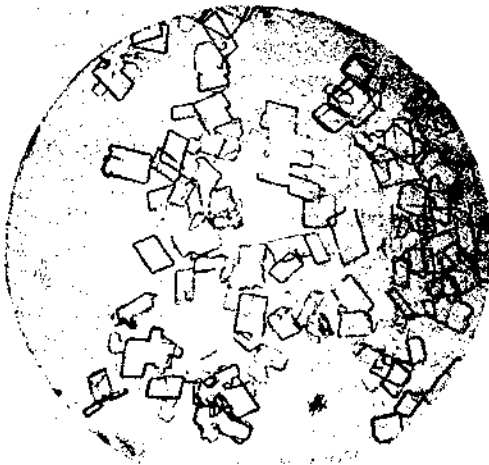
Нередки случаи, когда определение физических и химических констант жира, а также и специфические цветные реакции не дают возможности с полной уверенностью установить примесь растительного жира в животном или наоборот. Тогда возможно решить вопрос только исследуя выделенные из жира высшие спирты — стерины. Животные жиры содержат от одной до нескольких десятых долей процента холестерина, плавящегося при  $148-151^{\circ}$ , а растительные

масла содержат примерно в тех-же количествах изомер холестерина — фитостерин, плавящийся в недостаточно очищенном состоянии в пределах 132—138°, иногда даже до 140° (например, фитостерин из сурепного масла), причем такие колебания точки плавления объясняются примесью стигмастерина с точкой плавления 170°.

Холестерин кристаллизуется в тонких табличках ромбической формы; для холестерина характерны кристаллы, имеющие вид двусторонне-заостренных иголок. Смеси фитостерина и холестерина плавятся между 137—144° и кристаллизуются в формах фитостерина; только в случае очень сильного преобладания холестерина можно наблюдать наряду с иглами фитостерина и ромбические формы холестерина.

*Выделение высших спиртов.* 100 г исследуемого жира в литровой колбе обмывают на кипящей водяной бане спиртовым раствором едкого кали, полученным растворением 40 г КОН в 200 куб. см 70%-ного спирта. Прозрачный раствор мыла нагревают еще  $\frac{1}{2}$ —1 час и затем вливают в делительную воронку в 2 литра емкостью, в которую предварительно было налито 300 куб. см воды; колбу ополаскивают 300 куб. см воды и промой также сливают в воронку. Остывший мыльный раствор сильно встряхивают в течение 1 мин. с 800 куб. см этилового эфира и после разделения жидкостей отделяют эфирную вытяжку и фильтруют. Извлечение эфиром повторяют еще 2—3 раза, беря каждый раз по 400 куб. см эфира. Затем из собранных вместе вытяжек отгоняют эфир, остаток для удаления необмыленного жира еще раз обрабатывают на водяной бане в течение 5—10 мин. 10 куб. см спиртового раствора едкого кали той же концентрации (20%), смывают в делительную воронку 20—30 куб. см воды и извлекают дважды эфиром, беря последнего каждый раз по 100 куб. см. Эфирная вытяжка промывается 3 раза 10 куб. см воды, затем фильтруется, после чего эфир осторожно отгоняют. Остаток высушивают, растворяют в 10 куб. см абсолютного спирта и к горячему раствору прибавляют на водяной бане постепенно дистиллированную воду до появления легкой мути. После того, как раствор остынет до комнатной температуры, отфильтровывают выделившиеся кристаллы, зачастую окрашенные еще в желтоватый цвет посторонними примесями. Затем эти кристаллы снова растворяют в небольшом количестве спирта и осаждают водой. Чтобы избежать многократной перекристаллизации и быстрее получить продукт с постоянной температурой плавления, рекомендуется прокипятить спиртовой раствор кристаллов с костяным углем. Когда при испытании кристаллы после двукратной перекристаллизации и высушивания на фильтре или на глиняной пластинке будут обладать постоянной точкой плавления, их рассматривают под микроскопом (см. рис. 24).

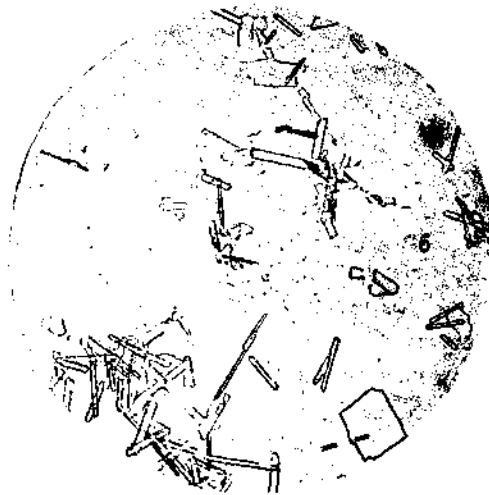




Холестерин



Фитостерин



Смесь холестерина и фитостерина

Рис. 24.

*Ацетатный метод.* Как форма кристаллов, так и их температура плавления, однако, не дают возможности обнаружить небольшие примеси растительного масла в животном жире; значительно более резкие результаты получаются, если стерины ацетилировать. С этой целью сырые стерины, выделенные, как выше описано, из 100 г жира, кипятят с 2 куб. см уксусного ангидрида, избыток последнего затем отгоняют, а остаток подвергают многократной кристаллизации из спирта.

Ацетат холестерина плавится при 114,3 — 114,8°, а ацетат фитостерина при 125,6 — 137,0°. При многократной перекристаллизации смеси продукт обогащается фитостерином, так как ацетат фитостерина менее растворим в спирту, поэтому и точка плавления при повторных кристаллизациях постепенно повышается, если в исследуемом жире есть примесь растительного масла. В случае, если при многократной перекристаллизации одной и той же пробы точка плавления остается постоянной, напр., 115°, то это служит доказательством, что имеют дело с чистым животным жиром. Обмыливанием спиртовым раствором едкого кали из ацетатов можно вновь выделить стерины, которые и рассмотреть под микроскопом для установления их кристаллического строения, которое должно подтвердить результаты ацетатной пробы.

*Дигитонинная проба.* В настоящее время в Германии при исследовании пищевых продуктов принята в качестве официального метода, так называемая, дигитонинная проба для обнаружения примеси растительного жира к животному. Недостатком этого метода является довольно высокая цена дигитонина (у Мерск 10 г дигитонина стоит 75 марок). Работа ведется таким образом: 50 г жира обмыливаются в прикрытой часовым стеклом полулитровой колбе 100 куб. см спиртового раствора едкого кали (20 г КОН растворяют в 100 куб. см 70%-ного спирта) в течение 1/2 часа на кипящей водяной бане. Раствор мыла разбавляется равным объемом горячей воды и разлагается 50 куб. см 25%-ной соляной кислоты. Нагревают до тех пор, пока жирные кислоты соберутся на поверхности и фильтруют, в случае надобности в обогреваемой горячей водой воронке, через фильтр из плотной бумаги, который предварительно наполняют до половины горячей водой. После того, как водная жидкость стечет, жирные кислоты фильтруют через другой, сухой фильтр в стакан в 200 куб. см емкостью и прибавляют туда 25 куб. см 1%-ного раствора дигитонина в 96%-м спирте. Прежде чем употреблять дигитонин (фабр. Мерка), следует проверить его активность, обработав указанным образом смесь 48 г свиного сала и 2 г хлопчатникового масла. Температуру смеси держат около 70°, по временам перемешивая. В течение

1 часа выделяется дигитонид в кристаллическом виде. Тогда прибавляют к горячей смеси 20 куб. см хлороформа и отфильтровывают осадок с помощью водяного насоса через плоский фильтр, вкладываемый в предварительно подогретую в шкафу фарфоровую воронку Бухнера. Кристаллы на фильтре промывают для удаления начинающих застывать жирных кислот подогретым хлороформом и потом эфиром. Затем кристаллы сушат вместе с фильтром при 100°, переносят в небольшую фарфоровую чашечку, растирают палочкой и еще раз обрабатывают эфиром. Очищенный таким образом дигитонид кипятят в течение 10 мин. с 3—5 куб. см уксусного ангидрида, еще горячим смешивают с четверным объемом 50%-ного спирта и охлаждают холодной водой. По прошествии 15 мин. отсасывают выделившийся стеринацетат, промывают его 50%-ным спиртом, растворяют в небольшом количестве эфира и раствор выпаривают в небольшой чашечке до суха. Остаток перекристаллизовывают 3—4 раза из 1 куб. см абсолютного спирта, высушивая кристаллы на пористой фарфоровой пластинке. После каждой перекристаллизации, начиная с третьей, определяют температуру плавления. Если кристаллы плавятся при 117° или выше, то они представляют собою фитостерин, что и является доказательством присутствия растительного жира. Обмыливанием ацетата можно выделить стерины, которые и подвергнуть микроскопическому обследованию.

*Реакция Зергера на растительные жиры.* Сильно встряхивают в течение 2 мин. 10 куб. см концентрированной серной кислоты с 0,1 г растертой в тончайший порошок молибденовонатровой соли в закрытом стеклянной пробкой цилиндре. Через 5 мин. реактив готов, и им можно пользоваться в течение  $\frac{1}{2}$ —1 часа, но не позже. В абсолютно сухую пробирку вливают раствор 5 куб. см испытуемого жира в 10 куб. см эфира и 1 куб. см заготовленного реактива Зергера. После сильного непродолжительного встряхивания отделяющийся нижний слой принимает характерную постепенно усиливающуюся окраску: через 15 мин. в присутствии кунжутного масла наблюдается оливково-зеленая, позднее, — темно-зеленая окраска; оливковое масло дает слабую желто-зеленую, кокосовое масло — травяно-зеленую, хлопчатниковое масло — голубовато-зеленую, потом переходящую в синюю. Примесь 10% растительного масла в животном жире легко обнаруживается реактивом Зергера. Животные жиры, например, говяжье или свиное сало, могут давать лишь слабую желтоватую окраску. Однако, нужно помнить, что эта реакция применима только для исследования жира свежего, непрогорклого и неизмененного процессом отбеливания. Прогорклый или химически обработанный жир может давать те или другие окраски, по которым нельзя сделать никакого заключения.

## Е. Методы качественного определения чистоты отдельных жиров.

### 1. Элаидиновая реакция.

Элаидиновая проба дает возможность определить, представляет ли исследуемое жирное масло высыхающее или невысыхающее масло, и основывается на том, что жидкие масла, содержащие глицериды олеиновой кислоты, при обработке азотистой кислотой или смесью азотных окислов превращаются в более или менее твердые массы, вследствие перехода олеина в изомерный элаидин.

Такое действие на многие масла оказывает и непосредственно дымящаяся азотная кислота, и раствор азотнокислых солей в азотной кислоте, и растворы меди или ртути в азотной кислоте в момент растворения этих металлов. Шэдлер указывает, что совершенно подобным же образом действуют и пары окислов азота, получающиеся при действии азотной кислоты на крахмал или железные стружки и направляемые по газоотводной трубке на дно пробирки, содержащей небольшое количество испытуемого масла.

Будэ ведет элаидиновую пробу следующим образом: он смешивает в пробирке при 17° Ц. 10 частей испытуемого масла с 0,5 частью крепкой азотной кислоты и по тщательном взбалтывании наблюдает цвет этой смеси и замечает время затвердевания. Так, по его данным: оливковое масло тотчас становится сине-зеленым и затвердевает в 73 минуты;

миндальное масло делается грязно-белым и затвердевает в 160 минут;

сурепное масло — буро-желтым и затвердевает в 240 минут;

маковое " " " " в 2400 "

Путе производит определение несколько иначе. К 10 граммам масла, налитого в пробирку, прибавляется 5 грамм азотной кислоты в 40—42° Вё и 1 грамм ртути; смесь тщательно взбалтывается в продолжение нескольких минут, затем оставляется в покое на двадцать минут, после чего опять взбалтывается в течение одной минуты, и с этого времени наблюдается время затвердевания.

По его определению:

чистое оливковое масло становится твердым через 1 час.

" кунжутное масло " " " 3 часа 5 мин.

" сурепное " " " 3 " 5 "

Арчбут употребляет, как реагент, красную жидкость, получающуюся при пропускании сернистой кислоты в охлажденную азотную кислоту удельного веса 1,42, т. е. смесь серной, азотной и азотистой

кислот. При взбалтывании оливкового масла с кислотой оно быстро затвердевает, приобретая зеленый цвет. Сурепное и хлопчатниковое масла образуют твердые красноватые массы.

Лидов взбалтывает испытуемое масло с ледяной уксусной кислотой и к полученному раствору или эмульсии прибавляет растертую в порошок азотистонариевую соль.

Так как высыхающие масла при этой пробе заметно не изменяются, то очевидно, что элаидиновая проба дает некоторую возможность судить о чистоте масел. Если, например, оливковое масло содержит примесь льняного масла, то не только после обработки азотистой кислотой получается менее твердая масса, но и затвердевание происходит через значительно больший промежуток времени, чем это имеет место при обработке чистого оливкового масла.

При элаидиновой пробе наиболее твердую массу дает оливковое масло, непосредственно за ним миндальное, арахидное масло и свиное сало; горчичное, сурепное, кунжутное и хлопчатниковое масла дают массы, по консистенции напоминающие коровье масло.

Аллэн распределяет важнейшие масла на четыре группы по их отношению к азотистой кислоте.

Переходят в твердую массу	Приобретают консистенцию коровьего масла	Переходят в смесь полутвердой массы с жидкостью	Остаются жидкими
Оливковое масло . Миндальное масло Арахидное . Свиное сало . . .	Горчичное масло Сурепное .	Кунжутное масло Хлопчатник . Подсолнечн. . Рыбий жир	Льняное масло Конопляное . Ореховое .

Свободные жирные кислоты при элаидиновой пробе относятся подобно маслам.

Весьма замечательно, что продолжительная инсоляция оливкового масла перед обработкой его азотистой кислотой в очень значительной степени уменьшает твердость образующегося элаидина.

По наблюдению Гинтля, оливковое масло, подвергавшееся в течение 14 дней действию солнечного света, совершенно теряет способность затвердевать под влиянием азотистой кислоты.

Что касается до химизма этой реакции, то, как показал А. П. Лидов, наряду с метаморфозом олеина в изомерный элаидин, происходит непосредственное присоединение остатка азотистой кислоты и, следовательно, большее или меньшее насыщение свободного средства ненасыщенных жирных кислот: олеиновой, рициноловой, льняной и лино-

леновой, входящих в состав различных жиров. Количество присоединяющегося к маслу азота колеблется в пределах до 2,5%. Что химическое изменение масел при элаидиновой пробе идет в указанном направлении, доказывается значительным уменьшением иодного числа, увеличением удельного веса и коэффициента обмыливания и значительным повышением температуры плавления и застывания как самого масла, так и выделенных из него жирных кислот.

Весьма вероятно, что в зависимости от условий хода реакции, присоединяются к маслу группы нитрозо- ( $NO$ ) или нитро- ( $NO_2$ ). Если действовать на масла, растворенные в уксусной кислоте, азотистой кислотой или азотистой солью, то, вероятно, реакция идет преимущественно, хотя и не исключительно, в первом направлении; если же вести реакцию в присутствии азотной кислоты, то преимущественно во втором направлении.

В настоящее время сравнительно редко пользуются элаидиновой пробой при анализе жиров, так как в смесях она не дает достаточно отчетливых результатов.

## 2. Термическое исследование жиров. Проба Моменэ.

Моменэ заметил, что при смешивании с серной кислотой высыхающих масел происходит очень сильное разогревание смеси, тогда как невысыхающие масла при тех же условиях вызывают менее сильный подъем температуры. Впоследствии это явление изучали также Фелинг, Кассельман, Аллен, Арчбут и другие. В результате был выработан метод для идентификации и испытания чистоты отдельных масел, основанный на измерении повышения температуры при тщательном смешении 5 объемов масла с 1 объемом серной кислоты.

При этом исследовании необходимо работать всегда в одних и тех-же условиях, т. е. при одной и той же начальной температуре масла и кислоты, одной и той же величине сосуда, в котором производится смешивание, одинаковых количествах кислоты и масла и, что особенно важно, при одной и той-же концентрации кислоты, именно, необходимо употреблять серную кислоту уд. веса 1,84.

По Арчбуту испытание производится так:

50 куб. см испытуемого масла вливают в стакан, емкостью на 200 куб. см, и дают продолжительное время стоять в рабочем помещении вместе с серной кислотой для выравнивания температуры, которая по возможности должна быть близка к 20° Ц. Можно также, для ускорения, стакан с маслом и стклянку с серной кислотой поставить в ванну с водой. Затем, тщательно вытерев стакан полотенцем, помещают его в другой несколько больший сосуд на слой ваты, промежутки между боковыми стенками также заполняют рыхло ватой,

чтобы уменьшить возможность потери тепла. Отмечают температуру, показываемую термометром, погруженным в масло. Затем при помощи пипетки быстро (в течение 1 мин.) вливают 10 куб. см концентрированной серной кислоты (уд. веса 1,84) и перемешивают термометром до тех пор, пока температура не перестанет подниматься. Разность между этой максимальной температурой и начальной и называется числом Моменэ.

Для более энергичного перемешивания к шарикку термометра прикрепляют иногда оловянную или платиновую пластинку (рис. 25).

В следующей таблице приведены цифры, полученные различными авторами для различных масел.

	Повышение температуры в град. Ц.		Повышение температуры в град. Ц.
<b>Растительные масла.</b>		Сурепное . . . . .	49—64
Арахидное . . . . .	44—75	Хлопчатниковое . . . . .	75—90
Горчичное (белой горчицы) . . . . .	44—49	<b>Животные жиры.</b>	
Горчичное (черной горч.) . . . . .	42—44	Костяное масло баранье . . . . .	49,5
Касторовое . . . . .	46—47	"    "    бычачье . . . . .	43—58,5
Конопляное . . . . .	95—99	Лошадиный жир . . . . .	46—54
Кунжутное . . . . .	63—68	Свиное сало . . . . .	24—27,5
Льняное . . . . .	103—126	<b>Ворвани.</b>	
Маковсе . . . . .	74—88	Акуля ворвань . . . . .	90
Миндальное . . . . .	51—54	Дельфинья ворвань . . . . .	41—47
Оливковое . . . . .	41,5—45	Китовый жир . . . . .	92
Ореховое . . . . .	96—110	Тресковый жир . . . . .	102—116
Подсолнечное . . . . .	60—72	Тюленья ворвань . . . . .	92
Рыжиковое . . . . .	82—117		

### 3. Качественные цветные реакции.

Для распознавания жиров и масел было предложено много качественных реакций, основанных на окрашивании, происходящем при смешении жиров с различными реагентами. Понятно, что этот метод не вполне точен, так как происходящее изменение цвета обуславливается посторонними примесями, экстрактивными и красящими веществами. Приводим здесь только некоторые характерные реакции, которые получили практическое распространение.

1. *Реакция Гальфена на хлопчатниковое масло.* В пробирку наливают 2 куб. см испытуемого масла и такие же объемы амилового спирта и 1%-ного раствора серы в сероуглероде; эту смесь нагревают, погружая пробирку до половины в кипящий раствор поваренной соли, причем пробирка должна быть закрыта пробкой с вставленной через нее отводной трубкой, по которой отгоняется сероуглерод в поставленный в некотором отдалении прикрытый стакан (сероуглерод очень легко воспламеняется). Если после 10-минутного нагрева не появляется красной или оранжевой окраски, то переливают обратно в пробирку отогнанный сероуглерод и опять нагревают в течение 5—10 минут. Различные сорта хлопчатникового масла дают от оранжевой до ярко-красной окраски, которая заметна еще в случае примеси 5% хлопчатникового масла к другим жирам. Ворвани при повторном нагревании в указанных условиях также могут давать слабое окрашивание, но другого характера: если встряхнуть содержимое пробирки, то в тонком, стекающем по стенке слое масла в этом случае нельзя заметить красного оттенка, который при такой пробе ясно виден в присутствии хлопчатникового масла.

В последнее время предложено некоторое видоизменение реакции Гальфена: пробу масла нагревают в парафиновой бане до 115° с 1%-ным раствором серы в смеси равных объемов сероуглерода и пиридина. Даже в присутствии 1% хлопчатникового масла тотчас-же появляется красная окраска.

Нужно иметь в виду, что хлопчатниковое масло, которое подвергалось нагреванию в течение 10 мин. до 210° или обрабатывалось крепкой соляной кислотой, хлором или сернистой кислотой, или продувалось воздухом, уже не дает реакции Гальфена. В случае, если можно подозревать примесь подогретого хлопчатникового масла, иногда в качестве предварительной пробы взбалтывают масло с равным объемом азотной кислоты уд. веса 1,41. Хлопчатниковое масло при этом дает красно-бурую окраску, а оливковое — грязно-желтую. Таким образом, удается открыть грубую примесь, — не менее 20% — первого масла во втором.

До последнего времени реакция Гальфена считалась присущей лишь хлопчатниковому маслу, но С. Иванов<sup>1)</sup> доказал, что это не

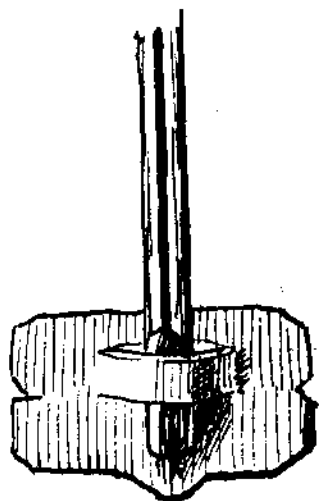


Рис. 25.

<sup>1)</sup> Иванов, „Учение о растительных маслах“. Москв., 1925 г., стр. 62.



соответствует действительности. Применяя принцип эволюционной теории, Иванов высказал положение, что маслообразовательный процесс сохраняется постоянным у каждого вида, он способен передаваться по наследству другим видам, связанным генетически с исходным видом. Вещество, обуславливающее цветную реакцию, также передается по наследству, и в данном случае более всего шансов найти его в маслах растений близких видов, т. е. прежде всего относящихся к семейству мальвовых. Экспериментальные исследования в этом направлении С. Иванова и Н. Кокоткиной показали, что действительно реакцию Гальфена дают все испробованные ими масла растений семейств мальвовых, липовых и баобабовых; эта реакция установлена ими для масел 42 растений. Но, так как семена этих растений не подвергаются переработке на масло, то реакция Гальфена несколько не утрачивает своего практического значения и вполне применима для испытания масел, встречающихся на рынке и предназначенных в качестве пищевого или технического материала, потому что из всех последних масел реакцию Гальфена дает только хлопчатниковое.

2. *Реакция Милльо на хлопчатниковое масло* основана на восстановлении азотосеребряной соли альдегидоподобной составной частью этого масла.

Берут 5 куб. см жирных кислот, выделенных из испытуемого масла, растворяют их в 15 куб. см 90%-ного спирта, прибавляют 2 куб. см 3%-ного водного раствора азотосеребряной соли и кипятят в течение 1-3 минут. Жирные кислоты хлопчатникового масла окрашивают жидкость в темный цвет и собираются на поверхности также более или менее темно окрашенные восстановленным металлическим серебром. Эта реакция резко обнаруживает 5% хлопчатникового масла, при 1% заметна слабая окраска шоколадного цвета. Сильно нагревавшиеся масла дают эту реакцию в очень ослабленном виде или совсем не дают ее.

3. *Реакция Бодуэна на кунжутное масло* обуславливается присутствием в этом масле оксигидрохинонметиленового эфира, который, конденсируясь с фурфуролом в присутствии соляной кислоты, образует красный пигмент.

Реактив Бодуэна готовят, растворяя 0,1 г тонко растертого тростникового сахара в 10 куб. см соляной кислоты уд. в. 1,19. К этому реактиву приливают 20 куб. см испытуемого масла и сильно взбалтывают.

В настоящее время эту реакцию рекомендуется проводить таким образом: 5 куб. см масла растворяют в таком же объеме нефтяного эфира, прибавляют 0,1 куб. см спиртового раствора фурфуrolа

и 5 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1,19) и сильно взбалтывают в течение  $\frac{1}{2}$  минуты. В присутствии 1% или более кунжутного масла кислота окрашивается в кармоизиново-красный цвет; даже 0,5% вызывает заметную розовую окраску. Наблюдать окраску можно только тотчас же по разделении слоев, позже появляющееся окрашивание нельзя принимать во внимание.

Старые, долго хранившиеся масла или же подвергавшиеся обработке костяным углем, даже при содержании в них 10—20% кунжутного масла, не дают реакции Бодуэна. А с другой стороны, масла, подкрашенные каменноугольными красками, нередко дают розовую окраску уже при взбалтывании с одной соляной кислотой. В таких сомнительных случаях рекомендуется прибегать к следующей реакции.

4. *Реакция Зольтсена на кунжутное масло.* Пробу испытуемого масла растворяют в пробирке в 2 объемах легкого бензина (темп. кипения 70—80°), прибавляют  $\frac{1}{2}$  объема реактива Беттендорфа (5 частей хлористого олова растворяют в 3 частях крепкой соляной кислоты и насыщают хлористоводородным газом), взбалтывают до достижения полной однородности и погружают в водяную баню, нагретую до 40°. После того, как произойдет разделение жидкости на два слоя, пробирку переносят в другую баню, нагретую до 80°, при чем в воду погружают только нижнюю часть пробирки, занятую слоем хлористого олова, чтобы по возможности избежать кипения бензина. В присутствии кунжутного масла нижний слой окрашивается в малиновый или винно-красный цвет.

5. *Реакция Людвиг и Гаупта на кокосовое масло* основана на том, что лауриновая кислота, содержащаяся в этом масле, реагирует с фурфурамидом, образуя фуранилин, соединение интенсивно красного цвета. Олеиновая кислота, содержащаяся в коровьем и свином сале, препятствует образованию фуранилина.

0,5 г солянокислого анилина растворяют в 25 куб. см 96%-ного спирта и смешивают с 5 куб. см 1%-ного спиртового раствора фурфуурола и 1 куб. см фенола; к смеси, окрашенной в слабый красноватый цвет, прибавляют около 10 капель 5%-ного раствора аммиака до исчезновения красной окраски или до перехода ее в красновато-желтую. По прошествии 2 часов 0,5 куб. см этого реактива прибавляют в пробирке к раствору 20-ти капель жирных кислот, выделенных из испытуемого масла, в 5 куб. см 96%-ного спирта. После взбалтывания дают смеси постоять в покое. В присутствии лауриновой и других низших кислот смесь окрашивается в красный цвет, а в присутствии олеиновой — в желтый. Если к красному раствору прибавить 10 капель олеиновой кислоты, то раствор становится желтым.

6. *Реакция на ворвань.* Значительная примесь ворвани к другим маслам обнаруживается уже по неприятному свойственному ей запаху, а также по сильной красно-бурой окраске, которую ворвани дают с сиропобразной фосфорной кислотой и с крепкими спиртовыми растворами едкого кали или натра. Однако, эта цветная реакция недостаточно отчетлива при небольшом содержании ворвани, а также в случае присутствия полимеризованной или гидрогенизированной ворвани или в смесях ворвани с окисленными высыхающими растительными маслами или прогорклыми жирами.

Тортелли и Яффе предложили следующую реакцию на ворвань: в небольшой цилиндр с пришлифованной пробкой вносят 1 куб. см жира тщательно обезвоженного и обработанного в течение 1 часа при 100—120° фуллеровой землей или костяным углем, растворяют жир в охлажденной смеси 6 куб. см хлороформа и 1 куб. см ледяной уксусной кислоты и затем быстро взбалтывают с 40 каплями 10%-ного свежеприготовленного раствора брома в хлороформе. Растительные и животные жиры дают при этом желтую или красновато-желтую окраску, а в присутствии ворвани по прошествии 1 мин. образуется зеленое окрашивание, которое держится без изменения довольно продолжительное время.

#### Качественное определение масла крестоцветных.

Для определения сурепного, рыжикового, горчичного и других масел из семян крестоцветных растений предлагалось основываться на том факте, что эти масла обыкновенно содержат серу. Так как сурепное и рыжиковое масла нередко употребляются для фальсификации более дорогих и идущих в пищу подсолнечного и льняного, то обнаружение их представляет задачу практического значения.

Для качественного определения серы 25—30 г исследуемого масла нагревают в течение нескольких минут с 20 куб. см 10%-ного раствора едкого натра, водный раствор процеживают через смоченный фильтр и пробуют отношение фильтрата к раствору уксусноцинковой или азотносеребряной соли, или к приготовленным с этими солями реактивным бумажкам. Если масло содержало серу, то как бумажки, так и растворы чернеют или буреют, вследствие образования сернистых соединений.

Для количественного определения серы навеску масла обмыливают водным или спиртовым раствором едкого кали, выпаривают до густоты сиропа, охлаждают, прибавляют немного едкого кали,  $\frac{1}{8}$  часть по весу селитры и несколько капель воды. Затем всю массу накаливают при постоянном помешивании до тех пор, пока она не сгорит совершенно, оставив белую золу.

По охлаждении полученную золу растворяют в воде, раствор фильтруют, прибавляют небольшой избыток соляной кислоты и осаждают серную кислоту хлористым барием. Осадок промывается сперва декантацией, затем на фильтре горячей водой, высушивается и взвешивается. Найденный вес сернобариевой соли, помноженный на 0,1373, дает вес серы.

Необходимо, однако, иметь в виду, что масла из семян крестоцветных растений, отжатые без нагревания холодным прессованием, не содержат серы и, следовательно, не могут быть обнаружены описанным путем. Более или менее значительная примесь этих масел может быть замечена вследствие того, что эти масла обладают сравнительно низким коэффициентом обмыливания (около 175) вследствие содержания в них эруковой кислоты с высоким молекулярным весом,—338.

Для большей уверенности, особенно в присутствии других жиров с низким коэффициентом обмыливания, например, ворвани, можно выделить эруковую кислоту, пользуясь тем, что она легче растворима в спирте, нежели другие (насыщенные) твердые жирные кислоты.

С этой целью 20—25 г выделенных из масла жирных кислот помещают в широкую пробирку, растворяют в двойном объеме 96%-ного спирта и охлаждают в смеси льда и поваренной соли до  $-20^{\circ}$ . Выпавший осадок насыщенных жирных кислот отсасывается через воронку, охлаждаемую до  $-20^{\circ}$  в той же холодильной смеси, и промывается небольшим количеством охлажденного спирта. Фильтрат выпаривают, остаток растворяют в 75%-ном спирте и снова охлаждают до  $-20^{\circ}$ . В течение часа даже при незначительном содержании сурепного масла выпадает белый кристаллический осадок, состоящий, главным образом, из эруковой кислоты; его отсасывают, промывают 75%-ным охлажденным до  $-20^{\circ}$  спиртом, растворяют на фильтре теплым бензолом или эфиром, раствор выпаривают, остаток взвешивают и титруют  $\frac{1}{10}$  норм. спиртовым раствором едкого кали для определения молекулярного веса, который в присутствии масла крестоцветных должен быть выше 300. Таким образом, можно определить примесь этих масел не менее 20%. В случае, если испытуемый жир содержит много насыщенных жирных кислот, то для облегчения фильтрации объемистого осадка рекомендуется охладить спиртовый раствор сначала до  $0^{\circ}$ ; при этой температуре отсосать осадок, чтобы удалить главную массу твердых кислот, а дальнейшую обработку фильтрата вести, как выше описано, при  $-20^{\circ}$ .

Характерным признаком масел крестоцветных растений считается также способность мыльного раствора, полученного при обмыливании масла  $\frac{1}{2}$ -норм. спиртовым едким кали, легко застывать уже при комнатной температуре ( $18-20^{\circ}$ ), образуя лучистые агрегаты.

### Определение примеси масла земляных орехов (арахидного).

Арахидное масло характеризуется содержанием арахидовой и лигноцериновой кислот, что позволяет определять примесь этого масла к другим в количествах выше 10%.

Предварительная проба основывается на трудной растворимости арахидово- и лигноцериново-кислого калия в спирте. По Гольде это испытание производится таким образом: 0,6—0,7 куб. см масла кипятят в градуированной пробирке 2 минуты с 5 куб. см спиртового раствора едкого кали (3,3 г KOH на 100 куб. см 90%-ного спирта), при чем испаряющийся спирт добавляют до первоначального объема. В присутствии большого количества арахидного масла мыльный раствор при остывании до комнатной температуры желатинируется или принимает кашеобразную консистенцию. 10—15% арахидного масла в оливковом и маковом обнаруживаются выпадением осадка после 15 мин. стояния при комнатной температуре. В касторовом осадок получается только при охлаждении до 0°. Впрочем, и другие масла с высоким содержанием твердых кислот дают ту же картину, но если мыльная проба при таком испытании остается прозрачной, то можно и не производить дальнейшей сложной работы; в противном случае прибегают к выделению арахидовой и лигноцериновой кислот по методу Тортелли и Ружжери, который описан выше, в главе „Определение отдельных твердых насыщенных жирных кислот“. Содержание арахидного масла находят, помножив вес выделенных арахидовой и лигноцериновой кислот на 21.

#### IV. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ВАЖНЕЙШИХ ЖИРОВ.

##### ОСОБЕННОСТИ В ИХ ИССЛЕДОВАНИИ.

##### I. Растительные жиры и масла.

###### а) Высыхающие масла.

###### Льняное масло.

Льняное масло, являющееся типичным представителем группы высыхающих масел, добывается из семян льна, *Linum usitatissimum*. Наибольшее количество этого масла производят СССР, Ост-Индия, Аргентина и Северная Америка.

Содержание масла в семенах льна колеблется в зависимости от климата, удобрения, разновидности растения и т. д. Например, по данным Жукова семена льна, произрастающего в северных губерниях РСФСР, содержат в среднем около 32% масла, а южно-русские — около 36%. В индийском льняном семени содержание масла достигает 43%.

Масло, полученное путем холодного прессования, имеет золотисто-желтый цвет, а полученное из подогретого „поджаренного“ семени — буровато-желтый. Льняное масло обладает своеобразным запахом и вкусом. Под влиянием кислорода воздуха оно быстро прогоркает и густеет, а в тонком слое высыхает, образуя твердую, эластичную пленку, не растворимую в эфире (линоксин).

Масло, добытое экстрагированием семян органическими растворителями (бензином, четыреххлористым углеродом и т. д.), приобретает неприятный запах, напоминающий ворвань, употребляется только для технических целей, тогда как отпрессованное масло в северных губерниях СССР в значительных количествах употребляется в пищу.

Льняное масло имеет большое техническое значение, мировое потребление этого масла достигает приблизительно 46 миллионов пудов в год. Главным образом, это масло идет на производство олифы, масляных красок, лаков, линолеума, клеенки, суррогатов каучука, зеленого мыла, не говоря о разнообразных мелких применениях.

Что касается химического состава льняного масла, то, по последним исследованиям Фокина <sup>1)</sup>, а также Сабатье и Сендерена, оно

<sup>1)</sup> Журн. Русск. Физ.-Хим. О-ва. 1902 г., стр. 501; 1906 г., стр. 419.

состоит преимущественно из глицерида льняной кислоты (около 72%) и линоленовой кислоты (22%), незначительных количеств изолиноленовой кислоты и около 5% твердых жирных кислот. Содержание необмыливаемых веществ колеблется в пределах 0,6 — 1,1%. Коэффициент кислотности, характеризующий содержание свободных кислот, для свежего масла 0,8 — 2,0, при продолжительном хранении повышается до 7,0.

Льняное масло нередко фальсифицируется примесью подсолнечного, конопляного, сурепного, рыжикового и минерального масел.

При исследовании льняного масла, имеющем целью установить его натуральность, определяют обыкновенно уд. вес, иодное число, коэффициент обмыливания, реже — температуру застывания (в отличие от прочих масел — 16° до — 20°), коэффициент светопреломления, иногда определяют повышение температуры при смешивании с серной кислотой по Моменэ, а также находят увеличение веса масла, нанесенного тонким слоем на стеклянную пластинку (в 3 — 7 дней привес составляет 14 — 19%).

Наиболее характеризует льняное масло его высокое иодное число, но нужно сказать, что это число, как и другие константы масла, колеблется в довольно широких пределах в зависимости от происхождения масла. Иллюстрируем это следующими наблюдениями Вийса:

Происхождение масла	Иодное число по мет. Вийса	Уд. вес при 15°	$\frac{d_4^{20}}{d_4^{20}}$ содержание посторонних механ. примесей
Бомбей . . . . .	187,5 — 182,3	0,9324 — 0,9313	4,0
Ла-Плага . . . . .	182,7 — 176,3	0,9314 — 0,9311	1,8 — 3,0
Северная Америка . . .	178,1	0,9309	5,0
Архангельск . . . . .	192,1	—	—
Вятка . . . . .	197,4 — 194,0	—	—
Петербург (Ленинград) .	195,0 — 188,5	0,9327 — 0,9325	—
Ревель . . . . .	198,5	—	8,0
Рига . . . . .	200,0 — 194,2	—	5,0
Либава . . . . .	195,5 — 192,4	0,9335	5,0
Самара . . . . .	189,1	—	—
Азов . . . . .	182,5 — 179,1	0,9319 — 0,9312	до 4,0
Таганрог . . . . .	181,7 — 176,3	0,9305	—

По данным С. Иванова (Учение о растительных маслах. Москва. 1925 г., стр. 68), иодное число льняного масла колеблется в еще более

широких пределах, именно, между 154 и 195,9. Им с несомненностью установлено, что северные широты благоприятствуют выработке наименее насыщенных кислот — льняной и линоленовой, а южные понижают их содержание в масле. Образование ненасыщенных кислот в значительных количествах в северных широтах находит себе объяснение в суровых условиях существования прорастающего весной семени, и сама собою напрашивается мысль, что утренники в северных широтах и образование легко и быстро сгорающих жирных кислот — два явления, тесно связанные между собою: при быстром сгорании образуется тепло, делающее молодые ростки менее зависимыми от утренников; в южных широтах угроза от утренников исчезает, и ненасыщенные кислоты образуются в меньших количествах.

Это положение С. Иванов подтверждает следующим поучительным опытом: чистая линия льна, полученная на селекционном питомнике Московского Сельско-Хоз. Института, была высеяна одновременно в Москве под 55° с. ш. и в Ташкенте под 41° с. ш. В то время, как в Москве иодное число образовавшегося в семенах масла было равно 180, в Ташкенте в совершенно зрелых семенах оно было = 154. На следующий год семена ташкентского урожая были высеяны в Москве, а семена московского — в Ташкенте.

Ташкент. семена с J-чис. 154 (1915 г.) дали в Москве 180,9 (1916 г.).  
Московск. . . J-чис. 180,9 (1915 г.) „ „ Ташкенте 158 (1916 г.).

К этому следует добавить, что анализ семян местного льна из Средней Азии дал такие результаты:

Лен местный с Красного Водопада дал J-чис. 158,1.  
„ „ из Ташкента „ J-чис. 155,0.

Подобное явление наблюдается и в отношении других высыхающих и полувсыхающих масел: конопляного, подсолнечного, рыжикового <sup>1)</sup>).

Указанные факты имеют большое практическое значение: из масла льна северного происхождения выгоднее варить олифу, чем из туркестанского; с другой стороны, для целей гидрогенизации выгоднее брать масло льна южного происхождения, так как насытить его водородом экономичнее.

Необходимо иметь в виду, что метод определения иодного числа также имеет большое значение: как видно из след. цифр, метод Вийса дает для одного и того же масла значительно более высокие числа, нежели метод Гюбля, разница достигает 20,2.

---

<sup>1)</sup> См. также: К. Кардашев, „Растительные масла“. 1917 г.



Происхождение масла	Иодное число	
	По Гюблю	По Вейсу
Северная Россия . . . . .	174,8	196,5
Южная „ . . . . .	165,6	183,4
„ „ . . . . .	177,2	190,9
Северная Америка . . . . .	164,0	180,1
Бомбей . . . . .	172,0	186,0

Натуральным маслом можно признать такое, все константы которого лежат в установленных границах. Если же те или другие коэффициенты несколько отклоняются, то можно подозревать фальсификацию. Однако, определение посторонних примесей не всегда легко.

Примесь сурепного масла понижает коэффициент обмыливания и иодное число; обнаруживается иногда также и по содержанию серы. Хлопчатниковое масло дает характерную цветную реакцию Гальфена. Примесь высыхающих масел особенно трудно обнаружить. Конопляное масло при взбалтывании с азотной кислотой уд. веса 1,80 дает грязно-зеленую окраску, тогда как льняное не изменяет своего цвета. Концентрированная соляная кислота окрашивает конопляное масло в желто-зеленый цвет. Ворвань обнаруживается цветной реакцией. Канифольные масла дают реакцию Шторх-Моравского. Примесь минерального масла обнаруживается понижением коэффициента обмыливания и иодного числа; для количественного определения выделяют необмыливаемые вещества по способу Шпитца и Генига, — натуральное льняное масло содержит необмыливаемых не более 1,1%.

Если исследуемое льняное масло представляется мутным, то иногда определяют содержание отстоя — фуза, при чем для технических целей нередко ограничиваются таким испытанием: 100 куб. см масла наливают в градуированный цилиндр, закрывают пробкой и оставляют в покое на 12 часов, после чего отсчитывают, какой объем занимает отстоявшийся фуз в %/о.

#### Конопляное масло.

Добывается из семян конопли, *Cannabis sativa*, которые содержат 30—35% масла; прессованием получают в среднем 25%. При холодном прессовании свежих, невысушенных семян получается светло-зеленого цвета масло, которое также кажется более жидким, нежели темно-зеленый продукт, получающийся при горячем прессовании. Зеленая окраска масла обуславливается присутствием хлорофилла, который попадает в него из оболочки семени.

Свежее конопляное масло обладает своеобразным запахом и приятным вкусом. Слособность к высыханию несколько ниже, чем у льняного. Оно растворяется в 30 частях спирта на холоду или в 12 частях кипящего спирта, из последнего раствора при охлаждении выкристаллизовывается стеарин.

Масло состоит из триглицеридов льняной кислоты (до 70%), стеариновой, пальмитиновой и небольшого количества олеиновой, линоленовой и изолиноленовой.

Характерные цветные реакции неподвергавшегося химической очистке конопляного масла:

При кипячении с натронным щелоком уд. веса 1,34 получается буро-желтое твердое мыло. Льняное масло при тех же условиях дает желтое, жидкое мыло.

Смесь равных частей концентрированной серной кислоты, дымящей азотной и воды при взбалтывании с пятикратным объемом масла дает зеленую окраску, переходящую потом в черную, а через 24 часа в красно-бурую.

Концентрированная соляная кислота окрашивает свежее масло в травяно-зеленый цвет, а старое — в желто-зеленый.

Конопляное масло употребляется для варки олифы, которая дает при высыхании прочную пленку. Недостатком этой олифы является ее темная окраска. Кроме того, это масло идет для производства зеленого медицинского мыла. В некоторых местностях России конопляное масло в значительных количествах употребляется в пищу.

### Ореховое масло.

Добывается из плодов обыкновенного лесного орешника, *Juglans regia*. В орехах, освобожденных от скорлупы, содержится от 40 до 65% масла. Масло, полученное холодным прессованием, довольно жидко, бесцветно или слабой зеленовато-желтой окраски, приятного запаха и вкуса; продукт горячего прессования — зеленоватого цвета с резким вкусом и запахом.

Ореховое масло состоит по преимуществу из глицерида льняной кислоты (около 80%), в меньшем количестве содержатся глицериды олеиновой и линоленовой кислот, около 7% твердых кислот.

Это масло вследствие высокой цены нередко фальсифицируется льняным, маковым и различными полувсыхающими или невысыхающими маслами.

Для характеристики натуральности масла служат иодное число и проба Моменэ. Небольшие примеси посторонних масел, особенно макового, трудно определимы.

Ореховое масло употребляется в пищу, а также для варки олифы, идущей для приготовления масляных красок для живописи.

### Маковое масло.

Добывается из семян мака, *Rapaver somniferum*, в которых содержание масла достигает 50—55%. Свежее масло холодного прессования бесцветно или слабо-желтоватой окраски, приятного вкуса и без запаха. Оно очень нелегко прогоркает и содержит мало свободных жирных кислот.

Средний состав масла: глицеридов льняной кислоты около 60,5%, олеиновой 28,0%, линоленовой 4,5%, стеариновой и пальмитиновой 6,5%; необмыливаемых веществ около 0,5%.

Чистое маковое масло оптически недеятельно.

Нередко фальсифицируется кунжутным маслом, примесь которого обнаруживается цветной реакцией Бодуэна.

Употребляется в пищу, а также для приготовления красок и лаков для живописи.

### Подсолнечное масло,

получаемое из семян подсолнечника, *Helianthus annuus*, является у нас в СССР наиболее важным пищевым растительным маслом. Особенно много культивируется подсолнуха в Воронежской губернии, на Украине и на Кубани.

Разводят два вида подсолнечника: крупно-семянный, так называемый, грызовой, семена которого употребляются, как лакомство, и мелко-семянный, масличный, идущий на производство масла. Невылущенное семя содержит от 22 до 36,5% масла. Семя без оболочки в среднем заключает 44% масла; разводимые в Венгрии сорта, более богатые маслом, содержат его 49—50,5% (без оболочки).

У нас обыкновенно подсолнечное масло как для технических целей, так и для пищевых добывается из подогретого „поджаренного“ семени, причем масло получает особый пикантный привкус.

Подсолнечное масло состоит из глицеридов льняной, олеиновой, пальмитиновой и небольшого количества арахидиновой кислот.

Способность высыхать, поглощая кислород, в этом масле выражена слабо.

Концентрированная серная кислота при взбалтывании с подсолнечным маслом окрашивает его в золотисто-желтый цвет, на границе масла и кислоты замечается серовато-синее окрашивание. Спиртовый раствор азотнокислого серебра восстанавливается этим маслом. Азотная кислота уд. веса 1,37 при взбалтывании не окрашивает его.

В подсолнечном масле нередко встречается примесь более дешевых сурепного и рыжикового масел. Небольшие количества этих примесей довольно трудно обнаружить. Значительные примеси отражаются

на величине отдельных констант, например, сурепное масло понижает коэффициент обмыливания. Примесь рыжикового удаётся обнаружить реакцией Моменз, а также и по его способности окрашиваться при взбалтывании с азотной кислотой, содержащей немного азотистой, в кирпично-красный цвет, а с дымящей азотной кислотой в грязный красновато-бурый цвет.

Кроме указанного обширного применения в пищу, это масло употребляется в больших количествах, как сырьё для производства гидрогенизированного жира — саломаса, а также отчасти и непосредственно идет в мыловарении, как прибавка к твердым жирам — салу или саломасу.

### Китайское древесное или тунговое масло.

Тунговое масло добывается в Китае и Японии из семян дерева *Aleurites cordata* и некоторых близких к нему разновидностей. Вследствие различного происхождения в продаже встречается несколько сортов этого масла, несколько отличающихся друг от друга по свойствам и по составу. Вес ядра составляет около 52% от веса целого ореха, причем в ядре содержится около 58% масла. Практикуемый туземцами способ добывания масла с помощью деревянных прессов очень примитивен.

Древесное масло состоит из глицеридов олеиновой (25%) и элеомаргариновой (75%) кислот. Элеомаргариновая кислота  $C_{17}H_{31}COOH$ , как доказано работами Каметака и Фокина <sup>1)</sup>, представляет изомер льняной.

Это масло растворяется в эфире, хлороформе и нефтяном эфире и почти нерастворимо на холоду в абсолютном спирте, в котором растворяется при кипячении и выделяется из раствора при охлаждении его. Подобным же образом оно относится и к ледяной уксусной кислоте. Если масло растворить в сероуглероде и затем выпаривать растворитель, то масло выделяется в виде кристаллической массы.

Способность высыхать у тунгового масла еще сильнее, нежели у льняного: в тонком слое (4 г на кружок в 7 см диаметром) при нагревании на водяной бане оно покрывается пленкой уже через  $\frac{1}{4}$  часа.

Это масло обладает интересной способностью затвердевать не поглощая кислорода. При хранении на свету в герметически закрытой стеклянке оно превращается в твердую массу, причем иодное число и коэффициент обмыливания не изменяются. Это явление объясняется превращением элеомаргариновой кислоты в изомерную твердую элеостеариновую.

<sup>1)</sup> Журн. Русск. Физ.-Хим. О-ва 1906 г., стр. 439.

Характерной особенностью тунгового масла является его способность при нагревании, при температуре около 250°, внезапно желатинизоваться, превращаться в прозрачную, полутвердую эластичную массу, что объясняется полимеризацией.

Это масло нередко фальсифицируется хлопчатниковым, что нетрудно обнаружить известной цветной реакцией, а также по понижению иодного числа.

В Китае и Японии тунговое масло употребляется для производства олифы, для лакирования мебели, для пропитки дерева (лодок), чтобы сделать его водонепроницаемым. Это масло ввозится также в Европу; применяется при производстве лаков, водонепроницаемых тканей, клеенки и т. д.

#### Кедровое масло.

Это масло добывается из орехов сибирского кедра *Pinus Sembra*, произрастающего в Сибири, на Альпах и на Карпатах. В орехах, освобожденных от шелухи, содержится 56% масла. Добывается это масло в Сибири кустарным способом и употребляется, как прекрасный пищевой продукт, а остающийся после отжимания масла жмых очень вкусен и также идет в пищу. Пригодно также для выделки олифы высшего качества — для живописи.

Кедровое масло состоит из глицеридов льняной, пальмитиновой и небольших количеств линоленовой и олеиновой кислот.

#### Перилловое масло.

Добывается из небольших орешков растения *Perilla ocymoides*, культивируемого в Индии, Китае и Японии. Невылущенные орешки содержат 35,8% темно-желтого масла, по вкусу и запаху напоминающего льняное.

Высокое иодное число (выше, чем у льняного) обуславливает высокую поглотительную способность по отношению к кислороду.

В Японии перилловое масло употребляется для производства лаков и олифы, а также для приготовления водонепроницаемых тканей и бумаги. В Индии служит пищевым продуктом. В небольших количествах ввозится в Европу для различных технических целей.

### б) Полувысыхающие растительные масла.

#### Хлопчатниковое масло.

Добывается из семян различных видов хлопчатника, *Gossypium*. Содержание масла в семенах колеблется в довольно широких пределах в зависимости от вида хлопчатника и условий произрастания. Черневский <sup>1)</sup> определял содержание масла в семенах культивируемых

<sup>1)</sup> Журн. Русск. Физ.-Хим. О-ва, 1902 г., стр. 503.

в Средней Азии видов хлопчатника различного происхождения и нашел в американских и египетских до 23%, а в бухарском — около 17%.

Свеже отпрессованное масло окрашено в красный или красно-бурый цвет, имеет неприятный прогорклый вкус и содержит около 2% красящих, белковых и смолистых веществ и от 0,7 до 8% свободных жирных кислот; при хранении масло выделяет объемистый отстой — фуз. Обыкновенно сырое масло подвергается очистке, обработке раствором каустической соды, которой берут несколько больше, нежели нужно для нейтрализации свободных кислот. Обработка ведется при энергичном перемешивании масла струей воздуха и при некотором подогреве паром (до 50—56°). Образующееся мыло оседает в виде хлопьевидного осадка и увлекает с собою красящее вещество и другие примеси. После отстаивания прозрачное масло сливают с осадка, фильтруют на фильтр-прессах и промывают водой или раствором поваренной соли. Очищенное масло имеет светло-желтый цвет, приятный вкус и запах.

Хлопчатниковое масло состоит из глицеридов пальмитиновой (около 22—26%), олеиновой (26,5%), льняной (46,5%) и незначительных количеств линоленовой, стеариновой и арахидиновой кислот, а также и оксикислот. Содержание необмыливаемых веществ достигает 1,85%.

Характерным отличием хлопчатникового масла от всех других масел является высокая температура плавления и застывания выделенных из него кислот.

Для обнаружения примесей хлопчатникового масла в других маслах служат вышеописанные цветные реакции Гальфена и Милльо.

Большая часть добываемого хлопчатникового масла идет в пищу, но значительные количества его расходуются и для технических целей для гидрогенизации и мыловарения.

При охлаждении хлопчатникового масла выделяются твердые глицериды, которые можно отделить фильтрацией. В виде желтого жира консистенции коровьего масла этот, так называемый, хлопковый стеарин поступает в продажу, как пищевой продукт, и употребляется или непосредственно, или в смеси с свиным смальцем; применяется также для производства маргарина.

#### Кунжутное масло.

называемое также сезамовым, добывается из семян кунжута, *Sesamum orientale* и *Sesamum indicum*, культивируемого в Индии, Китае, Корее, Японии, Сиаме, на Малайском архипелаге, в Малой Азии, в Западной Африке, Бразилии, Мексике, частью в Греции. Содержание масла в семенах 47,5—54,1%. Обыкновенно семена подвергаются сначала холодному прессованию, причем получается масло светло-желтого

цвета, очень приятного вкуса, высоко ценимое, как пищевой продукт. При втором, горячем прессовании получают масло более темной окраски и несколько резкого вкуса. Кунжутный жмых идет на приготовление халвы.

Около 78% кунжутного масла составляют глицериды жидких кислот — олеиновой и льняной, остальное — глицериды стеариновой и пальмитиновой кислот. Кроме того, в нем содержатся еще некоторые тела, которые отчасти и обуславливают характерные для него цветные реакции Бодуэна и Зольтсена, именно: сезамин ( $C_{11}H_{12}O_3$ )<sub>2</sub>, плавящийся при 123°; сезамоль  $C_7H_6O_3$ , плавящийся при 57°, и высший спирт  $C_{25}H_{44}O$ , плавящийся при 137°.

Кунжутное масло нередко фальсифицируется. Примесь высыхающих масел обнаруживается повышением иодного числа и пробой Моменэ. Хлопчатниковое масло — реакцией Гальфена и повышением точки плавления жирных кислот. Примесь сурепного масла понижает коэффициент обмыливания. Арахидное масло, которое особенно часто примешивается к кунжутному, обнаруживается определением удельного веса и выделением арахидиновой кислоты.

Лучшие сорта кунжутного масла употребляются в пищу, худшее масло идет на мыловарение в смеси с твердыми жирами.

### Сурепное масло.

Добывается из семян нескольких близких между собою видов растения *Brassica campestris*, из семейства крестоцветных; именно по происхождению отличают сурепное, рапсовое и кольцовое масло, но все они по своему составу и свойствам очень близки между собой. В семенах этих растений содержится от 30 до 45% масла темно-желтого цвета. Обыкновенно масло очищается обработкой серной кислотой с последующей промывкой водой. Очищенное масло имеет светло-желтый цвет, характерный запах и неприятный вкус.

Сурепное масло состоит из глицеридов эруковой и рапиновой (изомер олеиновой) кислот и незначительных количеств глицеридов стеариновой и арахидиновой кислот.

Для сурепного масла характерна его малая растворимость в ледяной уксусной кислоте и сравнительно высокая вязкость.

Для выяснения вопроса, представляет ли исследуемое масло натуральное сурепное, лучше всего определить его коэффициент обмыливания, который для этого масла обыкновенно лежит между 172 и 175, т. е. значительно ниже, чем для других масел, что объясняется присутствием глицерида эруковой кислоты. Конечно, предварительно нужно убедиться в отсутствии примеси необмыливаемого минерального масла.

Характерная проба на серу, содержащуюся в семенах крестоцветных растений, обыкновенно дает положительные результаты только с техническим сурепным маслом горячего прессования. Хорошо очищенное, отжатое на холоду масло обыкновенно этой пробой не обнаруживается.

В некоторых местностях сурепное масло употребляется в пищу, но главная масса его расходуется для технических целей: для мыловарения, для закалки стальных изделий, в качестве смазочного масла или непосредственно в смеси с минеральными маслами или после окисления в виде „дутого масла“ (см ниже).

#### Рыжиковое масло.

Масло из семян рыжея, *Myagrum sativum*, или *Camelina sativa*, из семейства крестоцветных, обладает золотисто-желтой окраской и резким своеобразным вкусом, плохо переваривается желудком и даже вызывает желудочные заболевания, хотя в некоторых местностях употребляется в пищу. Содержит серу.

Состоит из глицеридов льняной, олеиновой, пальмитиновой и эруковой кислот.

Азотная кислота, содержащая немного азотистой, окрашивает рыжиковое масло в кирпично-красный цвет; дымящая азотная кислота — в грязный, буро-красный цвет. Раствор азотнокислого серебра при взбалтывании с этим маслом приобретает черную окраску, вследствие восстановления серебра.

Благодаря низкой цене, рыжиковое масло не фальсифицируется, а, наоборот, нередко примешивается к другим, более дорогим маслам, например, к льняному, сурепному. Кроме того, употребляется для мыловарения и в качестве гарного масла.

#### Горчичное масло.

Добывается из семян черной горчицы, *Sinapis nigra*, белой горчицы, *Sinapis alba*, и сарептской горчицы, *Sinapis juncea*. Черная горчица культивируется в южной Европе, в России, в Малой Азии, Индии, Китае, Северной Африке и Северной Америке. Сарептская горчица, сходная с черной, получила свое название от немецкой колонии Сарепта в Саратовской губ.; свое происхождение ведет из Индии. Белая горчица разводится в средней и южной Европе и в северной Африке.

Среднее содержание масла в семенах черной горчицы — 35%, сарептской — 28,5%, белой — 29,7%.

В горчичном семени, кроме жирного масла, заключается еще эфирное масло, придающее горчице специфический запах и вкус.



Масло, полученное прессованием из семян черной и саргентской горчицы, имеет буро-желтый цвет, приятный, мягкий вкус, а добытое из белой горчицы отличается золотисто-желтым цветом и резким вкусом.

По своим константам все три сорта горчичного масла близки между собой, также близки они и по составу: кроме глицеридов олеиновой и льняной кислот, содержат в небольших количествах глицериды стеариновой, арахидиновой и эруковой кислот.

Горчичное масло употребляется преимущественно для пищевых целей, причем предварительно очищается кислотой и щелочью. Оно находит себе также применение в фармации и парфюмерии, иногда применяется, как средство, поглощающее различные запахи, для очистки бывших в употреблении бутылок, бочек и т. д.

Из горчичных жмыхов получают порошок, употребляемый для приготовления столовой горчицы и для лечебных целей.

### Кукурузное масло.

Добывается из зародышей семян кукурузы, *Zea Mays*, которые отделяются от зерна при производстве крахмала и содержат 40—50% масла. Первым прессованием получают золотисто-желтое, довольно густое масло, обладающее слабым хлебным запахом и вкусом.

Химический состав этого масла не вполне установлен; в нем найдены кислоты: стеариновая, пальмитиновая, арахидиновая, гипогеевая, олеиновая, льняная.

Это масло легко растворимо в ацетоне, трудно — в спирте и ледяной уксусной кислоте. Если к раствору масла в сероуглероде прибавить каплю крепкой серной кислоты, то через сутки обнаруживается фиолетовая окраска, обусловливаемая природой необмыливаемых веществ. При смешивании с серной кислотой кукурузное масло дает характерное темно-зеленое окрашивание, исчезающее через несколько минут. Кукурузное масло употребляется в пищу, для различных технических целей и для фальсификации других жиров.

### в) Невысыхающие растительные масла.

#### Оливковое масло.

Добывается из мякоти плодов оливкового дерева, *Olea europaea sativa*, культивируемого в больших размерах в южной Европе, особенно в Италии и южной Франции, а также в Марокко, в Калифорнии и в Ост-Индии. Мякоть оливок содержит от 20 до 70% масла, в среднем около 56%. Добывается масло прессованием, остатки (жмыхи), содержащие еще 10—16%, нередко подвергаются экстрагированию сероуглеродом или, лучше, четыреххлористым углеродом. Прованским маслом называется высший сорт оливкового масла,

предназначенный для употребления в пищу; получается прессованием на холоду, очищается продолжительным отстаиванием. Масло горячего прессования, употребляемое для освещения и других технических целей, называется деревянным, его иногда подвергают очистке серной кислотой. Турнантовым маслом называется сорт, получаемый из оливок, предварительно подвергнутых перед прессованием процессу брожения, благодаря чему увеличивается выход масла, но, кроме того, получается продукт с большим содержанием свободных жирных кислот; так что турнантовое масло характеризуется способностью при взбалтывании с раствором соды давать очень стойкую эмульсию.

Лучшее прованское масло бесцветно, низшие сорта окрашены в золотисто-желтый цвет, деревянное масло иногда окрашивается хлорофиллом в зеленый цвет.

Оливковое масло характеризуется высоким содержанием триолеина — глицерида олеиновой кислоты — до 66%, кроме того, в нем находится около 6% льняной кислоты; из глицеридов твердых кислот преобладает пальмитиновый; найдены также в оливковом масле в небольших количествах арахидовая кислота и до 1,7% летучих кислот; содержание необмыливаемых веществ достигает 1,8%. Свободные жирные кислоты содержатся в количествах от 1 до 25%, считая на олеиновую кислоту.

Оливковое масло часто фальсифицируется другими растительными маслами, а иногда также и минеральными. В некоторых случаях фальсификацию трудно обнаружить, потому что прибавляют несколько различных масел с таким расчетом, чтобы смесь обладала примерно теми же константами, как и чистое оливковое масло.

Примесь арахидного масла к оливковому повышает иодное число. Для точного доказательства этой примеси выделяют арахидовую кислоту.

Сурепное масло определяется по иодному числу масла или выделенных из него жидких жирных кислот. Некоторое указание на присутствие этой примеси дает понижение коэффициента обмыливания.

Прибавка кунжутного масла отражается на иодном числе, на уд. весе, а также обнаруживается цветной реакцией Бодуэна. Так как установлено, что некоторые сорта натурального оливкового масла также дают окраску при пробе Бодуэна, то рекомендуется во избежание ошибок производить исследование жидких жирных кислот.

Хлопчатниковое масло обнаруживается по уд. весу, по температуре застывания и плавления жирных кислот, по иодному числу, по реакции Гальфена.

Примесь касторового масла повышает ацетильное число и растворимость в спирте, а также отражается на коэффициенте светопроломления.

Высыхающие масла обнаруживаются по иодному числу и пробой Моменз.

Примесь ворвани повышает иодное число и замечается по характерному вкусу и запаху подогретого масла.

Оливковое масло имеет большое значение, как пищевой продукт; находит также применение и в мыловарении, для осветительных целей и т. д.

Из зерен оливок добывается экстракцией или прессованием ядро-оливковое масло зеленовато-бурого цвета, по своим свойствам близкое к оливковому.

### Масло земляных орехов или арахидное.

Получается из созревающих в земле плодов растения *Arachis hypogea*, родиной которого считают Китай и Малайский архипелаг. В настоящее время земляной орех культивируется в большом масштабе в Африке, Америке, Азии и южной Европе. Орехи содержат от 30 до 52% масла. Масло, добытое холодным прессованием из освобожденных от скорлупы орехов, почти бесцветно, имеет приятный запах и вкус и расценивается, как хорошее пищевое масло.

В состав арахидного масла входят глицериды олеиновой, льняной, арахидиновой, лигноцеридиновой, пальмитиновой и гипогейной кислот. Содержание свободных жирных кислот в пищевых сортах масла 0,8—4%, в техническом продукте — 3,5—10,6%, считая на олеиновую кислоту.

Это масло нередко фальсифицируется кунжутным, реже маковым, хлопчатниковым и сурепным.

Примесь кунжутного масла определяется цветными реакциями Бодуэна или Зольтсена.

Маковое масло обнаруживается повышением уд. веса и иодного числа. Хлопчатниковое — цветными реакциями и повышением точки плавления жирных кислот.

Сурепное масло понижает коэффициент обмыливания и точку застывания жирных кислот арахидного масла.

Арахидное масло употребляется непосредственно в пищу, а также применяется в маргаринном производстве. Низшие сорта идут на мыловарение.

### Миндальное масло.

Добывается из зерен орехов миндального дерева, *Amygdalus communis*, растущего в Греции, Италии, Франции, Испании, Турции, Малой Азии, северной Африке, Калифорнии и у нас в Крыму и на Кавказе. Различают две разновидности миндального дерева — сладкий

и горький миндаль. Для добычи масла идет преимущественно более богатый жиром горький миндаль, орехи которого, освобожденные от скорлупы, содержат до 55% масла, тогда как в сладком миндале находится масла только 38%. Обе разновидности дают масло, существенно ничем не отличающееся, светло-желтого цвета, приятного вкуса и почти без запаха. При хранении миндальное масло легко прогоркает.

Это масло состоит почти исключительно из триолеина, кроме которого найдено только около 6% глицерида льняной кислоты.

Характерной особенностью миндального масла является низкая точка плавления и застывания жирных кислот. Кислоты, выделенные из чистого, натурального масла, при 15° продолжительное время остаются жидкими; с равным объемом спирта они дают при 15° прозрачный раствор и с двойным объемом спирта не дают мути. Если миндальное масло удовлетворяет этому требованию, то, значит, оно свободно от примесей оливкового, кунжутного, арахидного и хлопчатникового масла, хотя не исключается возможность содержания масла из косточек персика или абрикоса. Последние можно обнаружить реакцией Бибера: 5 объемов масла взбалтывают с 1 объемом смеси, состоящей из равных весовых частей концентрированной серной кислоты, дымящей азотной кислоты и воды. При этом чистое миндальное масло приобретает слабую желтую окраску, а масла из косточек персика или абрикоса дают темно-оранжевую окраску. Таким образом можно обнаружить примесь не менее 15% этих масел.

Ореховое и маковое масла заметным образом повышают иодное число миндального масла. Кунжутное и хлопчатниковое обнаруживаются цветными реакциями.

Миндальное масло применяется, главным образом, для медицинских и косметических целей. Как пищевой продукт, употребляется лишь в небольших количествах, вследствие высокой цены.

### Касторовое масло.

Получается из семян клещевины, *Ricinus communis*, культивируемой в тропических и суб-тропических странах Азии, Африки, Америки, а также в южной Европе и у нас в Закавказьи.

Содержание масла в семенах колеблется в пределах 56—60%. Семена содержат также расщепляющую жиры липазу и сильно ядовитый фермент рицин. Добывается масло тремя способами: кипячением с водою, прессованием и экстракцией спиртом или сероуглеродом.

Касторовое масло обладает слабо-желтой до зеленовато-желтой окраской. Оно смешивается во всех отношениях с абсолютным спиртом и с ледяной уксусной кислотой; в бензине и нефтяном эфире нерастворимо.

Главной составной частью касторового масла являются глицериды рициноловой кислоты и ее изомера изорициноловой. Выделяющаяся при охлаждении масла твердая масса (в количестве 3—4%) состоит из глицеридов стеариновой и рициноловой кислот, а также небольшого количества себациновой. Кроме того, в касторовом масле найдено около 1% оксистеариновой кислоты и около 0,3% необмыливаемых веществ. Содержание свободных жирных кислот колеблется от 0,7 до 6,0%, считая на олеиновую.

Касторовое масло отличается от других масел (за исключением масла из косточек винограда) высоким ацетильным числом. Характерен для него низкий коэффициент обмыливания и очень постоянное иодное число. Из всех растительных масел касторовое обладает наиболее высоким уд. весом и наибольшей вязкостью.

При взбалтывании в градуированном цилиндре 10 куб. см касторового масла с 50 куб. см винного спирта уд. веса 0,829 при 15° должен получаться прозрачный раствор. Сильная муть, не исчезающая при нагревании до 20°, указывает на присутствие до 10% посторонних масел (хлопчатникового, сурепного, кунжутного, льняного).

Температура вспышки касторового масла находится между 255° и 270°. Вязкость при 50° Ц. = 17,2.

Если касторовое масло нагревать при 300° до тех пор, пока отгонится 5—10% его веса, то оставшееся неперегнанное масло сильно отличается по своим свойствам от первоначального: оно почти нерастворимо в спирте и уксусной кислоте и смешивается во всех отношениях с минеральными маслами. Этот продукт, называемый „флоринном“, служит для приготовления медицинских мыл и растворимого в воде жира, как основы различных медицинских мазей.

Касторовое масло употребляется в качестве смазочного материала для работающих с воздушным охлаждением авиационных моторов, оно служит материалом для производства ализаринового масла, находит применение также в мыловарении и в медицине — в качестве слабительного средства. Китайцы и туземцы Закавказья употребляют касторовое масло в пищу; слабительные свойства масла утрачиваются при поджаривании. Внутри можно употреблять только полученное холодным прессованием масло, так как только такое масло не содержит рицина, обладающего сильно ядовитыми свойствами.

#### Масло из виноградных косточек.

В косточках плода винограда, *Vitis vinifera*, содержится от 8 до 20% масла в зависимости от разновидности винограда и условий его произрастания. Масло извлекается или прессованием, или экстракцией; последний способ дает масло темного оливково-зеленого цвета и с не-

приятным запахом. Холодным прессованием получают масло золотисто-желтого цвета и сладкое на вкус.

Это масло состоит в главной массе из глицерида льняной кислоты; кроме того, в нем найдено около 10% глицеридов твердых кислот, а также в небольших количествах — олеиновой, линоленовой, рициноловой и эруковой.

Масло растворяется при 70° в ледяной уксусной кислоте (уд. вес 1,0565); раствор мутнеет при 66,5°. В спирте масло растворимо лишь частично.

Масло из виноградных косточек, полученное холодным прессованием, употребляется в пищу, низшие сорта идут для мыловарения; после очистки серной кислотой могут также употребляться в качестве горного масла, так как горят без копоти.

### г) Твердые растительные жиры.

#### Кокосовое масло

Получают из, так называемой, „копры“, мясистой части плода кокосовой пальмы, *Cocos nucifera*, произрастающей в Ост-Индии, на Цейлоне, на Филиппинских островах и в других тропических местностях. Сырая копра, извлеченная из кокосового ореха, быстро портится вследствие прогоркания масла и разложения белковых веществ, поэтому ее обыкновенно сушат на солнце, на огне или теплым воздухом в особых сушилках. Высушенная и содержащая не более 5% влаги может долго сохраняться без всякой порчи и обыкновенно в таком виде транспортируется в Европу. Содержание жира в ней достигает 60—70%. Из копры кокосовое масло получают прессованием на горячих прессах. Часть кокосового масла подвергается очистке, т. е. промывается раствором щелочи для удаления свободных кислот и продувается паром для уничтожения специфического запаха, после чего поступает в продажу под разными названиями, как пищевой продукт.

Кокосовое масло плавится при 21—28° Ц. и при обыкновенной температуре имеет консистенцию коровьего масла; цвет его, в зависимости от сорта копры и обработки, бывает от белого до бурого; свежее масло обладает приятным запахом и вкусом; при продолжительном хранении прогоркает и приобретает резкий вкус и запах.

Кокосовое масло отличается от всех остальных твердых жиров, за исключением ядропальмового, своим очень своеобразным составом. Жирные кислоты кокосового масла находятся в следующих количественных отношениях:

Капроновая . . . . .	0,25%
Каприловая . . . . .	0,25%

Каприновая . . . . .	19,50%
Лауриновая . . . . .	40,00%
Миристиновая . . . . .	24,00%
Пальмитиновая . . . . .	10,60%
Олеиновая . . . . .	5,40%

Чистое свежее кокосовое масло не содержит свободных жирных кислот, а в долго хранившихся низких сортах масла содержание кислот доходит иногда до 25%.

Для кокосового масла характерен его высокий коэффициент обмыливания, обусловливаемый содержанием глицеридов сравнительно малого частичного веса. Это масло обмыливается крепкими растворами едкого натра, и получающееся мыло растворимо в растворе поваренной соли, почему и не отсаливается.

Для обнаружения посторонних примесей в кокосовом масле, Миллье рекомендует пользоваться отношением этого масла к действию флороглюцина и резорцина. Метод заключается в том, что 4 куб. см кокосового масла смешивают при встряхивании в градуированной пробирке сначала с 2 куб. см насыщенного раствора флороглюцина в серном эфире, потом с 2 куб. см раствора резорцина в нефтяном эфире. Трубку ставят в водяную баню с температурой 10° Ц., прибавляют 4 куб. см чистой азотной кислоты в 40° Бе., переливают жидкость в пробирку в 15 мм диаметром и энергично взбалтывают в течение 5 сек.; если не обнаруживается никакой реакции, то встряхивание повторяют несколько раз через некоторые промежутки времени. Чистое кокосовое масло при этой пробе остается без изменения или окрашивается в слабый розовый цвет, быстро исчезающий. Наоборот, остальные растительные масла, сало, нефтяные и канифольные масла даже в количестве менее 5% дают интенсивную красную окраску. Коровье и ядропальмовое масла относятся к этой пробе так же, как и кокосовое.

Польме предлагает определять натуральность кокосового масла по критической температуре растворения жирных кислот в уксусной кислоте (81,18% ледяной уксусной кислоты и 18,82% воды); подробности метода см. выше, в главе „Исследование физических свойств жиров“.

Кокосовое масло употребляется в больших количествах для мыловарения, находит применение также и в производстве свечей. Значительные количества его идут в пищу или непосредственно, или в виде маргарина и смесей с другими жирами.

#### Пальмовое масло.

Добывается из мякоти плодов масличной пальмы *Elaeis guinensis* или близкого к ней вида *Elaeis melanococca*, произрастающих в Африке и довольно давно культивируемых также и в Южной Аме-

рике. Мясистая часть плода, по строению напоминающего сливу (только очень больших размеров), содержит от 46 до 66% масла.

Свежее пальмовое масло окрашено в желто-красный цвет, обладает сладким вкусом и приятным фиалковым запахом; лежалое-окрашено в более бледный цвет, с неприятным вкусом и запахом.

Характерной особенностью этого масла является высокое содержание свободных жирных кислот, которое уже в свежем масле достигает 12%, тогда как долго хранившееся масло нередко оказывается почти нацело распавшимся на жирные кислоты и глицерин. В состав пальмового масла входят преимущественно пальмитиновая и олеиновая кислоты, а также небольшие количества льняной, стеариновой и гептадециловой.

Красящее вещество пальмового масла, являющееся причиной некоторых цветных реакций, разрушается и масло обесцвечивается, если при нагревании продувать через него озонированный воздух.

Серная кислота окрашивает пальмовое масло в сине-зеленый цвет. Хлористый цинк при размешивании с расплавленным маслом дает темную травяно-зеленую окраску. Азотнокислая окись ртути—светло-зеленую, переходящую в желтую.

Пальмовое масло служит для производства мыла и свечей, в Африке туземцами употребляется в пищу.

### Ядропальмовое масло.

Получается из косточек плода тех же видов масличной пальмы, которые дают пальмовое масло. Освобожденные от оболочки зерна содержат 43—55% масла, резко отличающегося по свойствам от масла мякоти плода, главным образом вследствие значительного содержания летучих жирных кислот.

В зависимости от метода добывания масло бывает белого или желтоватого цвета; свежее обладает приятным вкусом и запахом, но легко прогоркает и приобретает острый неприятный вкус.

В ядропальмовом масле содержится триолеина . . . . .	26,6%
глицеридов стеариновой, пальмитиновой и миристиновой кислот . . . . .	33,0 „
глицеридов лауриновой, каприновой, каприловой и капроновой кислот . . . . .	40,4 „

Свежее масло почти не содержит свободных жирных кислот, а в долго лежавшем содержание их достигает до 58%.

Ядропальмовое масло приближается по своим свойствам к кокосовому, обладает также высоким коэффициентом обмыливания и находит себе те-же применения. Главным образом, употребляется в мыловаренном производстве, а также и в маргаринном.



### Масло какао.

Добывается из бобов шоколадного дерева Theobroma Cacao, а также из семян и других видов Theobroma, культивируемых в Центральной и Южной Америке и в других тропических странах. Освобожденные от оболочки зерна какао содержат от 45 до 55% жира. Масло какао в сущности получается в виде побочного продукта при переработке бобов на шоколад или сухое порошкообразное какао, заключающейся в том, что бобы освобождают от оболочки, поджаривают и отпрессовывают масло. Жмыхи, содержащие еще 10—15% масла, идут на приготовление шоколада.

Свежее масло имеет желтовато-белый цвет, переходящий при хранении в белый, обладает приятным вкусом и шоколадным запахом.

Масло какао состоит из глицеридов пальмитиновой, стеариновой, арахидиновой и олеиновой кислот, а также небольшого количества льняной, причем содержание твердых кислот около 59,7% олеиновой—31,2%, других жирных кислот—6,3%. Содержание свободных кислот в продажном масле 0,5—1,1%, считая на олеиновую; при хранении возрастает немного.

В виду значительной ценности масло какао очень часто фальсифицируется, для чего преимущественно употребляются парафин, воск, стеарин и почечное сало.

Воск и парафин легко обнаруживаются по большому содержанию необмыливаемых веществ, а также по понижению коэффициента обмыливания и иодного числа. Кроме того, пчелиный воск повышает коэффициент кислотности. Стеариновая кислота повышает кислотность и понижает иодное число. Для обнаружения примеси сала пользуются различным отношением к растворителям чистого и фальсифицированного масла.

Эфирная проба по Бьерклунду заключается в том, что 3 г испытуемого масла обливают в пробирке двойным количеством эфира и, закрыв пробкой, взбалтывают при температуре 18° до растворения. Потом погружают пробирку в ледяную воду с температурой 0° и наблюдают, в течение какого времени раствор помутнеет или выделит белые хлопья, а также температуру, при которой вынутый из воды раствор снова станет прозрачным. Бьерклунд сделал следующие наблюдения:

	Мутнеет при 0°Ц по истечении	Снова прозрачный раствор при температуре
Чистое масло какао . . . . .	10—15 мин.	19—20°
Масло какао + 5% говяжьего сала . . . . .	8 "	22°
То же + 10% . . . . .	7 "	25°

Лучше всего присутствие сала определять фитостериново-ацетатной пробой (смотри главу „Реакции для отличия растительных и животных жиров“).

Масло какао употребляется для фармацевтических целей, в парфюмерии, а также в кондитерском производстве.

### Китайское сало.

Добывается из семян китайского сального дерева, *Stillingia sebifera*, культивируемого в большом масштабе, кроме Китая, также в Индо-Китае, в Индии, Южной Каролине и Флориде. Содержание жира в семенах около 37%.

Чистое китайское сало белого или зеленовато-белого цвета, без вкуса и без запаха, довольно твердое, плавится при 44,5°, при раздавливании между листами бумаги не оставляет жирного пятна.

Китайское сало представляет интересный пример растительного жира, по составу и свойствам очень близкого к животному салу. Оно состоит из глицеридов пальмитиновой и олеиновой кислот. Повидимому, в составе его находится преимущественно смешанный ди-пальмитино-олеиновый глицерид и небольшое количество три-пальмитина.

Применяется китайское сало для производства свечей и мыла.

### Японский воск.

Добывается из мякоти плодов и из семян японского, воскового сумаха, *Rhus succedanea*, *Rhus sylvestris* и других разновидностей этого растения, растущего в Японии и Китае. Плоды содержат 15 — 25% а мякоть плодов 40 — 65% жира, получаемого горячим прессованием или экстракцией.

Японский воск представляет бледно-желтую, жирную на ощупь массу, напоминающую по наружному виду воск, почему и получил свое название, хотя по составу должен быть отнесен к жирам, а не воскам. При хранении приобретает темно-желтую окраску и покрывается снаружи белым порошком. Он легко растворим в бензине и нефтяном эфире; в этиловом эфире на холоду—очень мало. В холодном спирте нерастворим, в кипящем, наоборот, очень легко растворяется, при охлаждении раствор застывает в белую кристаллическую массу.

Японский воск состоит, главным образом, из глицеридов пальмитиновой и японской  $[C_{20}H_{40}(COOH)_2]$  кислот, кроме того, содержит около 8% летучих кислот, считая на каприловую. Содержание свободных жирных кислот достигает 4—10%.

В Японии японский воск употребляется для производства свечей и для полирования деревянных изделий. В Европе он применяется также для полирования, иногда его прибавляют к пчелиному воску при производстве восковых свечей.

## 2. Животные жиры.

### Говяжье сало.

Жир, добываемый из туш крупного рогатого скота, носит общее название говяжьего сала. Различают жир подкожный и жир внутренних органов — нутряк, нутряное сало. В сале-сырце жир заключен в отдельных круглых клетках, которые собраны в более или менее значительные группы, связанные между собою соединительной тканью. Из сырца сало вытапливается или на голом огне или паром в автоклавах или вываривается кипячением с водой (иногда с прибавкой небольшого количества серной кислоты). При салотоплении стенки клеточек, заключающих жир, лопаются и последний вытекает в расплавленном состоянии. Остаток салотопления, — так называемая, „шквара“, — обыкновенно содержит еще много жира, почему является хорошим кормовым средством; иногда жир из нее извлекают экстракцией.

Свежее, хорошо вытопленное говяжье сало слабо-желтого, почти белого цвета, с своеобразным запахом и почти без вкуса. Продукт огневого салотопления, а также лежалое, техническое сало обыкновенно обладает желтовато-серым цветом и нередко — противным запахом.

Говяжье сало состоит из глицеридов пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот, в незначительном количестве в нем обнаружена также льняная кислота. Установлено, что в сале содержатся смешанные глицериды: дистеаринопальмитин, дипальмитиностеарин, дипальмитиноолеин и стеаринопальмитиноолеин. Относительные количества твердых и жидких кислот в сале из различных частей тела животных различны, чем и объясняется разница в температуре плавления (или застывания) сала подкожного и нутряка. Содержание олеиновой кислоты колеблется в пределах 48 — 67%; количества пальмитиновой и стеариновой кислот относятся примерно, как 1:1.

Содержание свободных жирных кислот в свежесытопленном сале незначительно и редко составляет 0,5%, но в продажных сортах достигает 25% и даже больше. Вместе с повышением коэффициента кислотности возрастает и ацетильное число.

Говяжье сало в прежнее время имело широкое применение в технике, как сырье для производства мыла, стеарина и стеариновых

свечей, а также и в качестве смазочного материала. В настоящее время, с распространением других источников освещения, стеариновое производство уже не имеет прежнего значения; нефтяные смазочные материалы, благодаря своим превосходным качествам и невысокой цене, вытеснили жиры в этой области применения. Кроме того, за последние 15 лет техника обогатилась новым методом, дающим возможность получать твердые жиры из жидких, растительных, это, так называемый, метод гидрогенизации. Растительные жиры, отвержденные на гидрогенизационных заводах, под именем „саломаса“, „салоллина“ и др. вытесняют в технике твердые животные жиры, напр., в мыловарении, так что говяжье сало постепенно утрачивает свое техническое значение, оставаясь ценным пищевым продуктом.

Технический анализ топленого сала сводится к определению воды, посторонних примесей, титра, коэффициента обмыливания, выхода твердых кислот (по иодному числу и температуре застывания кислот). Реже определяют содержание свободных жирных кислот, число Генэра и содержание глицерина.

Немалое значение для оценки сала имеет его цвет, так как жирные кислоты из темно-окрашенного сала по большей части приходится подвергать перегонке для получения бесцветного стеарина.

Содержание влаги определяется обыкновенно высушиванием навески в 50 г до постоянного веса сперва при 100°, а под конец при 110—115°. Содержание воды обычно бывает невелико и в зависимости от метода салотопления колеблется в пределах 0—2%, но иногда намеренно вводят в сало большие количества воды, что особенно легко делается зимой, когда вода замерзает в массе сала. Таким образом фальсифицированное „пареное“ сало может содержать до 20% воды.

Для определения посторонних примесей (оболочек, соединительной ткани, крови и т. п.) навеску 25—50 г растворяют в эфире и процеживают чрез взвешенный фильтр, после чего собравшийся на фильтре остаток тщательно промывают эфиром, высушивают и взвешивают. Обыкновенно сало содержит посторонних примесей не более 0,5%.

Титром сала называется температура застывания выделенных из него жирных кислот. Определяется обыкновенно по методу Даликана (см. выше).

Зная температуры плавления и застывания жирных кислот, можно приблизительно определить выходы твердых, т. е. стеариновой и пальмитиновой кислот и жидкой — олеиновой, которые можно получить

при переработке испытуемого сала. Для этой цели может служить следующая таблица:

Титр сала °Ц.	Содержание твердых к-т в <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	Содержание олеиновой к-ты в <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	Титр сала °Ц.	Содержание твердых к-т в <sup>0</sup> / <sub>100</sub>	Содержание олеиновой к-ты в <sup>0</sup> / <sub>100</sub>
35	25,20	69,80	45	51,30	43,70
36	27,30	67,70	46	53,20	41,80
37	29,80	65,20	47	57,95	37,05
38	31,25	63,75	48	61,75	33,25
39	33,45	61,55	49	71,25	23,75
40	35,15	59,85	50	75,05	19,95
41	38,00	57,00	51	79,50	15,50
42	39,90	55,10	52	84,00	11,00
43	43,70	51,30	53	92,10	2,90
44	47,50	47,50			

Приводим несколько данных Даликана для сала различного происхождения:

	Титр
Обыкновенное говяжье сало . . . . .	44,0° Ц.
Почечное сало говяжье . . . . .	45,5
Баранье сало . . . . .	46,0
Нутряное баранье сало . . . . .	48,0
Русское говяжье сало . . . . .	43,5
Венское говяжье сало . . . . .	44,5
Русское баранье сало . . . . .	45,0
Бразильское говяжье сало . . . . .	44,5
Сало из Нью-Йорка . . . . .	43,5
Итальянское говяжье сало . . . . .	44,0

Вообще титр говяжьего сала находится в пределах 38 — 46°,  
 бараньего " " " 41 — 48°,  
 костяного жира " " " 36 — 45°.

Считается, что титр хорошего сала, идущего на стеариновое производство, должен быть не ниже 43.

Иодное число сала или выделенных из него жирных кислот может также служить мерой содержания олеиновой кислоты. Иодное число олеиновой кислоты 90, а стеариновая и пальмитиновая кислоты, как насыщенные, совсем не присоединяют иод, поэтому процентное содержание олеиновой кислоты в смеси кислот, обладающей иодным числом  $J$ , составляет  $\frac{100 \cdot J}{90}$ .

Для фальсификации сала нередко употребляют костяной жир, парафин, церезин, канифоль, кокосовое масло, ядропальмовое, шерстяной жир или полученный из него стеарин; в некоторых странах в сала можно встретить также примесь стеарина из хлопчатникового масла. Конечно, для фальсификации всегда применяются более дешевые материалы, нежели сырое сало. Уже руководствуясь этим соображением и принимая во внимание рыночные цены данного момента, можно в подозрительных случаях с значительной вероятностью остановиться на 2—3 из перечисленных фальсификатов, а для обнаружения их определить характерные константы исследуемого жира и по нижеприводимым таблицам установить факт фальсификации. Кроме того, можно воспользоваться характерными цветными реакциями: на стеарин из шерстяного жира — реакцией Либермана или Хагер-Сальковского, на канифоль — реакцией Моравского, на стеарин из хлопчатникового масла — реакцией Гальфена. Парафин и церезин определяются, как необмыливаемые вещества. Кокосовое и ядропальмовое масла характеризуются высоким коэффициентом обмыливания и низким иодным числом, кроме того, их присутствие может быть обнаружено фитостерин-ацетатной пробой на растительные жиры.

#### Баранье сало.

По свойствам очень близко к говяжьему, от которого отличается только более высокой температурой плавления и застывания, так как содержит менее олеиновой кислоты. Кроме того, оно в среднем всегда содержит несколько больше свободных жирных кислот: свежее 0,7—1,8%, считая на олеиновую, а лежалое до 9%. Из этого сала также выделены смешанные глицериды.

#### Свиное сало.

Различают два вида свиного сала: сало подкожной жировой клетчатки, которое, обыкновенно, непосредственно поступает в продажу в сыром или присоленном виде и представляет очень распространенный пищевой продукт, а кроме того, внутреннее свиное сало, или смалыц, которое получается вытапливанием из внутренних органов животного.

Свиное сало белого цвета и по консистенции занимает промежуточное положение между твердыми и жидкими жирами.

В состав его входят, главным образом, глицериды олеиновой, лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот, а также в небольших количествах льняной и линоленовой. Обнаружены и смешанные глицерины. Отношение отдельных кислот изменяется в зависимости от того, из какой части тела животного взят жир, от пита-

ния животного, климата и других условий жизни. Сало из подкожных слоев легкоплавко и обладает большим иодным числом, нежели сало внутренних органов. При исследовании одного образца сала с иодным числом 65,78 был установлен следующий состав жирных кислот:

Стеариновой кислоты . . . . .	8,16 — 8,64%
Пальмитиновой „ . . . . .	4,36 — 4,59 „
Миристиновой „ . . . . .	14,03 — 14,68 „
Лауриновой „ . . . . .	13,08 — 10,27 „
Олеиновой „ . . . . .	43,70 — 44,34 „
Льняной и линоленовой . . . . .	10,03 „

Содержание свободных жирных кислот обыкновенно невелико, редко достигает 0,5—1%, считая на олеиновую; свежее сало почти нейтрально.

Топленое свиное сало нередко фальсифицируется. В качестве предварительной пробы при определении натурального сала можно рекомендовать определение коэффициента светопреломления. Некоторые указания может дать также термическое испытание по Моменэ. Иногда прибегают к определению, так называемого, „внутреннего“ иодного числа, т. е. иодного числа выделенных из жира жидких кислот.

Приводим здесь таблицу иодных чисел и внутренних иодных чисел для различных жиров.

	Иодное число:	
	жира	жидких жирных кислот
Свиное сало, американское (18 проб.) . . . . .	58,4 — 62,9	95,2 — 104,9
„ „ немецкое (5 проб.) . . . . .	52,2 — 61,2	92,8 — 96,6
Говяжье сало различн. происхожд. . . . .	38,3 — 45,2	92,2 — 92,7
Хлопчатниковое масло . . . . .	104,6 — 108,0	141,9 — 148,2
Арахидное „ . . . . .	98,9	128,5
Сурепное „ . . . . .	101,1	120,7
Оливковое „ . . . . .	79,31 — 81,7	96,4 — 96,7
Кокосовое „ . . . . .	80	54,0

Примесь растительных масел может быть лучше всего установлена фитостерин-ацетатной пробой.

Труднее всего обнаружить в свином сале примесь говяжьего сала или отвержденных (гидрогенизированных) жиров. Недавно предложенный для этой цели метод Бёмера основан на следующем наблюдении.

Свиное сало отличается тем, что температура плавления наиболее трудно растворимой части входящих в его состав глицеридов сильно отличается от температуры плавления выделенных из глицеридов кислот, при чем разность этих температур доходит до  $5,2^\circ$ , тогда как в говяжьем сале эта разность незначительна, именно,  $0,1^\circ$ .

Для испытания 50 г сала растворяют при нагревании в 50 куб. см эфира (для богатых оленовой кислотой мягких жиров лучше брать смесь эфира со спиртом в отношении 3:1) и оставляют кристаллизоваться при  $15^\circ$ . Такую обработку эфиром повторяют несколько раз, до тех пор, пока не окажется, что температура плавления выкристаллизовавшегося жира (конечно, нужно тщательно отогнать эфир) лежит выше  $61^\circ$ . Затем эту наиболее трудно растворимую часть жира обмывают, выделяют жирные кислоты и определяют их температуру плавления.

Приводим здесь температуры плавления наименее растворимой части глицеридов ( $S$ ) чистого свиного сала, а во второй строке соответствующую разность ( $d$ ) между этими температурами и температурами плавления полученных из этих глицеридов жирных кислот:

$S = 61^\circ$	$61,5^\circ$	$62^\circ$	$62,5^\circ$	$63^\circ$	$63,5^\circ$	$64^\circ$	$64,5^\circ$	$65^\circ$
$d = 5,0$	$4,75$	$4,5$	$4,25$	$4,0$	$3,75$	$3,5$	$3,25$	$3,0$

Если найденная разность  $d$  будет меньше указанных границ, или если величина  $S + 2d$  будет меньше  $71^\circ$ , то это указывает на фальсификацию говяжьим салом. Отвержденные растительные жиры относятся так же, как и говяжье сало.

Этот способ определения чистоты может быть перенесен с удобством и на другие жиры. Например:

	величины $S + 2d$
чистое кокосовое масло . . . . .	$53,5^\circ$
кокосовое масло + 5% свиного сала . . . . .	$76,3 - 77,3^\circ$
"      " + 10%      "      " . . . . .	$74,6 - 78,9^\circ$
"      " + 10% <sub>0</sub> говяжьего сала . . . . .	$66,0^\circ$

Для чистого коровьего масла  $S$  меньше или равно  $62,4^\circ$ ;  $d$  изменяется в пределах  $-0,2$  до  $+0,8^\circ$ . Смеси масла с свиным салом дают более высокую температуру плавления трудно растворимых глицеридов и более высокую разность  $d$ .

Свиное сало представляет собою пищевой продукт высокого достоинства. Для технических целей оно не идет, за редкими исключениями. Иногда применяется в фармацевтической практике для приготовления мазей, пластырей и т. д., хотя в последнее время по большей части заменяется вазелином.



### Конское сало.

Чистое конское сало желтого цвета, обладает слабым, своеобразным запахом и полужидкой консистенцией. При хранении выделяет твердые триглицериды. В свежем состоянии нейтрально. По составу отличается от говяжьего тем, что не содержит стеариновой кислоты.

В некоторых местностях конское сало употребляется в пищу. На кожевенных заводах оно находит применение для жировки кож.

### Костяной жир.

Получается обыкновенно, как побочный продукт при переработке костей на клей и костяную муку или суперфосфат.

Лучший сорт костяного жира получается вывариванием костей в воде. Из свежих костей таким образом получается почти бесцветный жир с слабым запахом, очень ценимый в качестве смазочного материала для тонких механизмов. Но на заводы для переработки обыкновенно поступают не только свежие кости (с колбасных фабрик), но также и старые, собранные на свалках, отчасти загнившие; поэтому при выварке их получается жир более или менее окрашенный в светло-бурый цвет и с значительным содержанием свободных кислот и кальциевых мыл. Но чаще всего костеобрабатывающие заводы извлекают жир, экстрагируя кости бензином. При этом получается еще более темный жир, с неприятным запахом и содержащий, кроме свободных кислот и кальциевых солей, еще примесь углеводов.

При *исследовании* костяного жира необходимо принять во внимание присутствие в нем мыл. Определение содержания собственно жира и посторонних примесей производится таким образом: около 10 г жира отвешивают в небольшую Эрленмейеровскую колбочку, прибавляют 3—5 капель крепкой соляной кислоты, хорошо перемешивают и нагревают около 1 часа на водяной бане, по временам взбалтывая. Затем к смеси приливают 40 куб. см нефтяного эфира и взбалтывают до тех пор, пока не произойдет растворения жира в эфире, а на дне колбы соберутся капли кислоты. Эфирный раствор фильтруют через взвешенный фильтр в другую взвешенную колбочку, ополаскивая первую 2—3 раза свежими порциями нефтяного эфира. Из фильтрата отгоняют эфир, а остающийся жир высушивают в струе углекислоты при 100—110° до постоянного веса. Капли кислоты и примеси, остающиеся в первой колбочке, смывают водой на тот же фильтр, который затем промывают водой, сушат при 100° и взвешивают. Привес фильтра дает содержание посторонних органических и минеральных примесей.

Костяной жир идет для мыловарения, он дает хорошее ядровое мыло.

Если костяной жир расплавить, профильтровать для удаления сора, промыть раствором соды для удаления свободных кислот, обработать раствором хромпика для разрушения красящих веществ, потом охладить и выделившиеся твердые глицериды отделить прессованием, то получим жидкое *костяное масло*, которое применяется для смазки тонких механизмов, а также идет для жировки хромовых кож.

### Гусиный жир.

Жир домашнего гуся полупрозрачный, бледно-желтого цвета, зернистый и довольно мягкой консистенции.

В зависимости от того, из какой части тела взят жир, он состоит из 61,2 — 68,7% олеиновой кислоты и 21,2 — 32,8% твердых кислот, т. е. пальмитиновой и стеариновой в виде триглицеридов, а также небольших количеств глицеридов летучих жирных кислот, именно, 0,7 — 3,5%, считая на олеиновую. Содержание свободных кислот в свежем жире около 0,3% (на олеиновую), при хранении возрастает сравнительно немного. Этот жир имеет значение лишь в качестве питательного вещества.

### Коровье масло.

Коровье масло получается из молока, представляющего собою эмульсию, в которой жир распределен в виде мельчайших капелек, диаметром около 0,01 — 0,001 мм; кроме жира, молоко содержит казеин, молочный сахар и небольшое количество солей. Жировые шарики при стоянии молока вследствие своего малого удельного веса всплывают наверх, где собираются, отстаиваются в виде слоя (сливки), но между собою не сливаются, а остаются отделенными друг от друга тонкими водяными прослойками. Из сливок и приготавливают масло, но так как отстаивание сливок требует довольно продолжительного времени, много места и посуды, то в современных молочных хозяйствах сливки выделяют из молока центрофугированием, в так называемых, сепараторах. При сбивании сливок на маслобойке жировые шарики подвергаются сильным механическим ударам, вследствие чего они сливаются в более крупные комочки и отделяются от водянистой части сливок, которая сливается в виде, так называемого, пахтанья. Масло промывают водой для удаления белковых веществ и сахара и затем отжимают от воды. Однако, и в отжатом и прессованном масле остается еще некоторое количество воды, белковых веществ и сахара, которые служат благоприятной средой для развития микроорганизмов, а последние при содействии кислорода воздуха и света вызывают довольно быстро прогоркание и осаливание сливочного масла.

Иногда масло добывают из сметаны, т. е. скисших сливок. Такое кислосливочное масло, благодаря содержанию молочной кислоты, препятствующей развитию посторонних микроорганизмов, не так легко прогоркает при хранении.

Так называемое, „парижское“ сливочное масло получается при сбиивании пастеризованных, нагретых и вновь охлажденных сливок.

Тем или другим путем полученное сливочное масло, если оно не предназначается для быстрого употребления в пищу (так называемое, „экспортное“ масло), консервируется еще прибавкой 1—3% поваренной соли, придающей ему большую стойкость, а также нередко и подкрашивается, преимущественно растительными, а иногда и каменноугольными красками.

В среднем, сливочное масло содержит около 84—85% жира, 12—14% воды, 1% белковых веществ,  $\frac{1}{2}$ % сахара, 1—3% соли.

Чтобы удалить из масла те составные части, которые обуславливают его прогоркание, именно—воду, казеин и сахар, можно расплавить масло. При этом жир собирается наверху, а примеси остаются в нижнем водном слое; масло осторожно сливают и дают ему застыть. Получающийся продукт называется топленым коровьим маслом. Его преимущество заключается в большой стойкости: оно сохраняется без прогоркания в течение нескольких месяцев даже при хранении в помещении с обыкновенной комнатной температурой (но в темноте). Недостатком топленого масла является отсутствие того аромата и вкуса, которые присущи сливочному маслу. Если при расплавлении масло было слишком перегрето, то оно приобретает даже неприятный привкус. Благодаря этому, топленое масло находит себе довольно ограниченное применение только для кухонных потребностей. Оно почти не содержит белков и углеводов и не более 1% воды.

Коровье масло представляет сложную смесь глицеридов различных жирных кислот, при чем характерной особенностью этого масла является значительное содержание летучих кислот. С достоверностью из коровьего масла выделены летучие кислоты: масляная, капроновая, каприловая и каприновая, глицериды которых составляют около 12—14% от веса жира; остальные 86—88%—глицериды нерастворимых в воде и нелетучих кислот: лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой, арахидиновой и олеиновой. Из глицеридов нерастворимых кислот преобладают, повидимому, пальмитин и олеин. Предполагают, что в коровьем масле содержатся смешанные глицериды, представляющие соединения трех молекул различных жирных кислот с молекулой глицерина. Кроме того, в масле найдены холестерин, фитостерин, лецитин и небольшое количество желтого красящего вещества. Общее содержание необмыливаемых составляет около 0,5%.

Окраска масла меняется в зависимости от времени года: зимнее масло почти бесцветно, летнее — желтого цвета.

Масло очень часто подделывается; примесями служат весьма разнообразные вещества, как минеральные, так и органические. В масле находили глину, мел, крахмал, гипс, муку, тертый картофель, весьма часто творог. Для того, чтобы масло удерживало больше воды, прибавляют буру, квасцы, силикат. Всего же чаще масло фальсифицируется говяжьим и свиным салом, кокосовым маслом, олеомаргарином и другими более дешевыми жирами.

Для искусственного подкрашивания масла применяются: морковный сок (содержит пигмент каротин), куркума, шафран, сафлор, анилиновая, метаниловая желть, судан, желть Марциуса, Виктория и др.

Нередко для увеличения веса масла в него искусственно вводят воду, даже до 40%.

В качестве консервирующих средств, кроме поваренной соли, в масле встречаются: салициловая и борная кислоты и формалин.

Для обнаружения фальсификации коровьего масла было предложено очень много различных методов.

Иногда уже наружный вид, цвет, запах и особенно вкус дают возможность судить о натуральности или фальсификации масла.

Полезно бывает при исследовании масла определить его температуру плавления и застывания. Хотя очень легко может быть приготовлен искусственный продукт из смеси жиров с температурами плавления и застывания, вполне соответствующим чистому маслу, которое плавится при 31 — 36° и застывает при 19 — 24°, тем не менее этот прием иногда быстро дает указание на фальсификацию.

Предлагалось для установления натуральности коровьего масла проверять его удельный вес в расплавленном состоянии. С этой целью применяется небольшой ареометр, так называемый, „бутирометр“, длиной всего около 12 см, на шкале которого нанесены деления от 0,845 до 0,870.

Удельный вес при 100°	
Чистого коровьего масла . . . . .	0,867 — 0,868
Олеомаргарина . . . . .	0,859 — 0,861
Говяжьего сала . . . . .	0,850 — 0,860
Бараньего „ . . . . .	0,860
Свиного „ . . . . .	0,861

Таким образом, при понижении удельного веса можно подозревать присутствие посторонних примесей.

Наиболее удобным и распространенным методом для определения чистоты масла представляется определение коэффициента светопреломления с помощью рефрактометра Аббе или специального масляного рефрактометра. Для чистого коровьего масла коэффициент свето-

преломления при 40°С. лежит обыкновенно в пределах 1,4538—1,4552, что соответствует 42—44° масляного рефрактометра. Впрочем, следует указать, что коэффициент светопреломления подвержен значительным колебаниям, и некоторыми исследователями для натурального коровьего масла в отдельных случаях были даны более низкие цифры, именно, 41,3° и даже 40,5°.

В случае, если не имеется в распоряжении рефрактометра, то можно прибегнуть к определению критической температуры растворения в абсолютном спирте (число Крисмера, см. выше).

Число Крисмера для коровьего масла . . .	51 — 64
" " " сала . . . . .	77 — 76
" " " кокосового масла . . . . .	30 — 32

Ни один из вышеизложенных физических методов не может сам по себе решить с достаточной достоверностью вопрос о чистоте, составе и количестве подмесей исследуемого масла, так как сравнительно легко могут быть приготовлены искусственные смеси из других жиров, обладающие приблизительно теми же физическими свойствами, что и чистое масло; поэтому, наряду с физическим, непременно должно быть произведено и химическое исследование.

Так как коровье масло характеризуется высоким содержанием летучих жирных кислот, то из химических методов при исследовании масла наибольшее значение имеет определение числа Рейхерт-Мейссля, указывающего, какое количество щелочи идет на нейтрализацию растворимых в воде летучих жирных кислот, отогнанных из 5 г масла. Весьма характерно и число Поленске, указывающее содержание летучих, нерастворимых жирных кислот, а также частное от деления числа Поленске на число Рейхерт-Мейссля.

	Число Рейхерт-Мейссля	Число Поленске	$100 \times \frac{\text{ч. Поленске}}{\text{ч. Рейх.-Мейссля}}$
Коровье масло . . . . .	20—33	1,3—3,0	7,3—9,1
Мargarин . . . . .	0—1	—	—
Свиное сало . . . . .			
Кокосовое масло . . . . .	5—8	16,8—17,8	223—336
Ядропальмовое " . . . . .	4—6	8,5—11	183—212

Во всех случаях, когда масляный рефрактометр показывает при 40° С. менее 42, необходимо произвести определение летучих жирных кислот.

В случае, если коровье масло фальсифицировано кокосовым, то, пользуясь нижеприведенной таблицей, можно более или менее при-

№№ по порядку	Чистое коровье масло		То же масло с примесью 10% кокосового		То же масло с примесью 15% кокосового		То же масло с примесью 20% кокосового	
	Числа		Числа		Числа		Числа	
	Р.-М.	П.	Р.-М.	П.	Р.-М.	П.	Р.-М.	П.
1	19,9	1,35	18,7	2,4	18,1	2,9	17,6	3,3
2	21,1	1,4	19,7	2,3	19,2	3,0	18,5	3,6
3	22,5	1,5	21,0	2,5	20,4	2,9	19,8	3,5
4	23,3	1,6	22,0	2,5	21,5	3,1	21,0	3,7
5	23,4	1,5	22,3	2,4	21,7	3,1	21,2	3,7
6	23,6	1,7	22,5	2,5	21,9	3,3	21,4	4,0
7	24,5	1,6	23,3	2,5	22,4	3,1	21,7	3,7
8	24,7	1,7	23,8	2,9	22,9	3,5	22,1	3,9
9	24,8	1,7	23,5	2,7	22,7	3,2	—	—
10	24,8	1,6	23,4	2,5	22,8	3,0	22,1	3,6
11	25,0	1,8	23,0	2,7	23,3	3,1	21,8	3,6
12	25,1	1,6	23,5	2,5	23,1	3,0	22,5	3,8
13	25,2	1,6	23,4	2,6	22,9	3,0	22,3	3,7
14	25,3	1,8	24,0	2,9	23,5	3,5	22,6	4,1
15	25,4	1,9	24,2	3,0	23,7	3,6	22,6	4,1
16	25,6	1,7	24,1	2,7	23,3	3,1	22,7	3,7
17	25,4	1,7	23,8	2,6	23,0	3,1	—	—
18	26,2	1,9	25,0	3,1	24,2	3,6	23,6	4,0
19	26,5	1,9	25,0	2,9	24,1	3,5	23,2	4,1
20	26,6	1,8	25,4	2,9	24,6	3,3	23,9	3,8
21	26,7	2,0	25,2	3,2	24,5	3,6	23,7	4,2
22	26,8	2,0	24,8	3,0	24,2	3,4	23,5	4,0
23	26,9	2,1	25,2	2,9	24,1	3,6	23,2	4,2
24	26,9	1,9	24,9	2,9	24,0	3,3	23,3	4,0
25	27,5	1,9	25,7	2,7	24,9	3,3	24,0	3,9
26	27,8	2,2	26,0	3,1	25,0	3,7	—	—
27	28,2	2,3	26,1	3,1	25,1	3,8	24,5	4,4
28	28,4	2,3	26,5	3,5	25,7	4,0	25,1	4,5
29	28,8	2,2	26,8	3,3	26,0	3,9	—	—
30	28,8	2,5	27,1	3,5	26,3	4,0	25,4	4,7
31	29,4	2,6	27,6	3,8	26,9	4,2	—	—
32	29,6	2,8	27,5	3,8	26,2	4,2	25,5	4,9
33	29,5	2,5	27,4	3,5	26,6	4,1	25,4	4,7
34	30,1	3,0	27,8	3,8	26,9	4,4	26,2	5,0

близительно вычислить количество примешанного кокосового масла, определив числа Рейхерт-Мейссля и Поленске.

Положим, для примера, что для смеси коровьего масла с кокосовым мы нашли число Рейхерт-Мейссля = 26,5 и число Поленске = 3,2. Для чистого коровьего масла с числом Р.-М. 26,5, согласно таблице, число Поленске = 1,9%. С другой стороны, из той же таблицы находим, что каждый 1% кокосового масла дает повышение числа Поленске около 0,1. Разность  $3,2 - 1,9 = 1,3$  соответствует, следовательно, 13% кокосового масла.

*Систематический анализ* коровьего масла заключается в следующих определениях:

*Коэффициент кислотности* определяется обычным путем, иногда выражается в эквивалентном %-ном содержании олеиновой кислоты. Коэффициент кислотности столового масла должен быть не выше 3, для кухонных сортов допускается до 4,5. Слишком низкий коэффициент кислотности в случае, если масло, кроме того, обладает не вполне нормальным вкусом и запахом, указывает на то, что масло уже подвергалось исправлению, т. е. переплавлялось, промывалось раствором соды и т. д.

*Содержание воды.* 5 г масла, отобранного по возможности из разных мест куска, отвешивают в никкелевую чашку, содержащую около 15 г предварительно прокаленной пемзы в порошке, и взвешивают вместе с чашкой. После сушки в течение  $1/2$  часа при  $105^{\circ}$  в сушильном шкафу или в вакууме при  $50-60^{\circ}$  взвешивают и продолжают сушить до постоянного веса, проверяя вес через каждые 10 минут. При слишком продолжительной сушке может получиться и некоторое увеличение веса вследствие окисления.

Точнее всего влага определяется по методу Маркуссона отгонкой с ксилолом или толуолом.

На практике нередко пользуются более быстрым, хотя далеко не точным способом, по которому 10 г масла помещают в тарированный алюминиевый стаканчик, который берут щипцами и держат, поворачивая, над пламенем горелки до тех пор, пока (примерно через 5 мин.) не прекратится потрескивание и не спадет образовавшаяся вначале белая пена, что означает полное удаление воды, в чем можно еще лучше убедиться, накрыв горячий стакан холодным часовым стеклом, которое не должно запотеть. Стакан с маслом по охлаждении снова взвешивается. Для ускорения работы предложен специальный аппарат „перплекс“, в котором особые весы, напоминающие весы Вестфалия, дают возможность непосредственно отсчитать потерю в весе в процентах.

*Содержание жира* при массовых анализах определяется объемным путем с помощью специального прибора-бутирометра, представляю-

щего небольшой резервуар, переходящий в узкую градуированную трубку, и центрофуги. В стаканчик бутирометра отвешивают 5 г масла, вставляют его в прибор, приливают 20 куб. см серной кислоты уд. веса 1,50 и 1 куб. см амилового спирта. Закрывают бутирометр пробкой и энергично встряхивают, затем ставят его, узким концом кверху, в нагретую до 50° водяную баню на 5 минут и троекратным опрокидыванием смешивают содержимое прибора. После этого бутирометр центрофугируют 4—5 мин., ставят в водяную баню с температурой 65° и через 5 минут делают отсчет, дающий непосредственно содержание жира в ‰. Конечно, таким путем получаются результаты, не отличающиеся точностью.

Весовым путем жир определяется, как обычно, растворением навески высушенной пробы в этиловом эфире, фильтрованием раствора через сухой взвешенный фильтр, выпариванием эфира и взвешиванием остатка. Выделенный таким образом чистый жир служит для определения коэффициента обмыливания и чисел Рейхерт-Мейссля и Поленске. Очень часто непосредственное определение жира не производят, а получают содержание жира, вычитая из 100 процентное содержание воды и нерастворимых в эфире посторонних примесей.

*Содержание посторонних примесей* (казеин, молочный сахар, минеральные вещества).

Нерастворимый в эфире, собранный на фильтр, осадок высушивается и взвешивается, и таким образом определяется общее содержание в испытуемом масле органических и минеральных примесей. Затем фильтр с осадком помещают в платиновый тигель и сжигают. Полученный вес, за вычетом веса тигля и веса золы фильтра, дает вес минеральных примесей масла.

Содержание казеина находят, определяя в части нерастворимого в эфире остатка азот по Кьельдалю и помножая найденное количество азота на 6,25. Молочный сахар обыкновенно находят по разности.

Примесь тертого картофеля обнаруживают, смачивая нерастворимые в эфире вещества раствором иода в спирте или в растворе иодистого калия, окрашивающим крахмал в синий цвет.

*Для определения поваренной соли* навеску в 5 г масла взбалтывают трижды в делительной воронке с теплой водой, а затем соединенные водные вытяжки титруют раствором азотнокислого серебра, применяя в качестве индикатора раствор хромовокалиевой соли, до исчезающей при взбалтывании слабой красновато-бурой окраски, свойственной хромовокислороду серебра.

*Определение консервирующих веществ.* Для определения присутствия борной кислоты 10 г масла обмыливают в платиновой чашке спиртовым раствором едкого кали. Мыльный раствор выпаривают,



остаток сжигают. Золу обливают избытком соляной кислоты. В солянокислый раствор погружают полоску желтой куркумовой бумаги, которую затем высушивают при  $100^{\circ}$ . В присутствии борной кислоты куркумовая бумага окрашивается в коричнево-красный цвет, который при смачивании раствором соды переходит в голубой. Количественное определение борной кислоты довольно сложно, почему редко выполняется.

Для открытия салициловой кислоты смешивают в пробирке 4 куб. см 20%-ного спирта с 2—3 каплями разбавленного раствора хлорного железа, прибавляют 2 куб. см расплавленного масла и энергично встряхивают в течение 1 минуты. В присутствии салициловой кислоты нижний слой окрашивается в фиолетовый цвет.

Для количественного определения салициловой кислоты 20 г масла обрабатывают несколько раз при нагревании раствором двууглекислой соли. Соединенные водные растворы подкисляют разбавленной серной кислотой, взбалтывают с эфиром, эфир испаряют, полученный остаток растворяют в воде и к нему прибавляют раствор азотнокислой закиси ртути, вследствие чего образуется почти совершенно нерастворимый в воде осадок салицилово-ртутной соли. Его собирают на фильтр, промывают водой и вновь разлагают разбавленной серной кислотой; салициловая кислота выделяется при этом в свободном состоянии и может быть извлечена эфиром. По выпаривании насухо эфира остаток обрабатывается еще бензином, растворяющим только салициловую кислоту; бензиновую вытяжку разбавляют равным объемом спирта и титруют  $\frac{1}{10}$ -нормальным раствором едкой щелочи в присутствии фенолфталеина. 1 куб. см  $\frac{1}{10}$ -нормального раствора соответствует 0,0138 г салициловой кислоты.

Формальдегид обнаруживают, подвергая 50 г масла и 50 куб. см воды отгонке с водяным паром. Собирают 25 куб. см дистиллята и испытывают фуксинсернистой кислотой. Красная окраска указывает на присутствие формалина.

*Определение красящих веществ.* Естественный пигмент летнего коровьего масла (зимой оно почти бесцветно) нерастворим в винном спирте, тогда как большинство веществ, употребляемых для искусственного подкрашивания масла, растворимы в нем. Для испытания берут 50 г расплавленного масла, нагревают его с 75 куб. см абсолютного спирта, затем охлаждают на льду и отфильтровывают спирт в пробирку в 18—20 мм диаметром. Если при рассматривании пробирки в проходящем свете спирт оказывается окрашенным в желтый или оранжевый цвет, то это указывает на присутствие посторонних красящих веществ.

Кроме безвредных для здоровья растительных красок, каковы морковный сок (содержит каротин), куркума, орлеан, шафран, саффор и др., нередко применяют для окрашивания масла и вредные каменно-

Красящее вещество	Серная кислота в 66° Вё.	Крепкая азотная кислота	Смесь азотной и серной кислот	Крепкая соляная кислота
Орлеан.	Индигово-синий цвет, переходящий в фиолетовый.	Синий, при стоянии обесцвечивается	Как с азотной кислотой.	Остается без изменения, грязно-желтая или бурая окраска.
Куркума <sup>1)</sup> .	Фиолетовый цвет.	Фиолетовый.	Фиолетовый.	Фиолетовый, при выпаривании кислоты восстанавливается первоначальная окраска.
Шафран.	Фиолетово-синяя окраска, быстро переходящая в красно-бурую.	Светло-синяя, быстро переходящая в красно-бурую.	Как с азотной кислотой.	Грязно-желтая окраска.
Морковный сок.	Коричневая окраска.	Обесцвечивается.	Образуется азотистая кислота; запах карамели.	Не изменяется.
Ноготки.	Темно-фиолетовый, переходящий затем в зеленый.	Сперва синий, затем грязно-желто-зеленый.	Зеленый.	Зеленый или желтовато-зеленый.
Сафлор	Светло-бурый.	Частью обесцвечивается.	Обесцвечивается.	Не изменяется.
Анилиновая желтая	Желтый.	Желтый.	Желтый.	Желтый.
Желтый Марциуса.	Светло-желтый.	Желтый с красноватым осадком.	Желтый.	Желтоватый осадок, взрывающийся, если его обработать аммиаком и нагреть.
Желтый Виктория.	Частью обесцвечивается.	Частью обесцвечивается.	Частью обесцвечивается.	По нейтрализации аммиаком краска регенерируется.

угольные краски, преимущественно из класса азокрасок. Для обнаружения последних растворяют 2—3 г масла в 5 куб. см эфира, взбалтывают этот эфирный раствор в пробирке с 5 куб. см соляной кислоты

<sup>1)</sup> Куркума с аммиаком дает красновато-коричневую окраску; при выпаривании аммиака первоначальный цвет восстанавливается.

уд. веса 1,125 и дают отстояться; в присутствии азокрасок соляная кислота окрашивается в красный цвет.

Искусственные краски обесцвечиваются при обработке масла раствором хлористого олова; морковная краска, каротин, при этом не изменяется.

Для идентификации отдельных красящих веществ берут их спиртовой раствор: 2—3 капли этого раствора смешивают с таким же количеством соответствующего реактива и наблюдают изменение окраски, руководствуясь прилагаемой (стр. 161) таблицей, составленной Лидсом.

#### **Жиры морских животных.**

Жиры морских животных, т.-е. рыбы жиры и ворвани, характеризуются высоким иодным числом и способностью окисляться кислородом воздуха, они не дают элаидиновой реакции и, таким образом, приближаются по свойствам к высыхающим растительным маслам. Главной составной частью этих жиров являются глицериды жирных кислот более ненасыщенных, чем олеиновая.

Цветные реакции с едким натром, серной, азотной и фосфорной кислотами, предложенные для характеристики ворваней, в сущности обуславливаются некоторыми примесями, так что очищенные жиры обыкновенно не дают этих реакций.

#### **Рыбий (тресковый) жир.**

Под именем рыбьего жира обыкновенно подразумевается жир, добываемый из печени трески, *Gadus morhua*, а также и других видов семейства тресковых, водящихся в северных морях.

Для получения рыбьего жира выпотрошенную из рыбы печень подвергают действию лучей солнца или нагревают в котлах над голым огнем, или обрабатывают голым паром небольшого давления, или нагревают в котлах с паровой рубашкой, или, наконец, подвергают горячему прессованию. В зависимости от способа вытапливания, а также от того, получен ли жир из свежего материала или, наоборот, из хранившегося долгое время и в значительной степени разложившегося, различают несколько сортов. Высший сорт рыбьего жира, употребляющийся для медицинских целей, светлого, лимонно-желтого цвета, с слабым специфическим запахом и не неприятным рыбным вкусом. Низшие сорта жира, называемые обыкновенно ворванью, окрашены более или менее сильно в красно-бурый цвет и обладают резким запахом и горьким вкусом.

Химический состав рыбьего жира довольно непостоянен. Он представляет собою смесь разнообразных глицеридов. Обнаружены следующие жирные кислоты: пальмитиновая, стеариновая, миристино-

вая, уксусная, масляная, валериановая, каприновая. Из ненасыщенных кислот: олеиновая, физетоловая, кислота  $C_{18}H_{30}O_2$ , не имеющая названия, гадолеиновая ( $C_{20}H_{40}O_2$ ), эруковая, азеллиновая ( $C_{17}H_{32}O_2$ ), иеколеиновая ( $C_{19}H_{36}O_2$ ) и терапиновая ( $C_{17}H_{30}O_2$ ).

Необмыливаемые вещества состоят преимущественно из холестерина, содержание которого колеблется от 0,46 до 1,32%. Кроме холестерина, в состав необмыливаемой части входят некоторые органические основания — амины, птомаины и др., образующиеся при разложении белков печени, а также углеводороды и красящие вещества. Общее содержание необмыливаемых не превышает 1,5%. Для рыбьего жира характерно присутствие в нем минеральных веществ: в значительных количествах находятся хлор, бром, иод (0,02%), фосфористые соединения, а также сернокислые и фосфорнокислые соли кальция, магния и натрия. Именно присутствием иода и фосфора одно время объясняли целебные свойства рыбьего жира, потом искали в нем витаминов; но в настоящее время наиболее вероятным считается мнение, что рыбий жир полезен, благодаря легкой перевариваемости и усвояемости его организмом, объясняемой своеобразным строением находящихся в нем жирных кислот.

Содержание свободных жирных кислот, оказывается, находится в связи с окраской жира: светлые сорта содержат 0,3 — 3,8%; темные до 28% свободных кислот, считая на олеиновую.

При определении фальсифицирующих примесей в медицинских сортах жира обыкновенно обращают внимание на содержание необмыливаемых веществ, которое не должно превышать 1,5; более высокие цифры указывают на примесь посторонних жиров, напр., акульего жира.

Чистый рыбий жир, растворенный в хлороформе, по прибавлении концентрированной серной кислоты окрашивается сначала в фиолетово-синий цвет, переходящий затем в пурпуровый, красно-бурый и, наконец, в темно-коричневый. Прогорклый жир при этой пробе не дает фиолетовой окраски, а сразу — красную. При растирании на часовом стекле 10 капель рыбьего жира с 1 — 2 каплями дымящей азотной кислоты получается огненно-красное окрашивание, переходящее через несколько минут в лимонно-желтое.

Примесь минеральных масел обнаруживается определением коэффициента обмыливания и содержания необмыливаемых, а также исследованием последних. Присутствие растительных масел лучше всего определяется фитостерин-ацетатной пробой; указания может дать также иодное число. Примесь льняного масла обнаруживается определением гексабромного числа.

Рыбий жир считается очень ценным целебным средством; он употребляется для повышения питания и поднятия сил ослабленных

болезнью организмов. Для устранения специфического вкуса, которого многие не переносят, рыбий жир насыщают углекислотой, причем получается, так называемый, шипучий жир или готовят эмульсию из жира. Низшие сорта рыбьего жира — ворвань употребляются для мыловарения, а также и в кожевенном производстве.

### Тюленья ворвань.

Добывается из различных пород тюленей. С ней смешивается также близкий по свойствам жир и других животных из семейства ластоногих, напр., моржей. Снятую с тела животного подкожную жировую клетчатку, освобожденную от шкуры, загружают в специальные высокие резервуары; под давлением вышележащей массы происходит отжимание борвани, которая стекает в приемник. Такое примитивное выделение жира длится 2—3 месяца, причем в первые дни стекает светлое прозрачное масло, почти без всякого запаха; затем, благодаря начинающемуся гниению, получается все более окрашенный продукт до темно-бурого, обладающего противным запахом. Остатки, извлекаемые из резервуара, подвергаются затем вывариванию с водой, при чем получается еще значительное количество борвани.

Тюленья ворвань состоит из глицеридов пальмитиновой и стеариновой кислот в количестве около 17%, остальные 83% составляют глицериды жидких кислот, именно, олеиновой и гипогейной; в ней найдены также незначительные количества масляной и валерьяновой кислот. Свеже-добытая ворвань почти нейтральна, при хранении кислотность возрастает.

Ворвань находит себе применение в кожевенном производстве, а также для мыловарения, употребляется и в качестве осветительного материала.

### Китовый жир.

Добывается преимущественно из подкожной клетчатки разновидностей кита, главным образом, гренландского. Вытапливание жира производится обыкновенно на голом огне, реже вывариванием с водой или действием пара. Последним способом извлекают жир также и из костей и из разрезанного на куски мяса животного.

Различают несколько сортов китовой борвани от светлых с слабым рыбным запахом до темно-бурых, отвратительно пахнущих и содержащих значительное количество свободных жирных кислот.

Китовый жир уже при 10° Ц начинает выделять кристаллы „стеарина“, при —2° выпадают все твердые глицериды.

Состав китового жира довольно различен в зависимости от вида животного, местности, где оно поймано и т. д. В общем химическая

природа этого жира еще мало изучена. Из твердых кислот выделена только пальмитиновая, а из ненасыщенных эруковая, гадолеиновая, олеиновая и кислота состава  $C_{17}H_{32}O_2$ , названная маргароловой.

Китовый жир употребляется для тех же целей, что и тюленья ворвань, иногда из него выделяют свободные жирные кислоты с целью получения пальмитиновой, идущей для приготовления свечей. Остатки от выплавки жира, заключающие до 50% белковых веществ, употребляются для выварки клея, а также для удобрения полей и в качестве топлива при вытапливании жира.

### Дельфиний жир.

Добываемый из тела черного дельфина, *Delphinus globiceps*, жир бледно-желтого цвета, имеет сильный, напоминающий рыбу запах; при температуре 3—5° Ц выделяет цетин, представляющий в главной массе цетиловый эфир пальмитиновой кислоты и относящийся к воскам; жидкая часть жира содержит триглицерид валерьяновой кислоты; обнаружена также клупанодоновая кислота и около 2% необмыливаемых веществ.

Жир, добываемый из головы дельфина, соломенно-желтого цвета, сравнительно жидкий, прозрачный и не неприятного запаха. Он отличается большим содержанием летучих кислот.

Близок по составу к описанному жир из другого вида дельфина *Delphinus phocaena*, или морской свиньи, но отличается тем, что не содержит цетина.

После некоторой обработки, имеющей целью удалить запах, дельфиний жир употребляется для мыловарения. Свеже-добытый может идти в пищу. Жидкий дельфиний жир представляет хороший смазочный материал для мелких механизмов, как часы, пишущие машины и т. д.

Р а с т и т е л ь

	Название на русском, немецком, французском и английском языках	Уд. вес при 15°	Температура застывания	Коефф. светопреломления при 20°
ВЫСЫХАЮЩИЕ МАСЛА	Льняное масло. Leinöl. Huile de lin. Linseed oil.	0,9305—0,9352 (0,9370)	-15/-27,5	1,4807—1,487
	Конопляное масло. Hanföl. Huile de chènevis. Hemp seed oil.	0,925—0,928 (0,9310)	-27,5	1,4517
	Ореховое масло. Nussöl. Huile de noix. Walnut oil.	0,9238—0,9265	-27,5/-29	1,4809
	Маковое масло. Mohnöl. Huile d'oeillette. Poppy seed oil.	0,924—0,927	-18	1,478
	Подсолнечное масло. Sonnenblumenöl. Huile de soleil. Sunflower oil.	0,924—0,926 (0,9325)	Частью застыв. при -17	1,4754
	Китайское древесное (тунговое). Chinesisches Holzöl (Tungöl). Huile de bois. Wood oil.	0,9406—0,9440 (0,9360)	Свеж. +2, +3, старое -21	1,520
	Кедровое масло. Cedernussöl. Huile de noix de cèdre. Cedar nut oil.	0,930	-20	—
	Перилловое масло. Perillaöl. Huile de Perilla. Perilla oil.	0,928—0,933	—	1,481—1,483
ПОЛУВЫСЫХАЮЩИЕ МАСЛА	Хлопчатниковое масло. Baumwollsaamenöl (Cottonöl), Huile de Coton. Cotton seed oil.	0,922—0,923	-1/-6	1,474—1,476
	Кунжутное масло. Sesamöl; Huile de sésame. Sesamé oil.	0,922—0,9237 (0,9210)	-3/-5	1,475—1,476
	Сурепное масло. Rüböl. Huile de colza. Rape oil (Colza oil)	0,913—0,9175	0°	1,474
	Рыжиковое масло. Leindotteröl (Deutsches Sesamöl). Huile de Cameline. Camelina oil.	0,922—0,927 (0,9329)	-18	1,476
	Горчичное (черной горчицы). Schwarzsensaatöl. Huile de moutarde noire. Black mustard oil.	0,916—0,920	-17,5	1,4736
	Горчичное (белой горчицы). Weissensaatöl. Huile de moutarde blanche. White mustard oil.	0,9125—0,921	-8/-16	1,4733
	Кукурузное масло. Maisöl. Huile de mais. Maize oil.	0,9215—0,9260	-10/-15	1,4750

\*Исключительные, единично встречаю

н ы е ж и р ы.

Коэффициент обмыливания	Иодное число	Число Генэра	Число Рейхерт-Мейссля	Ацетильное число	Ж и р н ы е к и с л о т ы			
					Температ. плавлен.	Температ. застыван.	Иодное число	Внутрен. иодное число
188—195 (200—221)	154—195,9 (Вийс 176—205)	95,5	0	8,5	17—21	17—20,6	179—182 (210)	190—201
190—194	157—166 (140,5)	—	—	7,5—20	17—19	14—16,6	122—125,2 (141)	—
189—197	142—148 (Вийс 152)	95,4	0	4,6—7,6	16—20	16	151	167
190—198	131—143 (157,5)	95,2	0	13,1	20,2—21	15,4—16,5	139 (116,3)	150
188—194	119—134	95,0	—	—	17—24	17—18	133—134 (124)	—
190—196	159—165	96—96,7	—	—	37—40	37	160—170	145
191,8	150—161	93,3	2,0	81,9 (?)	—	11,3	161	184
187—197	181—204	—	—	—	—4,—5	—	200	—
191—198 обыкновен. около 195	102—111 (117)	95,9—96,2	0,4—1	16,6	35—38,5	32,2—37,6	110—115	141—151
188—193	103—112 (115)	95,6—95,9	0,2—1,2	11,5	23—32	21—23,8	109—112	126—139
172—179 об. ок. 175	98—104	95—95,5	0,25—0,4	6,3	16—21	12,2—18,5	96—105	121—126
185—188	133—153	94,1	—	—	18—20	13—14	137	165
174—182	102—120	94,2—96,5	—	—	16—17	15,5	110	—
170—176	92—97 (Вийс 122)	94,2—95,9	—	—	15—16	—	95—96	—
188—193	111—123	88,2—95,7	0,25—0,33	7,8—8,7	18—23	13—16	125	141—144

щиеса числа помещены в скобках.



Р а с т и т е л ь

	Название на русском, немецком, французском и английском языках	Уд. вес при 15°	Температ. застывания	Кэфф. светопреломления при 20°
НЕВЫСЫХАЮЩИЕ МАСЛА	Оливковое масло. Olivenöl (Вазмöl). Huile d'olive. Olive oil.	0,914—0,919 Низшие сорта 0,920—0,925	0/—9	1,467—1,471
	Арахидное (масло земляных орехов) Erdnussöl. Huile d'Arachide. Arachis oil.	0,9165—0,920	--2/++3	1,468—1,472
	Миндальное масло Mandclöl. Huile d'amandes. Almond oil.	0,916—0,920	--10/--21	1,4713
	Касторовое (клешевинное) масло Ricinusöl. Huile de ricine. Castor oil.	0,9591—0,9735	--10/--18	1,477—1,478
	Масло из косточек винограда Traubenkernöl. Huile de raisins. Grape seed oil.	0,9202—0,9561	--11/--17	1,473—1,476
ТВЕРДЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ ЖИРЫ	Кокосовое масло Cocosnussöl. Beurre de coco. Coconut oil.	0,9250—0,9383	14—25,5 плавится при 20—28	при 40° 1,4478
	Пальмовое масло Palmöl. Huile de palme. Palm oil.	0,945—0,947 (0,921) при 100=0,860	плавится 27—43	при 40° 1,4573
	Ядропальмовое масло. Palmkernöl. Huile de palmiste. Palm nut oil.	0,941—0,952 (0,925)	18,8—23,8 плав. 25—28	при 40° 1,4495-1,4499
	Масло какао Kakaobutter. Beurre de cacao. Kakao butter.	0,945—0,976	20—27 плав. 26—36	при 40° 1,4537-1,4578
	Китайское сало Chinesischer Talg. Suife végétal de China. Vegetabl tallow of China.	0,9152—0,9242	27—38	при 40° 1,4531
	Японский воск Japanwachs. Cire de Japon. Japan wax, tallow.	0,963—1,006	45—53 плавится 50—54	при 40° 1,4573-1,4587

Исключительные, единично встречаю

**н ы е ж и р ы**

Коэффициент обмыливания	Иодное число	Число Генэра	Число Рейхерт-Мейссля	Ацетильное число	Жи р н ы е к и с л о т ы			
					Температ. плавлен.	Температ. застыван.	Иодное число	Внутр. иодное число
189—196 обыкновен. около 190	79—85 обыкновен. около 82	94—96	0,2—0,8	7,1	22—31	21—27	85—90	95,5-103,5
189—194	85—98 (103)	94,9—96	0,5—1,6	3,4—9	28—33	22—32	96—103	111—123
190—196 (183) обыкновен. около 191	93—102	96—97	2,6	5,8—9,7	12—15	9,5—11,8	93—96	101,7
176—183 (186,6)	82—88	—	0,2—2,8	146—156	10—13	2—3	86—93	106—107
178—179 (190—194)	129—143	92—97	0,46—1,9	23—25 (43,7)	23—25	18—20	132—141	152
246—258 (268)	8,6—9,4	82,4—92,2	6,5—7,8 (8,4)	0,9—1,2	24—27	21,2—25,2	8,3—10	51
196—206	34—61	94,2—98,7	0,5—1,9	0,7—1,8	41—50	35—49	53,3	95—99
239—250 (257)	10—17,5	90—94	5—6	1,9—4,8	24,5—28,5	20—25,5	12—13,6	—
192—203	34—42	94,6	0,2—1,6	—	48—53	45—51	32,6—39,1	—
196—206 (210)	28—30 (19)	95,7	0,6—1,2	—	45—54	53—57	30—39	—
217—237 (206)	5—12,8 (15)	90,6	1,2	27—31,2	56—62	53—59,4	42,1	—

щися числа помещены в скобках.

Ж И В О Т Н Ы

	Название на русском, немецком, французском и английском языках	Уд. вес при 15°	Температура плавления.	Температура застывания.
ЖИРЫ СУХОПУТНЫХ ЖИВОТНЫХ	Говяжье сало. Rindstalg. Suif de boeuf. Beef tallow.	0,925—0,952 при 100° 0,850—0,860	42,5—49	35—38
	Баранье сало. Hammeltalg. Suif de mouton. Mutton tallow.	0,937—0,961 при 100° 0,857—0,860	44—55	32,9 41
	Свиное сало. Schweineschmalz. Sain-doux. Lard.	0,931—0,938 при 100° 0,857 0,861	36—40	22—32
	Конское сало. Pferdefett. Graisse de cheval. Horse fat.	0,916—0,946	20—42	20—30
	Костяной жир. Knochenfett. Graisse d'os. Bone fat.	0,914—0,919	42,5—45	32—34 (—10)
	Гусиный жир. Gä seschmalz. Graisse d'oie. Goose fat.	0,9227—0,9274	26—34	18—22
	Коровье масло. Butterfett. Beurre de vache. Butter fat.	0,926—0,944 при 100° 0,867—0,868	31 36	19—24
ЖИРЫ МОРСКИХ ЖИВОТНЫХ	Рыбий (тресковый) жир. Dorschlebertran. Huile de foie de morue. Codliver oil.	0,922—0,941	—	0/—10 и ниже
	Тюленья ворвань. Robbentran. Huile de phoque. Seal oil.	0,9310—0,9400	—	—3/+3
	Китовый жир. Walfischtran. Huile de baleine. Whaler oil.	0,9140—0,9307	—	Начало крист. +10
	Дельфиний жир. Delphintran. Huile de dauphin. Dolphin oil.	0,928—0,930	—	Крист. +5/—3

Исключительные, единично встречаю

**ы е ж и р ы**

Коэффициент светопреломления при 20°	Кэфф. обмыливания	Иодное число	Число Генэра	Число Рейхерт-Мейссля	Ацетильное число	Жирные кислоты		
						Темпер. плавлен.	Темпер. застыв.	Иодное число
при 40° 1,4545-1,4587	193—200	33—47	95—96	0,25—0,5	2,7—8,6	43—47	38—46	25—41,3 внутр. 92
при 40° 1,4550	193—196	31—46	94—95,5	—	—	45—49	41—48	31—34,8 внутр. 92,7
при 49° 1,4580-1,4606	193—200	46—77	93—98	0,3—0,9	2,6	35—47	34—42	54—64 внутр. 93—96
1,4617-0,4729	193—200	75—94 (71,4)	94,8—95,5	0,4—2,2	1,8—2,4 (6—14)	36—42	25—37	72—87
1,4679	190—198 (203)	44—75 (82)	93—96,8	0,1—1,7	11,3—14	37,5—44	36—45	44—75
при 40° 1,4593-1,4600	184—198	59—71	94,5—96	0,2—0,3	—	36—40	31—32	65,3
при 40° 1,4538-1,4552	220—245	28—38	85,5—90	20—32,8	1,9—8,6	38—45	33—38	28—31
1,4783	182—188	150—175	93—96,5	0,4—0,76	—	тврд. кисл. 21—25	13—24	165—170 (130)
1,4760	189—196 (178—179)	122—162	92,8—96	0,07—0,22	—	22—33	15,5—19	186—201
1,4704	188—193 188—224	110—140	93,5	0,7—2,4	—	14—27	23—24	130—130 внутр. 145
1,4683	197—230	99—128	93,1	5,6 (30—44)	—	—	—	—

Иодные числа помещены в скобках.

## У. ВОСКИ.

Воски представляют собой особые жирные вещества животного или растительного происхождения, отличающиеся по своей химической природе от собственно жиров или глицеридов. Главной составной частью всех восков являются сложные эфиры, образованные жирными кислотами и одноатомными спиртами высокого молекулярного веса. Кроме того, в восках находятся свободные жирные кислоты, свободные спирты и углеводороды.

Жирные кислоты, входящие в состав восков, обладают обыкновенно четным числом углеродных атомов.

По физическим свойствам воски сходны с жирами. Уд. вес их меньше единицы. Они легко растворимы в эфире, мало или совсем нерастворимы в спирте, нерастворимы в воде. Горят светящим пламенем. Отличить воск от жира очень не трудно: при нагревании жир разлагается, причем содержащийся в жире глицерин отчасти переходит в акролеин, обладающий характерным резким запахом. Воски, не содержащие глицерина, при нагревании не дают акролеина. Исключением являются спермацетовое масло и японский воск, в состав которых входит и глицерин, поэтому японский воск, несмотря на свое название, относится к жирам.

Воски обыкновенно значительно труднее обмыливаются спиртовым раствором едкой щелочи, нежели жиры. Получающиеся растворы мыла по прибавлении воды выделяют сильную муть и даже осадки высших спиртов, которые мало растворимы в мыльном растворе.

### Спермацетовое масло.

Добывается из головы кашалота. При стоянии на холоду из него выделяется твердая составная часть, называемая спермацетом (см. ниже), от которой отцеживается или отделяется прессованием жидкое масло.

Спермацетовое масло светло-желтого цвета, легко-подвижно, обыкновенно слабо пахнет ворванью. Состоит из сложных эфиров, образованных ненасыщенными жирными кислотами, повидимому, ряда

олеиновой (содержание кислот 60 — 64<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), и высшими ненасыщенными спиртами (36 — 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), нерастворимыми в воде, но растворяющимися в спирте; температура плавления этих спиртов по Левковичу 25,5° — 27,5°, по Фендлеру 32,5°; иодное число их 64,6 — 65,8. Фендлер обнаружил в спермацетовом масле 1,32<sup>0</sup>/<sub>0</sub> глицерина, что соответствует 13,2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> глицерида.

Это масло является весьма ценным смазочным материалом для веретен и мелких механизмов, так как не осмоляется в подшипниках, не прогоркает, вязкость его с повышением температуры сравнительно медленно уменьшается.

Вследствие высокой цены нередко фальсифицируется. Характерным для спермацетового масла является его низкий уд. вес, благодаря чему легко обнаруживаются примеси, за исключением ворвани доглинга и минеральных масел.

Примесь минерального масла обнаруживается понижением коэффициента обмыливания. Одновременную примесь жирных масел или ворвани и минеральных масел уже труднее констатировать. В таких случаях для выяснения дела нужно определить процентное содержание необмыливаемых веществ, а также иодное и ацетильное число последних.

#### **Ворвань дӱглинга.**

Добывается из тела дӱглинга (высоколобый клюворыл), *Hyperoodon rostratus* и *Hyperoodon diodon*, который ловится в больших количествах в Северном Ледовитом океане. Ворвань обыкновенно тотчас же на судах и вываривается в котлах. Такая свежедобытая ворвань отличается светлой окраской и приятным запахом. Продажные сорта нередко имеют красный цвет и отвратительно пахнут.

Это масло по своим свойствам очень близко подходит к спермацетовому, почему и употребляется нередко для фальсификации последнего. Такую фальсификацию можно обнаружить по запаху. Химическими методами отличить эти два масла невозможно.

Ворвань дӱглинга состоит из сложных эфиров жирных кислот ряда олеиновой и 35 — 40<sup>0</sup>/<sub>0</sub> высших одноатомных спиртов, обладающих иодным числом 64,8 — 65,2 и точкой плавления 23,5° — 26,5°.

#### **Спермацет.**

Этот воск, добываемый, как выше указано, из головы кашалота, представляет белую, блестящую, прозрачную, кристаллическую массу, почти нерастворимую в спирте на холоду и, наоборот, легко растворяющуюся в горячем спирте, из которого выкристаллизовывается при охлаждении.

Главной составной частью спермацета является плавящийся при 48,9—55° цетин, т. е. цетиловый эфир пальмитиновой кислоты, кроме того, в нем содержатся небольшие количества других подобных эфиров и глицеридов лауриновой, миристиновой и стеариновой кислот, от которых цетин может быть освобожден путем перекристаллизации из спирта. Очищенный таким образом цетин, в противоположность обыкновенному спермацету, уже не обнаруживает при нагревании запаха акролеина. Спермацет легко обмыливается спиртовым раствором едкого кали; при разбавлении водой получающегося мыльного раствора выпадает цетиловый спирт.

Спермацет нередко фальсифицируется, так как посторонние примеси, за исключением разве стеариновой кислоты, легко обнаруживаются, так как они весьма резко изменяют свойства спермацета, который становится менее прозрачным и утрачивает свою кристаллическую структуру.

Для быстрого испытания на примесь стеариновой кислоты пробу спермацета расплавляют в чашке, приливают немного аммиака, перемешивают и оставляют охладиться. Затем снимают застывший кружок спермацета, а щелочную жидкость подкисляют соляной кислотой, причем выделяется стеариновая кислота; таким образом, можно обнаружить ее примесь в количестве 1%. Кроме того, стеариновая кислота, конечно, сильно повышает обычно очень невысокий коэффициент кислотности спермацета. Примесь сала обнаруживается по повышению коэффициента обмыливания и иодного числа.

В некоторых странах спермацет применяется для производства свечей.

### Шерстяной жир, ланолин.

Подкожные железы овцы выделяют, так называемый, жир - пот, который покрывает обильным слоем шерсть животного. Оказывается, что овечья шерсть содержит весьма различные количества жира в зависимости от породы овцы, от климата, где это животное живет, и т. д. Приведем несколько примеров:

Русская шерсть . . . . .	6,6	% жира
Южно-американская (из Буэнос-Айреса) . . . . .	13,2	" "
Австралийская (с материка) . . . . .	16,0	" "
" из Новой Зеландии . . . . .	16,6	" "
Шерсть овец Рамбулье . . . . .	14,6	" "
" мериносов . . . . .	27,0	" "
" " . . . . .	34,2	" "

При мойке шерсти раствором мыла и слабым раствором соды шерстяной жир переходит в эмульгированном состоянии в шерстомой-

ную воду; такая грязная вода обыкновенно содержит около 1,5—2% жира, ее обрабатывают серной кислотой, причем жир выпадает, отфильтровывается, прессуется (иногда на горячих прессах) и поступает в продажу под именем сырого шерстяного жира, который обыкновенно имеет вид желтой или бурой, вязкой, мажущейся массы, обладающей неприятным козлиным запахом.

Освобожденный от свободных кислот и от мыла сырой шерстяной жир затем подвергается очистке довольно сложными методами; очищенный, называемый ланолином (*Adeps lanae*), он обладает слабожелтой окраской, слабым, специфическим запахом, мазеобразной консистенцией и легко смешивается с водой, образуя стойкие эмульсии, содержащие на одну часть ланолина до трех частей воды. В виду этого, а также и вследствие способности ланолина легко проникать в кожу, он употребляется в медицине для приготовления мазей, а кроме того, находит значительное применение и в парфюмерии.

Название „шерстяной жир“ в сущности совершенно неправильно, по своему составу он является воском и представляет сложную смесь эфиров высших спиртов и свободных спиртов. По новейшим исследованиям в состав воскообразной части шерстяного жира, тщательно освобожденного от мыла, входят кислоты: ланоцериновая  $C_{30}H_{60}O_4$ , ланопальминовая  $C_{16}H_{32}O_3$ , миристиновая  $C_{14}H_{28}O_2$  и карнаубовая  $C_{24}H_{48}O_2$ . Кроме того,—жидкие кислоты (но не олеиновая) и небольшие количества летучих кислот.

Из кристаллизующихся спиртов найдены: цериловый  $C_{27}H_{56}O$ , карнаубовый  $C_{24}H_{50}O$ , холестерин и изохолестерин; последний, обуславливающий способность эмульгировать с водой, находится в количестве 15—20%. Кроме того в шерстяном жире находится довольно много аморфных необмыливаемых веществ, содержащих, между прочим, оксихолестерин.

Из цветных реакций, дающих возможность обнаруживать шерстяной жир в смесях с другими жирами, укажем следующие:

*Реакция Либермана.*  $\frac{1}{4}$  г жира растворяется с прибавкой небольшого количества хлороформа в 3 куб. см уксусного ангидрида, фильтруется, к холодному фильтрату прибавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты. В присутствии шерстяного жира появляющаяся сначала розовая или бурая окраска быстро переходит в темно-зеленую.

*Реакция Хагер-Сильковского.*  $\frac{1}{4}$  г шерстяного жира растворяют в 10 куб. см хлороформа и взбалтывают с 10 куб. см концентрированной серной кислоты. Кислота окрашивается в кроваво-красный цвет с сильной зеленой флуоресценцией, окраска держится без изменения целый день.



*Спектральные реакции* являются наиболее надежными. Следующая реакция обуславливается изохолестерином, не содержащимся в других жирах, кроме шерстяного.

Чистый изхолестерин, растворенный в уксусном ангидриде, по прибавлении концентрированной серной кислоты дает сначала зеленовато-желтую, а затем интенсивную кроваво-красную окраску с сильной зелено-желтой флуоресценцией. При спектроскопическом исследовании раствора в зеленой части спектра замечается темная полоса, а при сильном разбавлении — такая же полоса в синей части спектра. Эта спектральная реакция весьма чувствительна: полоса поглощения синей части ясно заметна даже при разбавлении 1:125.000; присутствие холестерина не мешает. При исследовании сложных смесей, дающих неопределенные окраски, только этот спектроскопический метод дает несомненные указания на присутствие шерстяного жира. Отчетливее всего эта реакция наблюдается через 20-30 минут и держится затем в течение нескольких часов. Берут обыкновенно около  $\frac{1}{4}$  г исследуемого жира, прибавив немного хлороформа, растворяют в 3 куб. см уксусного ангидрида; фильтруют и к холодному фильтрату прибавляют 1 каплю концентрированной серной кислоты.

Лившиц дает следующую цветную реакцию, характерную для оксихолестерина и совсем не даваемую холестерином: 1 г шерстяного жира растворяют в небольшом количестве хлороформа, кипятят с 2-3 куб. см ледяной уксусной кислоты, фильтруют и к холодному, прозрачному фильтрату прибавляют 8 капель крепкой серной кислоты. Смесь окрашивается в желтовато-красный, затем в голубовато-зеленый и, наконец, в чисто-зеленый цвет с темной полосой в красной части спектра. Эта реакция протекает очень быстро. Если прибавить к уксусной кислоте 1 каплю раствора хлорного железа, то тотчас же выступает чисто-зеленая окраска раствора. Чувствительность, считая на чистый оксихолестерин, 1:50 000.

*Исследование шерстяного жира.*

*Коэффициент обмыливания.* Навеску жира кипятят в течение 3 часов на водяной бане с обратным поставленным холодильником с  $\frac{1}{2}$ -норм. спиртовым раствором едкого кали. Получающиеся при этом числа лежат между 82 и 130, причем первое число характеризует нейтральный продажный шерстяной жир, а второе — содержащий свободные кислоты. Титровать избыток щелочи необходимо в горячем растворе, так как иначе выпадают трудно растворимые калийные соли и изменение окраски фенолфталеина становится не столь отчетливым.

Мнение, что полное обмыливание шерстяного жира достигается только кипячением под давлением при  $105^{\circ}$  с 2-норм. раствором

щелочи, в настоящее время считается неправильным; столь энергичное воздействие щелочи влечет за собою не обмыливание, а глубокое разложение некоторых составных частей. Генрике и Лившиц утверждают, что шерстяной жир вполне обмыливается на холоду в бензиновом растворе действием  $\frac{1}{2}$ -норм. едкого кали.

*Определение необмыливаемых веществ.* Обычный метод определения по Шпитцу и Генигу здесь не применим, так как мыла шерстяного жира обладают значительной растворимостью в нефтяном эфире. Поэтому для определения необмыливаемых спиртов пользуются следующим методом:

2 г шерстяного жира нагревают в течение 3 часов на водяной бане в колбе с обратнo поставленным холодильником с 25 куб. см  $\frac{1}{2}$ -норм. спиртового раствора едкого кали. Мыльный раствор переводят в фарфоровую чашку, ополаскивая колбу спиртом, затем, прибавив фенолфталеина, нейтрализуют избыток щелочи соляной кислотой, выпаривают для удаления спирта и нагревают с 50 куб. см воды до кипения. Если образуется незначительная муть, то прибавляют немного спирта для растворения ее. К раствору, имеющему температуру 70—75°, приливают затем тонкой струей и при помешивании теплый (около 50°) раствор хлористого кальция, количество которого рассчитывают по коэффициенту обмыливания, причем берут избыток в 10<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Разбавляют двойным объемом воды, к которой прибавляют несколько кубических сантиметров спиртового раствора щелочи. После охлаждения отсасывают выпавшие известковые соли и промывают их холодным разбавленным спиртом (1 ч. спирта на 20 ч. воды) до тех пор, пока промывная жидкость будет давать с раствором ляписа лишь слабую опалесценцию. Осадок вместе с фильтром высушивается в вакуум-эксикаторе по крайней мере 48 часов до полного удаления воды и затем экстрагируется в экстракторе Сокслета безводным и нейтральным, свежe-перегнанным ацетоном. Экстракт высушивают в течение 1 часа и взвешивают; он должен иметь нейтральную реакцию и сгорать не оставляя золы.

В последнее время описанный метод работы признается не вполне точным, так как при промывке часть кальциевых солей низших кислот растворяется, и в результате получается ошибка, достигающая нескольких процентов. Поэтому Лившиц рекомендует такой способ работы:

4 г шерстяного жира кипятят, как выше указано, 3 часа с 50—60 куб. см спиртового  $\frac{1}{2}$ -норм. раствора едкого натра. Избыток щелочи нейтрализуют соляной кислотой и раствор выпаривают до суха. Остаток тщательно растирают с безводной сернонатровой солью и экстрагируют в аппарате Сокслета чистым, перегнанным над натрием эфиром. По испарении эфира экстракт высушивают и взвешивают.

Выделенные таким образом спирты растворяются в двойном объеме горячего уксусного ангидрида, из которого после охлаждения через некоторое время выделяются в кристаллической форме. Спирты растворимы также в двойном объеме слегка подогретого абсолютного этилового спирта. Иодное число их должно быть около 30, точка плавления около 33°. Можно также определить их ацетильное число. Очень характерным для спиртов шерстяного жира является содержание изохолестерина, нерастворимого в метиловом спирте. Для выделения его сплавленную массу нерастворимых веществ обливают метиловым спиртом, подогревают до 60° и тщательно размешивают палочкой, при этом все остальные спирты переходят в раствор за исключением изохолестерина, который остается в виде белого порошка. Его можно растворить в этиловом спирте и вновь осадить, прилив такой-же объем метилового спирта. Таким путем можно выделить и идентифицировать даже очень небольшие количества изохолестерина.

Посторонние необмыливаемые примеси, как, например, парафин, минеральные масла, канифольные масла, выделяются при описанных методах вместе с высшими спиртами. Однако, после обработки горячим уксусным ангидридом и охлаждении раствора они выделяются на поверхности. Их можно таким образом, повторив обработку уксусным ангидридом, определить и количественно, впрочем лишь приблизительно, так как они отчасти растворимы в уксусном ангидриде.

Посторонние жиры определяются по содержанию глицерина, который лучше всего можно определить методом Жукова и Шестакова (см. 102 стр.). Найденный вес глицерина помножают на 10, чтобы получить содержание жира.

*Примесь канифоли* качественно нельзя обнаружить непосредственно цветной реакцией Моравского, так как и шерстяной жир дает сильное окрашивание с уксусным ангидридом и серной кислотой. Поэтому, если исследуемый шерстяной жир обладает высоким коэффициентом кислотности, что заставляет подозревать примесь канифоли, то растворяют пробу шерстяного жира в эфире; эфирный раствор взбалтывают с некоторым количеством  $\frac{1}{10}$ -норм. водного раствора едкого натра, щелочную водную вытяжку подкисляют и выделившиеся жирные кислоты испытывают реакцией Моравского. Можно в этой вытяжке определить канифоль и количественно теми-же методами, как она определяется в мыле (см. ниже „Анализ мыла“).

### Пчелиный воск.

Для получения воска соты освобождаются от меда тем или другим способом и затем перетапливаются нагреванием с водой: остатки меда при этом растворяются, а воск всплывает на поверхность воды,

где и застывает по охлаждению. Полученный таким образом воск носит название желтого воска, он обыкновенно содержит более или менее значительное количество механических примесей, каковы, например, мертвые пчелы, оболочки личинок, цветочная пыльца, части растений, пыль, земля и т. д. Кроме того, при употреблении искусственной вошины, которая обыкновенно готовится не из чистого воска, вместе с нею вносятся в воск и церезин, парафин и т. д.

Желтый воск-сырец окрашен большей частью в темно-желтый цвет, иногда с бурым или зеленоватым оттенком. Свежий воск обладает запахом меда; лежалый—своеобразным восковым запахом. Сырой воск обыкновенно подвергается некоторой очистке, именно, еще раз переплавляется с водой и процеживается через редкую ткань для отделения сора и механических примесей, а затем измельчается в тонкие стружки и подвергается отбелке. Под влиянием солнечного света и воздуха он довольно быстро обесцвечивается, по краям становится полупрозрачным и лишается своего запаха. Отбеливание происходит быстрее, если воск предварительно расплавить и прибавить к нему 3—5% сала или скипидара. Не все сорта воска одинаково легко отбеливаются, например, украинский воск отбеливается значительно быстрее, чем воск северо-восточных губерний или с Поволожья. Воск из Сенегала, окрашенный почти в черный цвет, совсем не отбеливается. Иногда отбелка производится обработкой воска в расплавленном состоянии хромпиком или марганцовокалиевой солью в присутствии серной кислоты, а также фуллеровой землей, животным углем и т. п. При процессе отбелки происходит незначительная потеря в весе, увеличивается удельный вес воска, и уменьшается почти вдвое иодное число его.

Пчелиный воск употребляется для производства восковых свечей, для некоторых фармацевтических препаратов, для мастики для натирания полов, для обувного крема, для аппретуры тканей и других мелких технических целей.

Воск представляет собою твердое с зернистым изломом тело. Он горит светящим пламенем, легко сплавляется в однородную массу со всеми жирами и жирными маслами. Воск легко растворяется при нагревании в сероуглероде, бензине, бензоле, четыреххлористом углероде, хлороформе, эфире, а также в эфирных маслах, например, в лавандовом масле, в скипидаре и т. д. Кипящий спирт растворяет воск лишь отчасти.

Обработкой кипящим спиртом воск может быть разделен на две части: в раствор переходит, так называемый, церин, выпадающий при охлаждении спиртового раствора, составляющий около 16% от веса воска и состоящий из церотиновой кислоты с примесью неболь-

шого количества эфиров; а нерастворяющаяся в кипящем спирте часть, называемая мирицином, состоит из мирицилового эфира пальмитиновой кислоты с примесью эфира олеиновой кислоты и углеводов; мирицин составляет около 80% от веса воска. В спиртовой вытяжке по охлаждении ее и выпадении церина остается еще небольшое количество (около 4—5% от веса воска) веществ, растворимых в холодном спирте и носящих название церолеина.

Таким образом, главными составными частями пчелиного воска являются свободная церотиновая кислота и сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта  $C_{15}H_{31}CO \cdot OC_{30}H_{61}$ ; количества этого эфира и церотиновой кислоты относятся друг другу, как 86:14; кроме того, в воске содержится 12—15% углеводов и незначительные количества меллисиновой, маргариновой и олеиновой кислот, а также мирицилового и церилового спиртов.

Пчелиный воск часто фальсифицируется различными примесями, или механическими, легко обнаруживаемыми, как вода, крахмал, мел, охра, глина, гипс, тяжелый шпат и т. д., или образующими с воском однородный сплав, каковы церезин, парафин, стеариновая кислота, сало, растительные воски, канифоль.

#### *Исследование воска.*

*Определение воды.* Примесь воды в воске часто заметна уже при поверхностном рассматривании; содержащий воду воск кажется мутным и не имеющим блеска, при разламывании куска на изломе замечаются капельки воды; если кусочек такого воска расплавлять в наклонно-поставленной пробирке, нагревая только нижнюю часть ее, то воск при плавлении трещит, а верхняя часть стенок пробирки покрывается росой. Количественно вода определяется обычными приемами: сушкой в шкафу при 105—110° или по Маркуссону отгонкой с ксилолом.

*Механические примеси* определяют, растворяя определенную навеску воска в четыреххлористом углероде или сероуглероде, процеживая раствор через фильтр, промывая остаток на фильтре тем же растворителем, высушивая и взвешивая. Крахмал или картофельная мука в этих наполняющих веществах определяется извлечением горячей водой и пробой раствором иода в спирте или в растворе иодистого калия. Остальные минеральные примеси могут быть идентифицированы рассматриванием в лупу или обычными методами качественного анализа.

*Химическое исследование*, имеющее целью установить, представляет ли данный образец естественный продукт или, наоборот, он фальсифицирован, является иногда довольно сложной задачей, так как комбинированием нескольких примесей иногда получают сплав, обла-

дающий константами натурального пчелиного воска. Проба воска, предназначенная для химического исследования, предварительно кипятится с водой для удаления остатков меда, затем обсушивается и фильтруется в расплавленном состоянии через обогреваемую горячей водой воронку Плантамура, чтобы освободить ее от грубых механических примесей.

*Уд. вес* очищенного таким образом воска должен находиться в следующих границах: при  $15^{\circ}$  — 0,959 — 0,975; при  $98 - 100^{\circ}$  = 0,818 — 0,822.

*Температура плавления*  $63 - 64^{\circ}$ .

Из отдельных констант для установления натуральности воска наибольшее значение имеет, так называемое, *относительное число Гюбля*, выражающее отношение коэффициента эфирности к коэффициенту кислотности и находящееся в очень узких границах: для желтого воска 3,6 — 3,8, а для белого 3,0 — 4,0.

Каблуков и Антушевич исследовали 29 сортов натуральных русских восков из разных местностей, причем для 23 образцов относительное число было найдено в пределах 3,6 — 3,8; в одном случае это число было понижено до 3,4 и в одном повышено до 4,0.

Чтобы показать, насколько характерно число Гюбля, приводим следующую таблицу.

	Коэффициент кислотности <i>S</i>	Коэффициент эфирности <i>E</i>	Коэффициент обмыливания	Относительное число <i>E/S</i>
Пчелиный воск, желтый . . .	19 — 21	72 — 76	91 — 97	3,6 — 3,8
"    "    белый . . .	19 — 24	69 — 87	95	3 — 4
Воск карнауба . . . . .	2 — 8	74 — 84	79 — 86	9,5 — 15,5
Китайский воск . . . . .	0	78 — 93	78 — 93	—
Спермацет . . . . .	0	130	130	—
Парафин и церезин . . . .	0	0	0	0
Японский воск . . . . .	20	200 — 207	220 — 227	10 — 10,8
Сало . . . . .	4 — 10	185 — 191	195	18,5 — 48
Стеариновая кислота . . . .	около 200	0	около 200	0
Канифоль . . . . .	130 — 164	16 — 36	146 — 190	0,13 — 0,26

Если окажется, что коэффициент обмыливания исследуемого воска ниже 91, а также и коэффициент кислотности ниже нормального,

а относительное число находится нормально между 3,6 и 3,8, то следует предположить примесь парафина или церезина.

Если относительное число больше 3,8, то можно предположить примесь или карнаубского воска, или сала, или японского воска: впрочем, если при этом коэффициент кислотности значительно ниже 20, то возможность присутствия японского воска исключается.

Высокий коэффициент кислотности при пониженном относительном числе указывает на примесь стеариновой кислоты или канифоли.

В виду того, что относительное число получается делением коэффициента эфирности на коэффициент кислотности, понятно, что определение этих последних должно быть выполнено чрезвычайно тщательно, так как небольшая разница в одном из этих коэффициентов вызовет уже заметное изменение относительного числа. Поэтому необходимо при анализе воска строго придерживаться следующей инструкции.

В коническую колбочку из хорошего иенского стекла емкостью около 250 куб. см отвешивают 3—4 г воска, уже освобожденного от механических загрязнений, приливают около 70 куб. см чистого, нейтрального (усредненного щелочью) спирта, крепостью не ниже 96%, и 1 куб. см 1%-го раствора фенолфталеина. Лучше всего отмерить 70 куб. см спирта в другую колбочку, прилить туда же фенолфталеин и прибавлять по каплям 1/10-норм. спиртовый раствор едкого кали до появления слабой, едва заметной окраски, не исчезающей в течение 3—5 минут. Тогда этот спирт вливают в колбу с воском и нагревают ее на водяной бане или на асбестовой сетке до полного расплавления воска, после чего взбалтывают, нагревают еще 1—2 минуты и титруют 1/2-норм. спиртовым раствором едкого кали при взбалтывании до появления слабой, но ясной красной окраски. Если при этом вследствие охлаждения колбочки часть воска выпадет из раствора, то необходимо быстро подогреть ее до начала кипения; если красное окрашивание исчезнет, то необходимо еще прибавить щелочи до неисчезающей красной окраски совершенно прозрачного раствора. Не следует бояться, что при таком кратковременном подогреве начнется обмыливание эфиров. Отмечают количество пошедшей на титрование щелочи и обычным путем вычисляют коэффициент кислотности.

Затем, не доливая бюретку, спускают из нее в колбочку щелочь до метки 30 или 35 куб. см, закрывают колбу пробкой с проходящей через нее широкой конденсационной трубкой в 1 1/2 метра длиной и кипятят на асбестовой сетке в течение 1 часа, считая с момента, когда жидкость начнет кипеть. По прошествии этого времени оттитровывают избыток щелочи 1/2-норм. соляной кислотой до слабо-розовой окраски, по временам подогревая колбу, чтобы поддерживать ее

содержимое в жидком состоянии. Принимая во внимание общий расход щелочи, вычисляют коэффициент обмыливания. Разность коэффициента обмыливания и коэффициента кислотности даст коэффициент эфирности, а делением этого последнего на коэффициент кислотности получают относительное число.

Необходимо иметь точно установленный  $\frac{1}{2}$ -норм. раствор соляной кислоты, который в течение нескольких месяцев остается постоянным. Раствор щелочи приготавливают лучше всего на абсолютном спирте и во всяком случае не менее, как 96<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ом, его делают несколько крепче  $\frac{1}{2}$ -нормального, так как в первые дни после приготовления он заметно ослабевает. Перед каждым определением титр щелочи проверяют по кислоте.

В последнее время многими аналитиками рекомендуется некоторое видоизменение описанного метода работы, заключающееся в том, что навеску в 4 г воска растворяют в нейтрализованной смеси 20 куб. см ксилола и 20 куб. см абсолютного спирта, нагревая до слабого кипения в течение 5—10 минут на асбестовой сетке с обратно поставленным холодильником, и тотчас быстро титруют  $\frac{1}{2}$ -норм. едким кали для определения коэффициента кислотности. Затем прибавляют еще 30 куб. см щелочи и энергично кипятят в течение 1 часа, после чего прибавляют 50—75 куб. см 96<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-го нейтрализованного спирта, нагревают в течение пяти минут и возможно быстро оттитровывают  $\frac{1}{2}$ -норм. соляной кислотой, кипятят еще 5 мин. и окончательно оттитровывают до обесцвечивания.

Следует заметить, что не всегда можно ограничиваться только определением коэффициента кислотности, эфирности и относительного числа для суждения о натуральности того или другого образца воска, так как, с одной стороны, можно приготовить искусственную смесь фальсификатов, которая будет обладать нормальными константами (например, смесь из 37,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> японского воска, 6,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> стеариновой кислоты и 56<sup>0</sup>/<sub>0</sub> церезина), а, с другой стороны, натуральные воски, привозимые из других стран, выделяемые пчелами других рас, могут давать значительные отклонения от установленных констант, так, напр., для индийских восков относительное число колеблется в пределах 7,4—18,8, для китайских пчелиных восков — 11,0—17,9.

В сомнительных случаях необходимо пополнить исследование следующими определениями.

*Содержание глицеридов*, т. е., например, сала, японского воска, находят по содержанию глицерина.

*Стеариновая кислота и канифоль* качественно обнаруживаются так: 3 г воска обрабатывают при нагревании 30 куб. см 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-го спирта, затем охлаждают раствор при непрерывном помешивании



и отфильтровывают выделившуюся церотиновую кислоту. Если к фильтрату прибавить воды, то стеариновая кислота выпадает в виде хлопьев, а канифоль дает молочную муть. Этой простой пробой можно обнаружить 1% стеариновой кислоты в воске. Полученную таким путем спиртовую вытяжку можно нейтрализовать спиртовым раствором едкого натра, затем из 50%-го спиртового раствора извлечь нефтяным эфиром необмыливаемые вещества, а из остающегося водно-спиртового раствора обычным образом выделить жирные кислоты и идентифицировать стеариновую кислоту по точке плавления, которая для технической стеариновой кислоты =  $53^{\circ} - 57^{\circ}$ , и по молекулярному весу (около 276). Сырая церотиновая кислота имеет точку плавления  $78^{\circ} - 82^{\circ}$  и молекулярный вес свыше 396.

*Канифоль* обнаруживается цветной реакцией Моравского после отделения необмыливаемых, которые могут содержать холестерин, также дающий окраску с реактивом Моравского. Методы количественного определения канифоли см. ниже, в главе „Анализ мыла“.

*Воск карнауба* повышает удельный вес и точку плавления пчелиного воска, китайский воск—только точку плавления. Большие количества этих восков обнаруживаются также описываемой ниже пробой Вейнвурма.

*Примесь парафина и церезина* определяется качественно следующим методом, предложенным Вейнвурмом и основанным на растворимости необмыливаемых веществ чистого пчелиного воска в глицерине

5 г воска обмыливают 25 куб. см  $1/2$ -норм. спиртового раствора едкого кали при кипячении в течение 1 часа на сетке, выпаривают спирт, нагревают остаток на водяной бане с 20 куб. см чистого глицерина до растворения и прибавляют к раствору 100 куб. см кипящей воды. Чистый воск дает при этом более или менее прозрачный раствор, через слой которого в 15 мм толщиной можно читать обыкновенный печатный шрифт. В присутствии 5% парафина или церезина раствор становится настолько мутным, что читать через него уже нельзя; при 8% этих примесей даже выпадает осадок.

Для обнаружения грубой фальсификации воска большим количеством углеводов можно воспользоваться методом Ландольта, базирующимся на химической стойкости парафина и церезина: воск нагревают в фарфоровой чашке на водяной бане с избытком дымящей серной кислоты, чистый воск при этом вполне разрушается, парафин и церезин, остающиеся без изменения, по охлаждении застывают на поверхности.

Количественное определение и разделение углеводов и высших спиртов можно произвести только приблизительно одним из следующих методов.

Метод Лей, основанный на том, что мирциловый и другие спирты растворимы в смеси соляной кислоты и амилового спирта, в которой углеводороды не растворяются, заключается в следующем: 10 г воска нагревают с 25 куб. см 1-норм. спиртового раствора едкого кали и 50 куб. см бензола в течение 20 мин. с обратно поставленным холодильником, затем прибавляют 50 куб. см воды и кипятят еще 10 мин., после чего разделяют оба слоя и бензольный слой еще раз кипятят с водой, которую присоединяют к главному водному раствору мыла. Бензольный раствор выпаривают (делительную воронку также ополаскивают горячим бензолом) и получают таким образом все необмыливаемые вещества (спирты и углеводороды), содержание которых в чистом воске составляет 48,5—53%; точка плавления их = 72°—78°, а после ацелирования 52°—64°. Выделенные необмыливаемые вносят небольшими порциями в высокий стакан, содержащий 100 куб. см амилового спирта и 100 куб. см дымящей соляной кислоты уд. веса 1,19, нагревают, помешивая, до кипения и оставляют спокойно охладиться. Высшие спирты при этом выделяются в виде мелких кристаллов, тогда как углеводороды собираются слоем на поверхности горячей жидкости и по охлаждении могут быть сняты в виде кружка. Этот кружок при обработке чистого воска получается очень тонким, его для освобождения от последних следов спиртов еще раз обрабатывают смесью 25 куб. см амилового спирта и 25 г соляной кислоты. Углеводороды затем промываются водой, высушиваются при 100° и взвешиваются. Чистый пчелиный воск содержит не более 14,5% углеводородов, которые при тщательном отделении спиртов имеют ацетильное число почти = 0. Если содержание углеводородов превышает 14,5%, то это увеличение следует отнести за счет примеси парафина или церезина.

Для выделения спиртов кристаллическую массу переносят в фарфоровую чашку, ополаскивая стакан горячей водой и небольшим количеством бензола. Массу подогревают до прозрачности, охлаждают и сливают разбавленную соляную кислоту с застывшего раствора высших спиртов в амиловом спирте. Удалив последний выпариванием, смывают остаток бензолом во взвешенную чашечку, выпаривают и сушат при 100° до постоянного веса.

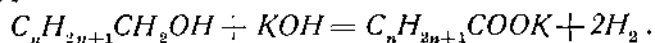
Для количественного определения спиртов и углеводородов можно воспользоваться методом определения ацетильного числа. С этой целью смесь необмыливаемых, выделенная, как только что описано, не подвергается разделению смесью амилового спирта и кислоты, а после взвешивания смывается горячим бензолом в колбочку емкостью 100 куб. см и после прибавки 10 куб. см уксусного ангидрида нагревается в течение 3 часов с обратно поставленным

холодильником. После чего содержимое колбочки еще в горячем состоянии переносят в фарфоровую чашку, ополаскивая колбу горячим бензолом, и нагревают на водяной бане для удаления избыточного уксусного ангидрида. Остаток снова переводят в колбу с помощью бензола и подвергают обмыливанию точно так, как при определении коэффициента обмыливания воска. Определив таким образом ацетильное число  $a$  и приняв во внимание, что ацетильное число чистых высших спиртов пчелиного воска = 122, мы можем определить процентное содержание спиртов  $x$  в смеси из уравнения:

$$x : a = 100 : 122.$$

Бухнер нашел в натуральном пчелином воске 38,0 и 39,8% спиртов и 11,7 и 11,9% углеводов.

Гелль установил, что одноатомные спирты при нагревании с натронной или калийной известью образуют соответствующие соли жирных кислот и выделяют 2 молекулы водорода на одну молекулу спирта по уравнению:



Бюизинь предложил измерять объем выделяющегося водорода и по нему вычислять %-ное содержание спиртов в воске, помножая число кубических сантиметров водорода (при 0° и 760 мм давления) на 0,984. Однако, этот метод в настоящее время совсем не применяется, так как очень обременителен и, кроме того, может давать большие ошибки вследствие неточного соблюдения нужной температуры и других условий. Но, пользуясь той же реакцией, Аренс и Гетт предложили следующий метод определения углеводов, которые при прокаливании с калийной известью не изменяются:

1 г воска помещают в запаянную на одном конце трубку из тугоплавкого стекла, длиной 20 см, диаметром 2 см, осторожно расплавляют воск и, вращая трубку, всыпают туда 3,5—4 г зерненого, обезвоженного прокаливанием в серебряной чашке едкого кали, который впитывает в себя жидкий, расплавленный воск, сверху всыпают еще 2 г зерненой калийной извести, отверстие трубки закрывают каучуковой пробкой, через которую проходит газоотводная трубка, и помещают в медную воздушную баню, где нагревают до 260° до тех пор, пока из газоотводной трубки, конец которой погружен в воду, не перестанут выделяться пузырьки газа, на что нужно 3—4 часа. Затем охлаждают реакционную трубку, прибавляют к пористой сплавленной массе 3 куб. см воды и, прикрыв отверстие трубки пробкой, нагревают в течение 2 часов до 100°. После этого перемещают массу в фарфоровую чашку, при чем протирают трубку небольшим количеством жженого гипса, измельчают в порошок,

сушат 1—2 часа, еще раз растирают и экстрагируют этиловым эфиром. После фильтрации эфирного раствора отгоняют эфир, сушат при 100° и взвешивают.

Натуральный пчелиный воск дает при этом определении 12,7—17,5% углеводов (точка плавления 49,5°—55,2°; иодное число 20,1—22,5). Принимая среднее содержание углеводов равным 15,1%, а найденный вес  $P$ , можно вычислить примесь парафина или церезина по формуле:

$$x = \frac{(P - 15,1) \cdot 100}{86,5} .$$

Этот метод дает возможность определять примесь углеводов только свыше 5%.

### Воск карнауба.

Выделяется на внутренней поверхности листьев растущей в Бразилии пальмы карнауба или восковой пальмы, *Copiba cerifera*, в виде чешуйчатого налета. Для добывания воска листья срезают, высушивают на солнце, расщепляют и выколачивают. Полученный таким образом порошок для очистки вываривается с водой и выливается в формы. В течение шестимесячного сезона листья срезают два раза в месяц; 2000 листьев дают около 16 кг воска.

Сырой воск грязно-желтого или зеленоватого цвета, он очень тверд и настолько хрупок, что его можно растереть в порошок. Растворяется в эфире и кипящем спирте; при охлаждении из раствора выделяется кристаллическая масса, плавящаяся при 105°.

Карнаубский воск состоит, главным образом, из мирицилового эфира церотиновой кислоты с примесью небольших количеств свободных церотиновой кислоты и мирицилового эфира, которые можно извлечь спиртом на холоду. Кроме того, в нем содержатся углеводород, плавящийся при 59°, спирты  $C_{27}H_{56}O$  и  $C_{25}H_{52}O_2$ , карнаубовая кислота  $C_{24}H_{48}O_2$  и оксикислота  $C_{21}H_{42}O_3$ .

Этот воск очень трудно обмыливается. Содержание необмыливаемых веществ около 55%.

В виду высокой температуры плавления применяется, как примесь, при приготовлении парафиновых и стеариновых свечей, а также для различных технических целей (например, прибавляется в сапожный крем, входит в состав массы грамофонных пластинок и т. д.).

### Китайский воск.

Выделяется насекомыми вида *Coccus ceriferus*, живущими на китайском ясени, *Fraginus chinensis*. Он представляет собою белую или желтоватую, блестящую кристаллическую массу, по запаху напо-

Физические и химические константы восков.

Название на русском, немецком, французском и английском языках	Уд. вес при 15°	Температура застывания	Температура плавления	Коэффициент светопропускания	Коэфф. кислотности	Коэфф. омывания	Иодное число	Число Рейхерт-Мейселя	% соерж. небомыл. веществ
Спермацетовое масло Spermacetoi, Rotwalthan, Hilde de spermaceti, Sperit oil.	0,875—0,884	около 0°	—	при 20° 1,4646—1,4655	—	120—137 (150)	81—87	0,6	37—41
Ворвань доглинта Döglintan, Hilde de Thuregodon, Arctic Sperit oil.	0,876—0,885	около 0°	ниже 5°	при 20° 1,4646	—	126—130 (136)	80—85	1,4	31,7—42,6
Спермацет Walth, Cétine, Spermaceti.	0,945—0,970	42—47	42—45	—	до 6	125—135	3,8	—	51,5
Шерстяной жир Wollfett, Suint, Wool fat.	0,941—0,970	30—40	31—42	при 40° 1,4781—1,4822	13,2—14,3	82—130	15—29	4,68—6,38	43,1—51,8
Пчелиный воск Bienenwachs, Cire d'abeilles, Bees wax.	0,959—0,967 (0,975)	60—63	63—64 (70)	при 75° 1,4396—1,4451	17—24	91—98	8—11	0,34—0,54	48,5—53
Китайский воск Chinesisches Wachs, Cire d'insectes, Insect wax.	0,928—0,970	80,5—81	80—83	при 40° 1,4566	—	78—93	1,4	—	—
Канадский воск Canada-wachs, Cire de sapin, Sapin-wax.	0,990—0,999	Свежий 80—81 Летальный 86—87	84—86	при 40° 1° 1,4696—1,4717	10,5—13,8	75,0—80,6	10,1—13,5	—	55

Исключительные, единично встречающиеся числа помещены в скобках.

минающую сало. По наружному виду он похож на спермацет, он более тверд и хрупок, так что может быть растерт в порошок.

Китайский воск состоит почти из чистого церилового эфира церотиновой кислоты. В кипящем хлороформе и четыреххлористом углеороде он легко растворяется, по охлаждении выкристаллизовывается в виде мелких продолговатых листочков. В спирте, эфире, ацетоне и нефтяном эфире он весьма мало растворим даже и при кипячении. Обмывается очень трудно.

В Китае и Японии этот воск употребляется для выделки свечей. Кроме того, находит себе применение для различных технических целей: для аппретирования бумаги, хлопчатобумажных и шелковых тканей, для приготовления лака и политуры и т. д.

## VI. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОВ.

### Гидрогенизированные (отвержденные) жиры.

Предложенный Сабатье и Сандереном метод восстановления ненасыщенных органических соединений в парообразном состоянии водородом в присутствии катализаторов был затем применен Норманном, Фокиным, Вильбушевичем и другими исследователями к восстановлению жидких жирных кислот и их глицеридов и в настоящее время приобрел большое техническое значение.

Так как твердые жиры, особенно жиры животного происхождения, находят себе широкое применение, как пищевой продукт, а также, как исходный материал для мыловарения и для стеаринового производства, то они всегда представляли большую ценность, нежели жидкие растительные масла; тем более, что добыча твердых жиров связана с развитием животноводства и до известной степени ограничена. Поэтому уже давно задача превращения жидких жиров в твердые представлялась имеющей большой практический интерес. В частности, химики не мало потрудились в течение целых десятилетий над вопросом восстановления олеиновой кислоты, являющейся малоценным побочным продуктом стеаринового производства, в ценную стеариновую кислоту.

Приблизительно 15 лет тому назад эта весьма существенная задача была разрешена, и в настоящее время отверждение жидких жиров выполняется целым рядом заводов.

Метод гидрогенизации заключается в присоединении водорода к ненасыщенным жирным кислотам или их глицеридам, что достигается обработкой жидких масел газообразным водородом при более или менее высокой температуре (до  $270^{\circ}$ ) и в присутствии катализатора. В качестве последнего в настоящее время применяется исключительно никкель или его окислы. Этим способом мы имеем возможность жидкие растительные масла превращать в более или менее твердый продукт, который представляет собою не суррогат животного жира, а вещество, совершенно равноценное последнему, как по своим физическим свойствам, так и по химическому составу.

Так как процесс восстановления жира можно провести до любой степени, то легко получить продукт желаемой твердости и с тем или

другим иодным числом вплоть до нуля, в зависимости от того, для какой цели предназначается отвержденный жир.

В настоящее время гидрогенизированные жиры получили весьма широкое распространение, особенно в мыловарении, стеариновом деле и в производстве искусственных пищевых жиров.

В мыловарении отвержденные жиры вполне заменяют сало. При расщеплении они дают нормальный выход глицерина, жирные кислоты получаются цветом не темнее, чем при расщеплении сала. Что касается моющей способности мыла, сваренного из гидрогенизированных жиров, то необходимо иметь в виду, что для получения мыла хорошо моющего и пенящегося при обыкновенной комнатной температуре, необходимо брать жир, содержащий более или менее значительное количество олеиновой кислоты. Говяжье сало содержит около 40—50% олеиновой кислоты. Если хотят получить продукт гидрогенизации, соответствующий по своим качествам салу, то необходимо восстановление растительного масла до такой степени, чтобы осталось еще 40—50% жидких жирных кислот. Если берут для варки мыла сильно восстановленный жир, то для получения хорошо моющего и пенящегося мыла необходимо прибавлять достаточное количество жидкого растительного масла, подсолнечного, хлопчатникового или канифоли.

Нужно сказать, впрочем, что не все растительные масла при гидрогенизации дают продукты, вполне пригодные для мыловарения. В настоящее время на рынке у нас имеется почти исключительно продукт гидрогенизации подсолнечного масла под названиями „саломас“ и „салолин“, который прекрасно обмыливается и вполне заменяет сало. Такой же хороший продукт получается при восстановлении хлопчатникового масла, также выпускавшийся некоторыми из наших заводов. Но попытка завода „Саломас“ в Краснодаре подвергать гидрогенизации дешевое сурепное масло была неудачна,—продукт гидрогенизации „гранитоль“, „тальгин“ оказался непригодным для мыловарения; причина заключается в том, что содержащаяся в этом масле эруковая кислота дает при восстановлении бегеновую кислоту, весьма трудно обмыливаемую в обычных условиях мыловарения.

Гидрогенизированные ворвани легко обмыливаются крепкими щелочами даже при небольшом нагревании, поэтому, а также и вследствие своей сравнительной дешевизны, они нашли значительное применение в мыловарении в западно-европейских странах. Неприятный запах ворвани обыкновенно исчезает при гидрогенизации, хотя есть указания на то, что мыло из восстановленной ворвани все-таки иногда обладает неприятным, хотя и слабым запахом.

В стеариновом и свечном производстве восстановленные жиры заняли также совершенно прочное положение. Олеиновая кислота,



являющаяся побочным продуктом при получении стеарина и часто не находящая достаточного сбыта, восстанавливается в стеариновую. Кроме того, гидрогенизированные растительные масла дают при расщеплении стеарин; впрочем, не все масла после насыщения водородом дают стеарин одинаково годный для производства свечей, так как здесь большую роль играет способность стеарина кристаллизоваться. Гидрогенизированное хлопчатниковое масло испытано в крупно-заводском масштабе, оно дает хорошего качества стеарин. Для производства свечей можно и непосредственно употреблять восстановленные до известной степени жиры, не прибегая к расщеплению и перегонке. Хорошие свечи получаются также из смеси гидрогенизированного жира с парафином.

За последние 10 лет гидрогенизированные жиры стали применяться также для пищевых целей. В пищевые продукты превращаются гидрогенизированием преимущественно хлопчатниковое, кунжутное, арахидное и подсолнечное масла. Наиболее значительное распространение эти искусственные масла получили в Америке и Германии. У нас одно время заводом „Салолин“ вырабатывался пищевой продукт под названием „хлопкожар“, а заводом „Саломас“ — „масло“, но население очень неохотно употребляло эти искусственные жиры.

Во время большой европейской войны в Германии очень остро ощущался недостаток пищевых жиров и там в широких размерах начали употреблять в пищу восстановленную ворвань. В Дании и Норвегии производство гидрогенизированной ворвани для пищевых целей также достигло значительных размеров.

В настоящее время можно считать вполне установленным, что гидрогенизированные жиры являются хорошими питательными продуктами, равноценными по питательности животным жирам. Разница заключается только в том, что в естественных жирах, особенно в коровьем масле, содержатся витамины, которые играют столь важную роль в питании человека; при процессе восстановления масел, содержащих витамины, последние разрушаются и, во всяком случае, в гидрогенизированных жирах витаминов нет, что является существенным минусом. Однако, надо иметь в виду, что богатым источником витаминов являются овощи, поэтому человек, получающий достаточное количество последних, может употреблять без ущерба для здоровья жиры, не содержащие витаминов.

Для разнообразных технических целей восстановленные жиры вполне заменяют сало.

*Анализ гидрогенизированных жиров* обыкновенно сводится к определению температуры застывания и плавления жира или титра его, т.-е.

температуры застывания жирных кислот, коэффициента обмыливания, иодного числа, содержания посторонних примесей.

Температура плавления, титр и иодное число восстановленного жира находятся в известной зависимости между собою и служат мерилем насыщенности; следующая таблица показывает, каким образом изменяются эти числа в зависимости от продолжительности гидрогенизации для подсолнечного масла.

Продолжительность гидрогенизации	Титр	Температура плавления	Иодное число
1 час	32,0°	33,0°	87,0
2 "	53,0°	48,5°	47,8
3 "	60,2°	56,0°	25,7
4 "	62,5°	62,0°	15,8

Содержание свободных жирных кислот при процессе гидрогенизации обыкновенно возрастает, что особенно замечается, если процесс протекает при высокой температуре. Коэффициент кислотности представляет интерес при исследовании жиров, предназначенных в пищу.

Коэффициент обмыливания при процессе восстановления обыкновенно очень мало изменяется. Этот коэффициент выражается числом  $\frac{3 \times 56,1 \times 1000}{M} = \frac{168300}{M}$ , где 56,1—молекулярный вес  $KOH$ , а  $M$ —средний молекулярный вес триглицерида. При насыщении водородом последний увеличивается на небольшую сравнительно величину. Так, например, коэффициент обмыливания триолеина  $= \frac{168300}{884} = 190,4$ . Если его насытить до предела, т. е. до тристеарина, то коэффициент обмыливания будет  $= \frac{168300}{890} = 189,1$ , т. е. он уменьшится всего лишь на 1,3.

При гидрогенизации жиров, содержащих оксикислоты, например, касторового масла, происходит отделение гидроксильной группы, благодаря чему уменьшается молекулярный вес и увеличивается коэффициент обмыливания.

Содержание необмыливаемых примесей при восстановлении жира почти не изменяется.

При исследовании отвержденных жиров, особенно предназначенных в пищу, нередко представляется весьма желательным определить природу исходного жидкого жира, что далеко нелегко. Так, например, отвержденное хлопчатниковое масло не дает характерной

для этого масла цветной реакции Гальфена. Реакция Милльо, заключающаяся в появлении бурой окраски при обработке хлопчатникового масла спиртовым раствором азотнокислого серебра, сохраняет свою силу только в слабо насыщенном продукте гидрогенизации и исчезает при полном насыщении масла.

Гидрогенизированное кунжутное масло очень отчетливо дает реакции Бодуэна и Зольтсена.

Невполне восстановленная ворвань дает цветную реакцию Тортелли и Яффе, которая при испытании гидрогенизированного жира выполняется так: в цилиндр с притертой пробкой, емкостью около 25 куб. см, вносят около 5 г испытуемого жира и растворяют его в смеси 10 куб. см хлороформа и 1,5 куб. см ледяной уксусной кислоты, затем прибавляют 2,5 куб. см 10%-ного раствора брома в хлороформе, взбалтывают и ставят цилиндр на лист белой бумаги. В присутствии ворвани через 1 мин. получается зеленое окрашивание, которое держится в течение часа.

При гидрогенизации ворвани образуется до 20% арахидной и бегеновой кислот, также как и при восстановлении арахидного и сурепного масел. Для обнаружения присутствия этих кислот в отвержденном жире поступают таким образом: 20 г выделенных из жира жирных кислот растворяют в 200 куб. см спирта, нагревают до кипения и осаждают раствором 1,5 г уксуснокислого свинца в 100 куб. см спирта. По прошествии нескольких часов выделившиеся свинцовые мыла отфильтровывают и разлагают при кипячении 5%-ной соляной кислотой, при чем выделяется не менее 2 г жирных кислот, которые перекристаллизовывают сначала из 50 куб. см 90%-ного спирта, потом из 25 куб. см и, наконец, из 12,5 куб. см, при чем каждый раз спиртовой раствор ставят на 30 мин. в воду с температурой 15°. Если температура плавления очищенных таким образом кислот лежит выше 70°, то это указывает на присутствие или арахидной или бегеновой кислот, что в свою очередь характерно для продуктов восстановления ворвани, арахидного и сурепного масел.

Для отличия отвержденных ворвани и сурепного масла можно выделить кислоты с более низким молекулярным весом, нежели пальмитиновая, которых нет в отвержденном сурепном масле, но присутствие которых характерно для восстановленной ворвани. С этой целью около 100 г жира кипятят в течение нескольких часов с 300—500 куб. см метилового спирта и 1—2 г концентрированной серной кислоты. Избыток спирта отгоняют, серную кислоту удаляют промывкой водой и полученные таким образом метиловые эфиры жирных кислот сушат и перегоняют в вакууме при давлении 3—4 мм ртутного столба, пока отгонится примерно  $\frac{1}{4}$  часть. Этот дестиллят

вторично перегоняют таким же образом, собирая опять около  $\frac{1}{4}$  части погона, из которой выделяют жирные кислоты обычным путем, обмыливая эфир и разлагая мыло минеральной кислотой. Если имеем дело с отвержденной ворванью, то число нейтрализации (коэффициент кислотности) выделенных кислот лежит выше 200, обыкновенно около 236 — 238.

При исследовании гидрогенизированных жиров, предназначенных в пищу, следует также обращать внимание на то обстоятельство, что обычно в продуктах гидрогенизации содержится некоторое количество никкеля. Вначале даже предполагали, что присутствие никкеля, избежать которого даже при самой тщательной работе очень трудно, будет являться препятствием для употребления этих жиров в пищу. Но оказалось, что, если исходное масло содержит менее 0,2% свободных жирных кислот, то продукт его восстановления может содержать лишь совершенно ничтожные количества никкеля, которые нельзя признать вредными для здоровья. Так оказалось, что китовая ворвань с 0,61% свободных кислот дала при гидрогенизации продукт с содержанием 0,0045%  $Ni_2O_3$ , кунжутное масло с 2,58% свободных кислот дало продукт с 0,006%  $Ni_2O_3$ . При анализе продажных отвержденных жиров было найдено: в гидрогенизированном хлопчатниковом масле 0,02 — 0,20 мг, в пальмовом масле 0,02 — 0,15 мг никкеля на 1 кг жира. Такие небольшие количества едва ли могут оказаться вредными, тем более, что нередко без всякого вреда пользуются для приготовления пищи никкелевой посудой, при чем в пищу, особенно кислую, переходят более значительные количества этого металла.

Для определения никкеля в отвержденных жирах пользуются реактивом Чугаева — диметилглиоксимом, который дает с никкелем ярко окрашенное комплексное соединение. Реакция эта настолько чувствительна, что дает возможность обнаружить 1 часть никкеля в 1.000.000 частей воды. Для качественного определения берут 5—10 г гидрогенизированного жира и нагревают его в пробирке на водяной бане с равным объемом крепкой соляной кислоты в течение  $\frac{1}{2}$  часа. Кислую вытяжку фильтруют через смоченный водой фильтр в чашку и фильтрат выпаривают. Остаток смачивают несколькими каплями аммиака, затем 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксима. Карминово-красное окрашивание указывает на присутствие никкеля.

Атак употребляет в качестве реактива на никкель спиртовой раствор  $\alpha$ -бензидиоксима, который с никкелевыми солями дает объемистый красный осадок. Эта реакция еще более чувствительна, нежели реакция Чугаева и дает возможность обнаружить никкель при разбавлении 1 : 10.000.000.

Для количественного определения содержания никкеля 200 г жира сжигают в кварцевой чашке; золу обрабатывают соляной кислотой; к кислому раствору прибавляют избыток аммиака до щелочной реакции, отфильтровывают образующийся осадок и фильтрат выпаривают. К остатку прибавляют 1 куб. см 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима и немного аммиака, появляется красное окрашивание. Тогда содержимое чашки сливают в цилиндр Генэра, обычно употребляемый для колориметрических определений, разбавляют дистиллированной водой до объема в 100 куб. см и сравнивают окраску с раствором хлористого никкеля, известного содержания, к которому также прибавлен 1 куб. см реактива Чугаева на 100 куб. см объема. Чтобы достигнуть постоянного тона окраски, лучше оставить оба раствора в покое на несколько часов и только тогда сравнивать.

Приводим здесь результаты анализа нескольких торговых сортов гидрогенизированных жиров.

НАЗВАНИЕ	Титр	Температура		Иодное число	Кэфф. обмыливания	Кэфф. кислотности
		Застывания	Плавления			
„Саломас“ из подсолнечного масла, Краснодарского завода . . . . .	51,5	—	—	49	189	—
„Тальгин“ из сурепного масла, Краснодарского завода . . . . .	—	—	—	62	178	—
„Тальголь“ из ворвани, германский завод . . . . .	—	31	35—40	60—70	191	3,4
„Корифоль“ из касторов. масла, германское . . . . .	—	—	81	18—20	189,9	3,3
Восстановленн. хлопчатниковое масло	—	18,2	30,0	70,9	193,7	0,3
Т о ж е . . . . .	—	21,8	33,6	69,0	192,5	0,4
Восстановленн. кунжутное масло . .	—	25,4	36,9	64,9	190,2	3,1

### Олеомаргарин и искусственное масло.

Приготовление маргарина и искусственного масла возникло в 1871 году по инициативе Наполеона III, который предложил французскому химику Меж-Мурье выработать прием получения суррогата коровьего масла, более стойкого, чем оно само и пригодного для.

пищевого довольствия флота. Способ, выработанный Меж-Мурье, в кратких чертах состоит в следующем.

Свежее говяжье сало измельчается между вальцами, снабженными коническими зубьями, и по измельчении плавится в чанах паром, при температуре в 45° Ц. На 1000 частей сала берут 300 частей воды, 1 часть поташа и 3 мелко изрезанных свиных или бараньих желудка. При этом происходит полное отделение жира от белковых веществ; жир процеживается через полотняные мешки и разливается в жестяные кристаллизационные ящики, которые относятся в кристаллизационные камеры с постоянной температурой в 20—25°. По застывании сало поступает на пресса, где при температуре в 25° и происходит отделение стеарина с температурой плавления в 40—50° от олеомаргарина с температурой плавления в 20—22°. Первого получается около 40—50%, второго — 50—60%. Стеарин поступает на стеариново-свечные заводы, а олеомаргарин или непосредственно поступает в продажу, как пищевой продукт, или же предварительно перерабатывается в искусственное, так называемое, маргариновое масло.

Способ работы в главных чертах сохранился и до сего времени, хотя теперь обходятся без прибавки поташа и бараньих желудков.

Главное, основное условие этого производства — это выплавка сала при возможно низкой температуре, так как при сколько нибудь повышенной, например, выше 55°, происходит уже разложение жира с выделением свободных, дурно пахнущих кислот.

Для приготовления искусственного масла расплавленный олеомаргарин смешивают с некоторым количеством растительного масла, например, хлопчатникового или кунжутного, прибавляют коровьего молока (или цельного или снятого), немного краски и сбивают на маслобойке до тех пор, пока не получится однородная эмульсия, которая по охлаждении принимает кашеобразный вид, напоминающий только что сбитое сливочное масло. Эту кашицу промывают водой, отжимают и солят.

Для примера укажем состав материалов, идущих для приготовления маргаринового масла на одном германском заводе:

1-ый сорт	2-ой сорт
400 л цельного молока	250 л снятого молока
400 кг олеомаргарина	230 кг олеомаргарина
20 „ сала	120 „ сала
40 „ кунжутного масла	40 „ кунжутного масла
0,35 „ раствора краски	40 „ хлопчатникового масла
	0,5 „ раствора краски

Кроме указанных материалов, употребляются иногда также кокосовое масло, арахидное, у нас в России также подсолнечное, а в Аме-

рике кукурузное. Жиры предварительно освобождаются от содержащихся в них свободных жирных кислот промывкою раствором соды. В маргарин вводят иногда небольшие количества сахара для того, чтобы при поджаривании он приобретал темную окраску, даваемую натуральным маслом; для вспенивания, свойственного последнему, в маргариновое масло прибавляется яичный желток.

Для сравнения укажем соотношение отдельных составных частей в двух анализированных образцах натурального и искусственного масла:

	Коровье масло	Маргариновое масло.
Воды . . . . .	11,83%	12,01%
Пальмитина . . . . .	16,83	18,31
Стеарина . . . . .	35,39	38,50
Олеина . . . . .	22,93	24,96
Бутирина . . . . .	7,61	0,26
Казеина . . . . .	0,18	0,74
Солей . . . . .	5,22	5,22

Хотя олеомаргарин и маргариновое масло перевариваются труднее, чем чистое коровье масло, все же тщательно приготовленный маргарин может служить хорошим пищевым средством. Но следует иметь в виду, что для получения маргарина хорошего вкуса, вытопка сала, а также и прочие операции производятся при сравнительно низкой температуре, именно, не выше 45°, вследствие чего при неопытном ведении производства возможно загрязнение продукта различного рода микроорганизмами, в том числе и болезнетворными. Маргариновое масло всегда расценивается приблизительно на  $\frac{1}{3}$  дешевле натурального коровьего масла.

Для того, чтобы можно было легко отличить искусственное масло от натурального, во многих странах закон обязывает фабрики, производящие первое, вводить в него не менее 10% кунжутного масла, легко обнаруживаемого цветной реакцией Бодуэна, или же 0,1 — 0,3% крахмала, который еще проще обнаруживается по синей окраске, принимаемой крахмалом, если на содержащий его маргарин капнуть раствором иода.

Уд. вес олеомаргарина при 15° = 0,924 — 0,930; при 100° = 0,859. Температура плавления 42 — 45°. Иодное число от 50 до 61, т.е. значительно выше иодного числа коровьего масла. Число Рейхерт-Мейссля для чистого олеомаргарина 0,4 — 0,6; для искусственного масла от 1,3 до 2,5. В случае значительного содержания кокосового масла число Рейхерт-Мейссля повышается даже до 5,5, параллельно увеличивается до 220 коэффициент обмыливания, находящийся обыкновенно в пределах 194 — 203.

Определение воды, жира, казеина и солей в маргариновом масле производится точно так же, как и в натуральном коровьем.

Чтобы обнаружить яичный желток, 100 г искусственного масла расплавляют при 45° и взбалтывают в делительной воронке с 50 куб. см 1%-ного раствора хлористого натрия. После отстаивания спускают водный раствор, промывают его, взбалтывая в делительной воронке с нефтяным эфиром, прибавляют гидрата окиси алюминия и фильтруют через плотный фильтр. Фильтрат, который обыкновенно получается несколько мутным, разбавляют 250 куб. см воды. В присутствии яичного желтка при разбавлении выпадает вителлин в виде белых хлопьев.

Для качественного определения тростникового сахара расплавляют 100 г маргарина, отделяют выделившуюся водную жидкость, нагревают ее до 85—90°, энергично взбалтывают с равным объемом смеси, состоящей из двух объемов свежеприготовленного раствора уксуснокислого свинца (5 г уксусносвинцовой соли на 12 куб. см воды) и 1 объема аммиака (уд. в. 0,944), и фильтруют. 3 куб. см прозрачного бесцветного фильтрата нагревают в кипящей водяной бане с таким же объемом раствора дифениламина, приготовляемого смешением 10 куб. см 10%-ного спиртового раствора дифениламина с 25 куб. см ледяной уксусной кислоты и 65 куб. см крепкой соляной кислоты. Даже в случае содержания 0,1% сахарозы через 10 минут обнаруживается синее окрашивание.

В продаже встречается также кокосовый маргарин, содержащий наиболее легко плавящиеся составные части кокосового масла, а также целый ряд пищевых продуктов под названиями „лактин“, „вегеталин“, „пальмин“, „кунероль“ и др., которые представляют собою ничто иное, как кокосовое масло, освобожденное от свободных жирных кислот промывкою щелочью и продутое перегретым водяным паром для уничтожения неприятного запаха, свойственного сырому кокосовому маслу.

### Исследование стеарина и стеариновых свечей.

Стеарином называется обыкновенно смесь твердых жирных кислот—стеариновой и пальмитиновой, которая содержит также, в зависимости от способа производства, более или менее значительную примесь олеиновой кислоты и нейтрального жира.

Стеариновые свечи нередко также содержат в своем составе значительные количества необмыливаемых примесей, т.-е. парафина или церезина. Сравнительно редко к свечной массе прибавляют для повышения точки плавления воск карнауба.



При исследовании технического стеарина в кусках или стеариновых свечей следует помнить, что такие неоднородные смеси при отливке их в формы и при медленном остывании кристаллизуются постепенно, причем раньше выпавшие кристаллы высоко плавящихся составных частей собираются в нижней части формы. Поэтому для получения средней пробы для анализа нужно расплавить более или менее значительное количество материала (напр., целую свечу) и затем дать ему застыть при непрерывном перемешивании. Из такой равномерного состава пробы уже и отрезают куски для отдельных определений.

Анализ стеарина обыкновенно состоит из следующих определений. *Содержание механических загрязняющих примесей* определяется обычным путем, — растворением навески в нефтяном эфире и взвешиванием нерастворимого остатка.

*Содержание необмыливаемых веществ* качественно определяют так: 6—8 капель расплавленного стеарина кипятят в течение 2 минут с 5 куб. см  $1/2$ -норм. спиртового раствора едкого кали. Чистые жирные кислоты дают при этом прозрачный раствор мыла, который остается таким же прозрачным и по прибавлении к нему воды. В присутствии парафина или церезина как в самом спиртовом растворе, так еще яснее по прибавлении к нему воды, замечаются маслянистые капли или сильная муть.

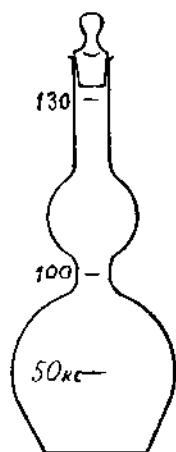


Рис. 26.

Количественное определение необмыливаемых производится по методу Шпитца и Генига, описанному выше (см. главу „Количественное исследование отдельных составных частей жира“) и заключающемся

в обмыливании испытуемого стеарина и извлечении мыльного раствора нефтяным эфиром, в котором мыло нерастворимо.

Для технических целей, когда приходится нередко несколько поступиться точностью определения за счет выигрыша во времени, можно рекомендовать следующий упрощенный метод работы: 2—3 г стеарина отвешивают в колбочку, изображенной на рис. 26 формы, обмыливают спиртовым раствором едкого кали, охлаждают, доливают до метки 50 куб. см — спиртом и до метки 100 куб. см — водой. Затем приливают 30 куб. см (т.е. до верхней метки) нефтяного эфира, закрывают колбу пришлифованной пробкой, несколько раз энергично встряхивают и дают отстояться. Из верхнего эфирного слоя берут пипеткой точно 20 куб. см во взвешенную коническую колбочку, отгоняют эфир, остаток взвешивают, умножают на  $3/2$  и выражают в % от взятой навески. Таким образом можно определить содержание

парафина или церезина в течение 30 минут, причем ошибка обыкновенно не превышает  $\pm 0,5$  до 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

В случае, если содержание необмыливаемых составляет только 1—2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, то, конечно, не может быть и речи о фальсификации. При более значительном содержании может возникнуть вопрос о том, присутствует ли парафин или церезин. Тогда определяют точку плавления, уд. вес, коэффициент светопреломления выделенных необмыливаемых составных частей.

	Парафин	Церезин
Температура плавления . . . . .	38 — 56°	61 — 81°
Удельный вес при 15° . . . . .	0,867 — 0,915	0,910 — 0,925
Показания масляного рефрактометра при 90° Ц . . . . .	1,5 — 6,8	11,5 — 13,0

Для приблизительного количественного определения церезина в смеси с парафином можно воспользоваться следующим методом, предложенным Маркуссоном и Шлютером, основанном на наблюдении, что из раствора церезина в сероуглероде смесь спирта и эфира при определенных условиях осаждает 55—66% углеводов, тогда как парафин целиком остается в растворе. Метод заключается в следующем: 3 г необмыливаемых растворяют в колбочке с обратным поставленным холодильником в 30 куб. см сероуглерода; раствор охлаждают в водяной бане до 25° и смешивают с 300 куб. см смеси спирта и эфира (на 1 объем 96<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ного спирта 1 объем эфира). Выпавший остаток быстро отсасывают через воронку Бюхнера в 11 см диаметром и промывают 25 куб. см спирто-эфирной смеси, имеющей температуру 25°. После непродолжительной сушки на воздухе при комнатной температуре осадок легко снимается шпателем с фильтра и может быть перенесен во взвешенную стеклянную чашечку, после чего фильтр еще ополаскивают горячим бензолом над той же чашечкой. По испарении бензола взвешивают осадок. Если обозначим этот вес через  $a$  и примем в расчет, что в среднем 60% осадка соответствуют 100<sup>0</sup>/<sub>0</sub> церезина, то содержание последнего в смеси равняется  $\frac{100 \cdot a}{60}$  %.

Таким путем можно определить количественный состав смеси парафина и церезина с точностью до 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

*Содержание нейтрального жира*, который может присутствовать в стеарине или вследствие неполного расщепления, или как намерен-

ная прибавка сала или гидрогенизированных жиров, определяется различными методами в зависимости от желаемой степени точности. Для точного определения находят в навеске в 20—50 г стеарина содержание глицерина хотя бы по методу Жукова и Шестакова или одним из ниже описанных способов (см. „Анализ глицерина“). Если процентное содержание глицерина помножить на 10, то получим содержание нейтрального жира в процентах, но этот способ работы слишком сложен, поэтому на практике прибегают к следующим, более простым. Для приблизительных определений находят коэффициент кислотности стеарина, который обозначим буквою  $S$ , а затем определяют коэффициент обмыливания —  $V$ , тогда мы можем найти приблизительное содержание нейтрального жира из уравнения  $X = \frac{100(V-S)}{V}$ , конечно, в том только случае, если стеарин не содержит необмыливаемых примесей, т.-е. парафина или церезина, в противном случае нужно предварительно определить последние и принять в расчет их содержание.

В случае, если стеарин был получен расщеплением сала концентрированной серной кислотой, то в нем могут содержаться лактоны, которые также дают разность при определении коэффициента кислотности и обмыливания, т.-е. так же, как и нейтральный жир, обладают некоторым коэффициентом эфирности.

В таком случае, для более или менее точного определения как нейтрального жира, так и лактонов поступают таким образом: находят коэффициент обмыливания  $V$  и коэффициент кислотности  $S$ ; разность их дает коэффициент эфирности  $A = V - S$ , соответствующий сумме нейтрального жира и лактонов. Затем берут навеску в 20—30 г стеарина, обмыливают избытком спиртового раствора едкого кали так, чтобы была уверенность в том, что при этом обмылился и нейтральный жир; из полученного мыла обычным путем выделяют с помощью серной кислоты жирные кислоты, тщательно промывают их водой и снова определяют коэффициент кислотности  $S_1$  и коэффициент обмыливания  $V_1$ , разность которых даст, так называемый, „постоянный“ коэффициент эфирности  $A_1 = V_1 - S_1$ , который обуславливается только присутствием лактонов. Содержание нейтрального жира найдем по формуле:

$$X = \frac{100(A - A_1)}{V}.$$

В случае содержания в стеарине одновременно и необмыливаемых примесей и нейтрального жира можно определить содержание тех и других таким путем: отвешивают 10 г стеарина и обмыливают на водяной бане раствором 7 г угленатровой соли в 25 куб. см воды. Полученный раствор мыла смешивают с песком, выпаривают досуха

на водяной бане и извлекают в экстракторе Сокслета нефтяным эфиром. По выпаривании эфира взвешивают экстракт, а затем обмыливают в той же колбочке титрованным спиртовым раствором едкого кали. По количеству израсходованной щелочи нетрудно вычислить содержание нейтрального жира, приняв в расчет, что его коэффициент обмыливания в среднем равняется 198.

*Содержание стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислот.*  
Для этого определения необходимо выделить чистые жирные кислоты, т.е. отделить необмыливаемые примеси, если таковые имеются. Если же парафин и церезин отсутствуют, а имеется налицо некоторое количество нейтрального жира, то стеарин предварительно вполне обмыливают, выделяют жирные кислоты, промывают и сушат их, а затем уже исследуют.

Для приблизительного определения можно воспользоваться следующей таблицей, показывающей титр, т.е. температуру застывания смесей олеиновой кислоты (титр 5,4°) и стеарина (титр 48°).

Температуры застывания смесей олеина и стеарина.

Температура застывания смеси	% содержан. стеарина (титр 48°) в смеси	Температура застывания смеси	% содержан. стеарина (титр 48°) в смеси	Температура застывания смеси	% содержан. стеарина (титр 48°) в смеси
5,4	—	20,0	12,1	35,0	39,5
6,0	0,3	21,0	13,1	36,0	43,0
7,0	0,8	22,0	14,5	37,0	46,9
8,0	1,2	23,0	15,7	38,0	50,5
9,0	1,7	24,0	17,0	39,0	54,5
10,0	2,5	25,0	18,5	40,0	58,9
11,0	3,2	26,0	20,0	41,0	63,6
12,0	3,8	27,0	21,7	42,0	68,5
13,0	4,7	28,0	23,3	43,0	73,5
14,0	5,6	29,0	25,2	44,0	78,9
15,0	6,6	30,0	27,2	45,0	83,5
16,0	7,7	31,0	29,2	46,0	89,0
17,0	8,8	32,0	31,5	47,0	94,1
18,0	9,8	33,0	33,8	48,0	100,0
19,0	11,1	34,0	36,6		

Более точное определение соотношения кислот в смеси можно выполнить так: 1 г смеси кислот растворяют в спирте и титруют

$\frac{1}{2}$ -норм. спиртовым раствором едкого кали. А затем определяют иодное число смеси кислот, откуда находят процентное содержание олеиновой кислоты. Так как иодное число 100%-ной олеиновой кислоты = 90, то ее содержание =  $\frac{100 \cdot J}{90}$ , где  $J$  обозначает найденное иодное число. В следующей таблице приведены числа нейтрализации всех трех кислот.

	Формула	Молекулярный вес	1 г кислоты требует для нейтрализац. мг KOH
Стеариновая кислота . . . . .	$C_{18}H_{35}O_2$	284,3	197,5
Пальмитиновая " . . . . .	$C_{16}H_{32}O_2$	256,3	219,1
Олеиновая " . . . . .	$C_{18}H_{34}O_2$	282,3	198,9

Пользуясь этой таблицей, вычисляют, сколько мг едкого кали нужно для нейтрализации олеиновой кислоты; вычитают это число из всего израсходованного количества щелочи. А по оставшему количеству щелочи вычисляют содержание стеариновой и пальмитиновой кислот, принимая в расчет, что количества этих кислот в остатке относятся обратно-пропорционально разностям их молекулярных весов и среднего молекулярного веса.

Пример: Взят технический стеарин с иодным числом 4,5. Содержание олеиновой кислоты  $\frac{4,5 \cdot 100}{90} = 5\%$ .

1 г этого стеарина требует для нейтрализации . . . . . 212 мг KOH.

Отсюда на нейтрализацию олеиновой кислоты .  $\frac{5 \cdot 198,9}{100} = 10$  мг KOH.

Следовательно, 95% = 950 мг стеариновой и пальмитиновой кислот требуют . . . . . 202 мг KOH.

Это соответствует среднему молекулярному весу оставшихся кислот:

$$\frac{950 \cdot 56,16}{202} = 264.$$

Определим разность молекулярных весов каждой кислоты и найденного среднего:

для стеариновой	284,3		для пальмитиновой	264,1
	— 264,1			— 256,3
	20,2			7,8

Так как содержание кислот в смеси обратно-пропорционально этим разностям, то на 20,2 части пальмитиновой кислоты приходится 7,8 частей стеариновой. А 95%<sub>0</sub> твердых кислот состоят из:

$$\frac{95 \cdot 20,2}{28} = 68,5\%_0 \text{ пальмитиновой}$$

$$\text{и } \frac{95 \cdot 7,8}{28} = 26,5\%_0 \text{ стеариновой кислоты.}$$

*Определение примеси воска карнауба* так же, как и других восков, заключается в выделении и определении высших спиртов.

Воск карнауба обладает коэффициентом кислотности 10,5—13,8; коэффициентом обмыливания 75,0—80,6; точка плавления его лежит в пределах 84—86°. Таким образом, прибавка этого воска повышает температуру плавления стеарина и в то же время понижает его коэффициент кислотности и обмыливания.

*Примесь стеарина из шерстяного жира* определяется легко по содержанию холестерина.

*Содержание золы* и в особенности солей кальция имеет очень большое значение для оценки стеарина, как материала для производства свечей, потому что уже незначительные количества кальция вызывают известное явление, заключающееся в том, что фитиль свечи при горении оставляет после себя как бы скелет из золы, который загибается с конца фитиля вниз, закручивается и в результате свеча плохо горит. Другие минеральные примеси оказывают значительно меньшее влияние в этом направлении, нежели соли кальция.

Содержание золы можно определять обычным методом, медленно сжигая навеску стеарина. Содержание кальция в золе также не представляет никаких затруднений. Однако, в заводской практике нередко при испытании стеарина предпочитают отлить из него свечу и зажечь ее. Присутствие значительного количества золы, и особенно кальция, при наблюдении за горением свечи обнаруживается совершенно ясно.

*Исследование свечей* обыкновенно ограничивается определением температуры застывания, иодного числа и содержания парафина. Последний нередко определяют приблизительно, именно: находят коэффициент обмыливания свечной массы. Принимая, что для чистого стеарина этот коэффициент составляет 198, а для парафина—0, не трудно вычислить отношение содержания того и другого. Ошибка составляет не больше  $\pm 2\%$ , что для технических целей обыкновенно не имеет существенного значения.

Особенно важным представляется практическое испытание свечей пробным горением. При этом можно легко заметить недостатки в обработке фитиля или в составе самой массы свечи.

Для пробного горения пользуются специальным фонарем из покрытой черным лаком жести, который сверху и внизу снабжается отверстиями с задвижками для регулирования тяги. Передняя открывающаяся стенка фонаря снабжается стеклом для наблюдения за горением.

Хорошая свеча должна удовлетворять следующим требованиям: она должна быть чисто белого цвета; при зажигании после совершенного охлаждения углубление на верхнем конце свечи не должно наполняться расплавленной массой, тем более эта расплавленная масса не должна перетекать и сливаться вниз по цилиндрической поверхности свечи; при тушении свечи фитиль не должен дымить или тлеть, а тотчас же совершенно тухнуть. Пламя должно быть не коптящее, не должно дрожать, свеча должна гореть спокойно, без треска. Важно, чтобы при испытании свеча стояла совершенно вертикально, так как и хорошая свеча, будучи наклонно поставлена, может обтекать. Фитиль должен сгорать, не образуя нагара, не закручиваясь на конце и не оставляя скелета из золы.

Кроме того, иногда испытывают устойчивость свечей пробой на изгиб, для чего свечи зажимают нижним концом в особый штатив в горизонтальном положении так, чтобы свободно выступающая из зажима часть была всегда одной и той же длины — 21 см. В таком горизонтальном положении при температуре комнаты 22° Ц. оставляют свечи в течение одного или нескольких часов и наблюдают, какой прогиб даст свеча под действием собственного веса. Чем больше прогиб, тем хуже материал, из которого отлита свеча.

Важно, чтобы фитиль лежал как раз в центре поперечного сечения свечи по всей ее длине. Чтобы убедиться в правильности положения фитиля, или разрезают свечу или кладут ее плашмя на горячую плитку, причем свеча наполовину расплавляется и весь фитиль делается видимым.

Немаловажное значение имеет фотометрическое испытание силы света свечи в связи с часовым расходом горючего материала.

#### Анализ олеина.

В технике олеином называют обыкновенно техническую олеиновую кислоту, получающуюся в качестве побочного продукта при производстве стеарина. Олеин представляет собой масло желтого до темно-коричневого цвета или прозрачное, или мутное; главной частью его является олеиновая кислота, кроме того, он содержит небольшие количества более ненасыщенных кислот, твердые жирные кислоты, нейтральный жир и иногда углеводороды. Олеин применяется в мыловарении для производства мягких технических мыл,

в суконном деле для жировки шерсти и для некоторых других более мелких технических целей. В настоящее время нередко техническая олеиновая кислота, не находящая прямого сбыта, подвергается гидрогенизации и восстанавливается таким образом в стеариновую.

В продаже встречается два сорта олеина: дистиллированный и обыкновенный; первый получается при кислотном обмыливании сала, второй — при обмыливании известью в автоклавах, а также при расщеплении реактивом Твитчеля или „контактом“ Петрова. Второй содержит обыкновенно значительные количества нейтрального жира, а дистиллированный олеин, наоборот, свободен от примесей необмыленного жира, но содержит изо-олеиновую кислоту, оксикислоты, лактоны и необмыливаемые вещества, именно — углеводороды, являющиеся продуктом разложения жирных кислот.

Вода в количестве более 1% обнаруживается в олеине в виде мути, если пробу предварительно слегка подогреть для растворения могущих присутствовать твердых жирных кислот, а потом охладить. Количественно вода определяется обычными методами.

*Содержание твердых жирных кислот* может быть приблизительно определено, как выше описано (см. Анализ стеарина), по иодному числу в случае отсутствия льняной кислоты. Более точное определение насыщенных кислот выполняется по методу Варрентраппа осаждением в виде свинцовых солей.

*Углеводороды* качественно при малом содержании не всегда обнаруживаются обычным путем, так как естественные необмыливаемые вещества олеина имеют сильно ненасыщенный характер (иодное число их 62—69), и потому они заметно растворимы в спиртовом растворе мыла.

Лучше всего можно определить даже небольшие количества этих веществ, если обмылить 20 г олеина и мыльный раствор извлечь нефтяным эфиром по Шпитцу и Генигу. При этом получается продукт, похожий по наружному виду на минеральное масло, но легко отличимый от намеренно прибавленного минерального масла высоким иодным числом — 62—69, значительной оптической активностью (вращает плоскость поляризации на  $+4,8^\circ$  до  $+9,6^\circ$ ), а также способностью давать цветную реакцию Шторх-Либермана при обработке уксусным ангидридом и серной кислотой. Если прокипятить в пробирке в течение 2 минут 6—8 капель олеина с 5 куб. см  $1/2$ -норм. спиртового едкого кали, затем разбавить 15 куб. см воды, то образующаяся незначительная муть позволяет еще через этот слой жидкости читать жирный печатный шрифт; в случае же фальсификации минеральными маслами помутнение мыльного раствора бывает настолько сильно, что печатный текст прочесть невозможно.



*Нейтральный, необмыленный жир* качественно обнаруживают таким образом: 2 куб. см олеина растворяют при нагревании в 6 куб. см абсолютного спирта и приливают 1—2 куб. см разбавленного аммиака; помутнение раствора указывает на присутствие необмыленного жира, если оно исчезает при кипячении с спиртовым раствором едкого кали. Исчезающая при такой обработке муть указывает на присутствие минерального масла.

Количественно нейтральный жир приблизительно определяется так же, как и в стеарине, по коэффициенту эфирности, хотя величина последнего обуславливается в сущности суммой нейтрального жира и лактонов. Более точное содержание необмыленного жира можно найти только, определив содержание глицерина (напр., по бихроматному способу, дающему погрешность около 0,1%). Умножив содержание глицерина на 10, получим содержание жира с погрешностью уже до 1%. Зная последнюю цифру и коэффициент эфирности, можно вычислить содержание лактонов.

*Присутствие льняной кислоты*, иногда содержащейся в олеине, обнаруживается уже по ненормально высокому иодному числу (иодное число льняной кислоты 181,4, олеиновой — 90). Если выделить из олеина твердые жирные кислоты по методу Варрентраппа, то в смеси жидких кислот льняную можно определить или по иодному числу, или окислением марганцовокалиевой солью в сильно щелочной среде по Гацура.

Иногда олеин фальсифицируется жидкими кислотами, выделяемыми из ворвани, обладающими очень неприятным запахом и содержащими значительное количество сильно ненасыщенных кислот, так что обнаружить такую фальсификацию нетрудно.

*Зола* в олеине, определяемая обычным путем, представляет собою обыкновенно окись железа и меди, которые обязаны своим присутствием той металлической аппаратуре, в которой обрабатывался жир. Иногда обнаруживается также небольшое содержание кальция.

*Серная кислота* остается иногда в олеине вследствие недостаточно тщательной промывки. Обнаруживается раствором хлористого бария в водной вытяжке.

### Исследование глицерина.

Глицерин получается почти исключительно, как побочный продукт стеаринового и мыловаренного производств. И в том и в другом случае получается глицериновая вода, содержащая 5—15% глицерина и в большей или меньшей степени загрязненная минеральными солями или органическими соединениями в зависимости от того, в результате какого метода работы эта вода получилась. После некоторой предва-

рительной обработки (нейтрализация, фильтрация и т. д.) глицериновая вода выпаривается до плотности 24—30° Вé, причем получается окрашенная в более или менее темный цвет сиропобразная жидкость, так называемый, „сырой глицерин“, который затем, будучи подвергнут химической очистке и обесцвечиванию костяным углем, дает „очищенный глицерин“. Для получения чистого глицерина его подвергают перегонке под разрежением. Для некоторых целей применяется высший сорт глицерина двойной дистилляции.

Во время последней европейской войны, потребовавшей больших количеств глицерина для производства взрывчатых веществ, в Германии возник новый способ (так называемый, „протоль“) получения глицерина брожением, основанный на том, что при процессе брожения сахара в щелочной среде, и еще лучше, с прибавкою сернистокислого натра, сильно возрастает образование уксусного альдегида и глицерина (до 30% от веса сахара) при соответственном уменьшении выхода спирта и углекислоты.

#### Сырой глицерин.

При исследовании сырого глицерина весьма важно и нелегко взять среднюю пробу из бочки. Прежде для этой цели пользовались стеклянной трубкой, которую погружали в бочку, затем, когда она наполнялась, плотно закрывали верхний конец ее пробкой или пальцем и вынимали. При этом, благодаря значительной густоте глицерина, не было уверенности в том, что проба взята по всей высоте слоя глицерина, а главное, ускользал образующийся на дне бочки отстой солей и т. под. Поэтому лучше употреблять специальный пробник, состоящий из двух латунных трубок, совершенно точно пришлифованных и вложенных одна в другую. Обе трубки снабжены продольными щелеобразными прорезами, внутренняя трубка, кроме того, на верхнем конце несет рукоятку, с помощью которой можно, поворачивая внутреннюю трубку, поставить ее в такое положение, что прорезы в обеих трубках совпадут, и через образовавшиеся щели глицерин будет набираться в предварительно погруженный в него до дна бочки пробник одновременно на всех уровнях. Повернув рукоятку на 180°, закрывают, таким образом, прорезы и вынимают наполненный пробник из бочки. В нижних основаниях трубок также сделаны щели для забора отстоя.

*Определение свободной едкой щелочи.* Отвешивают 20 г исследуемого глицерина в мерную колбу на 100 куб. см емкостью, разбавляют приблизительно 50 куб. см свежeproкипяченной дистиллированной воды, прибавляют избыток нейтрального раствора хлористого бария и 1 куб. см раствора фенолфталеина, дополняют водой до метки

и взбалтывают. После того, как осядет выпавший осадок, берут осторожно пипеткой 50 куб. см прозрачной жидкости и титруют нормальной кислотой. Содержание свободной едкой щелочи выражается в процентах  $Na_2O$ .

*Определение золы и всех щелочей.* Отвешивают 2—5 г глицерина в платиновую чашку и нагревают на горелке, дающей пламя невысокой температуры (не выше  $400^\circ$ ), чтобы избежать образования сернистых щелочей и возможности улетучивания их. Когда масса настолько обуглится, что не будет более содержать растворимых, окрашивающих воду органических веществ, ее выщелачивают горячей водой, фильтруют, фильтр промывают и сжигают вместе с остатком в платиновой чашке. Фильтрат и промывные воды в той-же чашке выпаривают на водяной бане и осторожно прокаливают, чтобы масса не сплавилась. После взвешивания остаток растворяют в воде и титруют для определения всех щелочей соляной кислотой на-холоду в присутствии метилоранжа или при кипячении, употребляя в качестве индикатора лакмус.

*Определение углекислой щелочи.* 10 г глицерина растворяют в 50 к. см дистиллированной воды, прибавляют 1-норм. кислоты в таком количестве, чтобы нейтрализовать всю щелочь, т.-е. берут столько кислоты, сколько ее пошло на титрование в предыдущем определении, и кипятят с обратно поставленным холодильником в течение 15—20 мин. Затем ополаскивают трубку холодильника свежeproкипяченной, т.-е. свободной от углекислоты, водой и оттитровывают избыток кислоты 1-норм. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Выражают в % содержание  $Na_2O$  и вычитают ранее найденное содержание свободной едкой щелочи. Разность соответствует содержанию углекислой щелочи, выраженной в виде  $Na_2O$ .

*Содержание щелочи, связанной с органическими кислотами,* находят, вычитая из общей суммы щелочей, выраженной в виде  $Na_2O$ , найденное содержание углекислой и едкой щелочи.

*Определение свободных кислот.* 10 г глицерина растворяют в 50 куб. см свежeproкипяченной, свободной от углекислоты воды и раствор титруют 1-норм. раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина. Кислотность выражают числом грамм  $Na_2O$ , нужных для нейтрализации 100 г глицерина.

*Определение органических примесей, нелетучих при  $160^\circ C$ .* Навеску в 10 г испытуемого глицерина вносят в мерную колбочку на 100 куб. см; разбавляют водой и прибавляют по расчету такое количество 1-норм. соляной кислоты или раствора соды, чтобы получился слабо-щелочной раствор (для устранения возможности потери органи-

ческих кислот), однако, щелочность не должна быть выше 0,2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , иначе возможно образование полиглицеринов. Затем колбочку доливают водой до метки, хорошо взбалтывают, берут из нее 10 куб. см жидкости пипеткой и переносят во взвешенную чашку Петри с плоским дном в 6 см диаметром и 12 мм глубиной. В случае исследования сырого глицерина с ненормально высоким содержанием органического остатка следует брать для выпаривания меньшую навеску, так чтобы вес остатка не превышал 30—40 мг.

Выпаривание глицерина производится сначала на водяной бане для удаления главной массы воды, затем в сушильном шкафу размером 30 × 30 × 30 см, на дно которого для равномерного распределения тепла кладут железную плитку в 2 см толщиной, а на половине высоты шкафа располагается полка, выложенная азбестовым картоном, на которую и помещают чашку с глицерином. Обогрев шкафа регулируется таким образом, чтобы при закрытых дверцах температура держалась как раз на 160°, тогда, приоткрывая дверцы, можно легко понизить температуру до 130—140°. Большая часть глицерина должна быть выпарена, именно, при этой последней температуре. Когда замечают, что выделяется уже очень мало паров, то чашку вынимают, дают ей охладиться, приливают 0,5 до 1,0 куб. см воды и, поворачивая чашку, по возможности растворяют остаток. Тогда вновь помещают чашку на водяную баню или на верхнюю поверхность сушильного шкафа для удаления воды, на что нужно часа 2—3, после чего чашку переносят в шкаф, температура которого должна держаться ровно на 160°, и оставляют здесь на 1 час. По прошествии этого времени чашку вынимают, охлаждают, остаток снова, как и раньше, обрабатывают водой, воду выпаривают и опять помещают чашку на 1 час в шкаф с температурой 160°. После этого чашку охлаждают в эксикаторе над серной кислотой и взвешивают. Обработку водой, выпаривание и высушивание повторяют до тех пор, пока не достигнут постоянной потери в 1—1,5 мг в час.

При исследовании глицерина, содержащего свободные кислоты, следует ввести поправку на прибавленную соду. 1 куб. см 1-нормальной щелочи соответствует увеличению в весе на 0,022 г. В случае исследования щелочного сырого глицерина вводится поправка на прибавленную кислоту. Вычитают увеличение веса, которое происходит вследствие превращения содержащихся в глицерине  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ранее определенных) в хлористый натрий. Исправленный таким образом вес остатка относят к 100 г и получают вес остатка при 160°. Если из этого числа вычесть содержание золы, то получим содержание органических, нелетучих при 160° веществ. Следует заметить, однако, что при сжигании щелочных солей органических кислот они

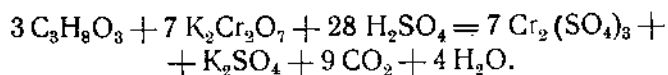
превращаются в углекислые соли, благодаря чему вводится группа  $CO_3$ , что дает небольшую погрешность.

*Определение содержания воды* основывается на том, что глицерин при продолжительном стоянии в вакууме над серной кислотой или фосфорным ангидридом теряет всю воду. Для этого определения предварительно берут 2—3 г чистого рыхлого азбеста, промытого соляной кислотой и водой и высушенного при  $100^\circ$ , помещают его в стаканчик для взвешивания с пришлифованной крышкой, емкостью в 15 куб. см, и сушат в вакуум-эксикаторе над серной кислотой при давлении в 1—2 мм ртутного столба до постоянного веса. Затем на азбест капают несколько капель исследуемого глицерина (около 1—1,5 г) так, чтобы он целиком впитался азбестом. Стаканчик снова взвешивают и ставят в эксикатор, где держат до постоянного веса, который при  $15^\circ$  достигается обыкновенно в 48 часов. Серную кислоту в эксикаторе следует чаще менять.

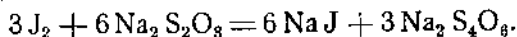
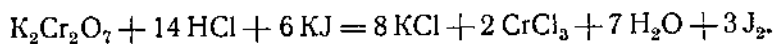
*Содержание глицерина.* Для определения глицерина предлагалось несколько методов. Опишем прежде всего два метода, именно, бихроматный метод Генэра, несколько видоизмененный Штейнфелем, наиболее распространенный в технике, и затем ацетиновый способ Бенедикта и Кантора, рекомендованный Международной Стандартной Комиссией в 1911 г., как наиболее точный, хотя он и несколько сложнее первого.

#### *Бихроматный способ.*

основан на окислении глицерина в кислом растворе хромпиком в углекислоту и воду по уравнению:



Для определения невступившего в реакцию хромпика прибавляют раствор иодистого калия и оттитровывают выделившийся иод  $1/10$ -норм. раствором гипосульфита:



Около 2 г сырого глицерина (глицериновой воды берут 10 г) отвешивают в мерную колбу на 200 куб. см, прибавкой соответствующего количества серной кислоты или щелочи доводят до слабощелочной реакции, несколько разбавляют водой, затем вносят в колбу свежее-приготовленную углесеребряную соль, которую получают, осаждая 140 куб. см  $1/2$  0/0-ного раствора сернокислого серебра 4,9 куб. см 1-норм. раствора соды. Дают осесть образовавшемуся осадку, промывают его дважды декантацией и не фильтруя вносят

влажным в колбу с раствором глицерина, дают постоять в течение 10 мин., по временам взбалтывая. Затем прибавляют в небольшом избытке раствор уксусносвинцовой соли (обыкновенно около 5 куб. см). Последний готовят таким образом: 10%-ный раствор чистого уксуснокислого свинца кипятят в течение 1 часа с избытком глета, причем доливают испаряющуюся воду и фильтруют еще горячим; выпадающий потом осадок не имеет значения, раствор хранят плотно закрытым, чтобы не попадала углекислота. Если исследуемый сырой глицерин содержит только незначительные количества хлористых солей, то достаточно прибавить  $\frac{1}{5}$  указанного количества углекислого серебра и 0,5 куб. см раствора уксуснокислого свинца. Содержимое колбы добавляют водой до метки 200 куб. см, взбалтывают и оставляют на некоторое время в покое. Когда образовавшийся осадок осядет, отфильтровывают часть прозрачной жидкости через воздушно-сухой фильтр в сухую колбу. Из фильтрата, который уже не должен больше давать осадка с уксуснокислым свинцом, берут пипеткой 20 куб. см, вливают в чистую эрленмейеровскую колбу (вымытую серной кислотой с хромпиком) емкостью на 250 куб. см. Приливают 12 капель разбавленной серной кислоты (31,1%-ной) для осаждения избытка свинца и затем точно 25 куб. см раствора Генэра, для приготовления которого берут 74,564 г чистой двуххромовокалиевой соли, 150 куб. см концентрированной серной кислоты и разбавляют водой до 1 литра. Стенки колбы ополаскивают 50 куб. см серной кислоты (31,1%-ной), накрывают отверстие колбы опрокинутым вверх дном стаканчиком и нагревают ее 2 часа в кипящей водяной бане. Охлажденную жидкость переводят без потерь в мерную колбу на 500 куб. см, доливают водою до метки и хорошо взбалтывают. Для определения неизрасходованного на окисление хромпика берут из мерной колбы пипеткой 50 куб. см жидкости, вливают в коническую колбу, прибавляют 2 г кристаллического иодистого калия и 25 куб. см 20%-ной соляной кислоты, затем разбавляют водою примерно до  $\frac{1}{2}$  литра и оттитровывают выделившийся иод титрованным  $\frac{1}{10}$ -норм. раствором гипосульфита, прибавляя под конец раствор крахмала. Конец титрования отмечается переходом темно-синей окраски в светло-зеленую.

1 куб. см  $\frac{1}{10}$ -норм. раств. гипосульфита соответствует 0,00065757 г глицерина. Для расчета нужно установить слепым опытом отношение раствора Генэра и раствора гипосульфита. Титр последнего устанавливается или по возогнанному иоду или по химически чистому, перекристаллизованному хромпику.

Указанные 25 куб. см раствора Генэра лучше всего отмеривать не пипеткой, на стенках которой всегда остаются капли раствора, а мерной колбочкой на 25 куб. см, которую после опоражнивания

еще несколько раз ополаскивают частью тех 50 куб. см разбавленной серной кислоты, которые вливаются после приливания раствора Генэра.

*Ацетиновый метод.*

дает наиболее точные результаты при исследовании сырого глицерина, но он применим лишь в тех случаях, когда содержание глицерина превышает 50%. Этот метод основан на ацелировании глицерина и определении количества щелочи, необходимого для обмыливания образующегося триацетина.

Для выполнения определения необходимы следующие реактивы:

a) Чистый уксусный ангидрид. При слепом опыте, для которого берут 7,5 куб. см ангидрида, на обмыливание примесей должно расходоваться не более 0,1 куб. см 1-норм. раствора щелочи. В том же опыте при кипячении в течение 1 часа с уксусонатровой солью ангидрид должен давать не более, как лишь весьма слабую окраску.

b) Чистая плавная уксусонатровая соль. Продажная соль еще раз переплавляется в платиновой, кварцевой или никкелевой чашке, причем необходимо избегать обугливания; затем соль быстро растирают в ступке и всыпают в банку с притертой пробкой, которую хранят в эксикаторе. Уксусонатровая соль должна быть безусловно безводна.

c) Раствор едкого натра, приблизительно 1-норм., свободный от углекислой щелочи, для нейтрализации. Чистый едкий натр растворяют в равном по весу количестве свежeproкипяченной воды, дают отстояться и раствор фильтруют через азбест или стеклянную вату. Совершенно прозрачный раствор разбавляют прокипяченной водой до нужной концентрации.

d) Титрованный 1-норм. раствор едкого натра готовится так же, как и предыдущий; затем тщательно устанавливается его титр. В случае, если после кипячения такого раствора замечается падение титра, то раствор не годен для употребления.

e) 1-норм. кислота.

f)  $\frac{1}{2}$ %-ный спиртовой нейтрализованный раствор фенолфталеина.

Дистиллированная вода, которой пользуются при этом определении глицерина, должна быть предварительно прокипячена.

Для анализа возможно быстро отвешивают 1,25 — 1,5 г сырого глицерина в узкогорлую круглодонную сухую колбочку емкостью в 120 куб. см, прибавляют туда 3 г безводной уксусонатровой соли, затем 7,5 куб. см уксусного ангидрида и кипятят в течение часа с обратно поставленным холодильником.

Лучше всего пользоваться колбочкой специально предназначенной для ацетилирования, т.-е. снабженной на шейке шлифом, к которому тщательно пригнана длинная конденсационная трубка. В крайнем случае трубка холодильника (диаметром не более 9 мм) вставляется в шейку колбы на каучуковой пробке, которую предварительно очищают, подвергая ее действию горячих паров уксусного ангидрида. Временами колбочку встряхивают, стараясь, чтобы соли не высыхали на ее стенках. После умеренного кипячения в течение 1 часа колбе дают несколько охладиться и, не разбирая прибора, вливают через трубку холодильника 50 куб. см теплой (около 80°), свободной от углекислоты воды. Некоторое охлаждение колбочки необходимо, чтобы избежать внезапного парообразования при приливании воды, вследствие которого колбочка могла бы лопнуть. Однако, удобнее не давать совершенно застыть содержимому колбы. После вливания воды колбочку подогревают, но не выше 80°, до тех пор, пока не произойдет полного растворения; обыкновенно в растворе только плавают темно-окрашенные хлопья некоторых органических примесей, содержащихся в сыром глицерине. Не разбирая прибора, дают ему окончательно охладиться и, когда он примет комнатную температуру, ополаскивают еще раз внутреннюю трубку холодильника дистиллированной водой, снимают холодильник, ополаскивают над колбой шлиф или каучуковую пробку и затем содержимое колбы фильтруют через фильтр, промытый предварительно кислотой, в колбу из Иенского стекла, емкостью около 1 литра. Круглодонную колбочку и фильтр тщательно промывают холодной прокипяченной дистиллированной водой, присоединяя промыв к фильтрату. Затем прибавляют к последнему 2 куб. см раствора фенолфталеина и осторожно нейтрализуют раствором едкого натра, под конец прибавляя последний каплями, до красновато-желтой окраски; нейтрализуют тщательно, часто взбалтывая, и ополаскивая стенки колбы дистиллированной водой, чтобы смыть пристающие к ним капли. После этого приливают из бюретки точно отмеренное количество 1-норм. раствора едкого натра (50 куб. см или несколько больше) и, соединив колбу с обратно-поставленным холодильником или конденсационной трубкой, поддерживают содержимое ее в состоянии слабого кипения в течение 15 мин. По прошествии этого времени колбу возможно быстро охлаждают под краном и оттитровывают избыток щелочи, не прибавляя уже больше индикатора, 1-норм. кислотой до достижения вновь прежней красновато-желтой окраски.

По количеству израсходованного едкого натра вычисляют содержание глицерина, вводя еще поправку, которую определяют описанным ниже слепым опытом. 1 куб. см 1-норм. раствора щелочи соответ-



стствует  $\frac{1}{3} \times 0,09206 = 0,03069$  г глицерина. В случае, если приходится работать не при той температуре, при которой был установлен титр щелочи, следует принять в расчет, что коэффициент расширения нормальных растворов составляет приблизительно 0,00033 на 1 куб. см и на 1°.

Так как уксусный ангидрид и уксуснонатровая соль могут содержать примеси, влияющие на результат определения, то необходимо поставить слепой опыт, для которого берут те-же количества этих реактивов, как и для анализа. Повторяют все те-же манипуляции в отсутствии глицерина. После нейтрализации уксусной кислоты, впрочем, прибавляют всего только 5 куб. см 1-норм. едкого натра, так как именно это количество соответствует тому избытку едкой щелочи, который по большей части остается после обмыливания триацетина. Количество щелочи, которое будет израсходовано при этом слепом опыте, и которое должно быть не более 0,1 куб. см, вычитается из найденного при выполнении анализа.

Найденное описанным методом содержание глицерина не всегда соответствует действительному, так как анализируемый глицерин может содержать посторонние вещества, способные ацетилироваться. Повятно, что в таком случае полученный результат будет выше истинного. Чтобы найти действительное содержание глицерина, нужно подвергнуть его выпариванию при 160°, как описано выше, затем подвергнуть ацетилированию полученный при этом остаток, для чего его растворяют в 1—2 куб. см воды, осторожно смывают в колбочку для ацетилирования в 120 куб. см емкостью; здесь снова выпаривают. Потом прибавляют уксуснонатровую соль и уксусный ангидрид и поступают точно так, как и при определении глицерина. Расход щелочи пересчитывают на глицерин и полученное число вычитают из ранее найденного видимого содержания глицерина.

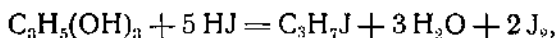
Если глицерин содержит летучие, способные ацетилироваться примеси, то, конечно, они при этом методе присоединяются к глицерину, впрочем, обыкновенно это дает незначительную погрешность.

Многочисленные опыты показывают, что при исследовании хороших сортов сырого глицерина сумма процентного содержания воды, остатка, полученного при 160°, и содержания глицерина, определенного по ацетиновому методу (с соответствующими поправками), обыкновенно бывает очень близка к 100°; погрешность лежит в пределах 0,5%. Бихроматный метод дает числа, которые превышают иногда до 1% результаты ацетинового метода, даже и без введения поправок.

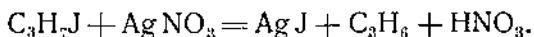
Еще более точные результаты дает следующий метод определения глицерина, который представляется довольно дорогим и отни-

мающим много времени, почему он и не применяется в технике, но очень часто употребляется при научных исследованиях.

*Метод Цейзель и Фанто* основан на том, что при действии на глицерин иодистоводородной кислоты получается иодистый изопропил по уравнению:



а иодистый изопропил реагирует с азотнокислым серебром с образованием иодистого серебра и пропилена:



Если этим методом определяют глицерин в жире, то обмыливают спиртовым раствором щелочи 20 г жира; после тщательного удаления спирта выпариванием разлагают мыло уксусной кислотой, а не соляной или серной, как это делается обычно, и отделяют жирные кислоты известным образом. Часть полученного таким образом глицеринового раствора, именно не более 5 куб. см (чтобы не слишком разбавлять иодистоводородную кислоту), отвешивают в колбочку *A* прибора, изображенного на *рис. 27*, вбрасывают туда же кусочек пемзы и вливают 15 куб. см водного раствора иодистоводородной кислоты уд. веса 1,9, т.е. приблизительно 68%-ного.

При определении глицерина в подмыльных щелоках берут около 20 куб. см, разбавляют тремя объемами воды, прибавляют раствор сернистого серебра в таком количестве, чтобы перевести все хлористые соединения в осадок, нагревают и взбалтывают, затем осаждают всю серную кислоту раствором уксуснокислого бария; фильтрат и промывные воды сгущают выпариванием до объема в 100 куб. см и берут отсюда 5 куб. см, что соответствует 1 куб. см исходного глицеринового раствора. Вообще всегда берут такое количество исследуемого вещества, чтобы образовалось в результате не более 0,4 г иодистого серебра.

Тотчас же по вливании иодистоводородной кислоты колбочку соединяют с остальными частями прибора, пускают ток углекислоты через боковую трубку *a* со скоростью 3 пузырьков в 1 сек. и погружают колбу *A* в глицериновую баню, которую нагревают до такой степени, чтобы содержимое колбы кипело не слишком энергично.

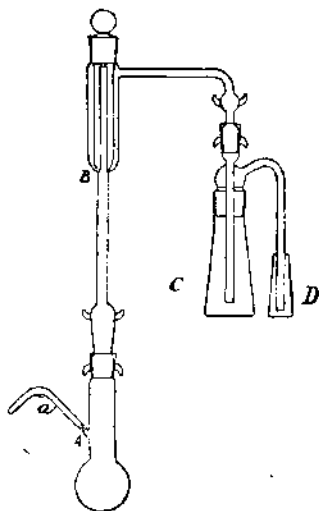


Рис. 27.

Выделяющиеся пары проходят через насадку *B*, в которую заранее наливают воду и вносят 0,5 г красного фосфора, предварительно промытого сероуглеродом, эфиром, спиртом и водой; здесь задерживается иод и иодистый водород. А иодистый изопропил направляется в коническую колбочку *C*, содержащую 45 куб. см спиртового раствора азотнокислого серебра, для приготовления которого 40 г сплавленного азотнокислого серебра растворяют в 100 куб. см воды, добавляют абсолютным спиртом до объема 1 литра и по прошествии 24 часов фильтруют. В колбе *C* в результате взаимодействия азотно-серебряной соли и иодистого изопропила выпадает белый кристаллический осадок, представляющий собою соединение иодистого и азотно-кислого серебра. Для большей уверенности в том, что весь иодистый изопропил прореагировал, ставят еще вторую маленькую колбочку *D*, содержащую 5 куб. см серебряного раствора.

Продолжительность перегонки 2—4 часа. Конец реакции отмечается тем, что раствор азотнокислого серебра перестает мутнеть и делается прозрачным, а выделившийся осадок оседает на дно. Тогда содержимое колбочки *C*, а в случае надобности и *D*, переводят в стакан, разбавляют 450 куб. см воды, прибавляют 10—15 капель разбавленной азотной кислоты, тогда двойное серебряное соединение распадается с выделением иодистого серебра, которое после нагревания жидкости собирается в крупные комья и по охлаждении отфильтровывается и взвешивается обычным путем.

Умножая вес иодистого серебра на 0,3922, получаем содержание глицерина во взятой навеске.

Вильштеттер и Мадиनावейтга несколько видоизменили описанный метод с целью устранения некоторых присущих ему недостатков. Эта модификация метода описана в журнале „*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*“ за 1912 г., том 45, стр. 2825.

#### *Метод перегонки.*

Для того, чтобы устранить погрешности, которые вызываются при описанных выше методах присутствием в глицериновых растворах посторонних органических веществ, можно подвергнуть исследуемый глицерин перегонке. По Кельнеру с этой целью поступают таким образом: в парафиновую баню помещают U-образную стеклянную трубку, одно колено которой заполнено медными стружками, а другое азбестом. Отвешенным количеством испытуемого сырого глицерина пропитывают этот азбест. Парафиновая баня нагревается до 200°. То колено трубки, которое заполнено медью, соединяется короткой стеклянной трубкой с круглодонной колбой, в которой кипятят воду, и таким образом ведут перегонку с парами воды.

Другое колено U-образной трубки соединяется с холодильником и приемной круглодонной колбой, в свою очередь соединенной с вакуум-насосом. В погоне, объем или вес которого измеряют, содержание глицерина определяется или по уд. весу (см. нижеприведенную таблицу) или одним из химических методов.

Описанный простой прибор для перегонки дает, однако, не вполне точные результаты, так как простой Либиховский холодильник действует недостаточно энергично. Поэтому предлагались приборы с более сложными конденсационными устройствами.

*Экстракционный метод Жукова и Шестакова*, описанный выше в главе „Определение глицерина в жирах“, применяется иногда также и для анализа глицериновой воды или сырого глицерина.

#### Очищенный глицерин.

Производство очищенного глицерина, т.е. освобожденного от некоторых посторонних примесей путем обработки теми или другими химикалиями и затем обесцвеченного или осветленного, в последнее время значительно утрачивает свое прежнее значение, уступая место дистилляции глицерина, как более совершенному методу работы.

Исследование очищенного глицерина в сущности не отличается от описанного уже исследования сырого глицерина; методы определения золы, воды, органических и минеральных примесей и содержания глицерина те же. Нужно только еще указать, что иногда очищенный глицерин фальсифицируется сахаром или глюкозой (картофельной патокой).

Для качественного обнаружения примеси сахаристых веществ 5 капель глицерина разбавляют 5 куб. см воды, прибавляют 1 каплю крепкой азотной кислоты и 0,03 — 0,04 г молибденовокислого аммония и нагревают до кипения. В присутствии сахара проба окрашивается в интенсивный синий цвет.

Глицерин, содержащий глюкозу, при нагревании с раствором Фелинга выделяет красный осадок, прежде чем жидкость достигнет точки кипения. Чистый глицерин дает незначительный желтый или красный осадок только через 24 — 48 часов после того, как его прокипятят с Фелинговой жидкостью.

Если имеется в распоряжении поляризационный аппарат, то лучше всего воспользоваться им для обнаружения сахаристых веществ, причем окрашенный глицерин предварительно осветляют раствором уксуснокислого свинца, которого берут 10% от объема глицерина. Чистый глицерин не вращает плоскость поляризации. Если же при испытании пробы обнаруживается вращение вправо, то прибавляют 10% по объему концентрированной соляной кислоты и нагревают

в течение 10 мин. до 70—75°, охлаждают и снова наблюдают в поляриметр. Если жидкость остается попрежнему правовращающей, то глицерин фальсифицирован глюкозой; если же теперь обнаруживается левое вращение, то имеет место примесь тростникового сахара.

Для приблизительного количественного определения содержания сахара можно воспользоваться следующим методом, основанным на нерастворимости сахара в смеси спирта и эфира: глицерин, выпаренный до густоты сиропа, смешивают с 3—4 объемами спирта и 4—5 объемами эфира и оставляют в покое на 24 часа. Если присутствует тростниковый сахар, то он выделяется в виде кристаллов, которые можно отфильтровать от глицеринового раствора, промыть смесью спирта и эфира и взвесить. Впрочем глицериновый раствор еще может содержать незначительные следы сахара, для извлечения которых еще раз повторяют обработку спиртом и эфиром.

Конечно, наиболее точным и удобным методом определения сахара является поляриметрический.

Для определения содержания тростникового сахара 25 куб. см исследуемого глицерина разбавляют 25 куб. см воды, прибавляют 5 куб. см концентрированной соляной кислоты, нагревают в колбочке, в которую на пробке вставлен термометр, точно 15 минут до температуры 40—50°, быстро охлаждают, погружая в холодную воду, вливают в трубку в 200 куб. см длины и поляризуют. Если обозначим через  $D$  величину вращения, увеличенную на  $\frac{1}{10}$  часть (чтобы компенсировать прибавку соляной кислоты), через  $s$ —уд. вес смеси равных объемов исследуемого глицерина и воды, через  $t$ —температуру, при которой наблюдалась поляризация, а через  $x$ —искомое содержание тростникового сахара в процентах, то:

$$x = \frac{12,719 [D + 0,025 D (15 - t)]}{s}$$

Если глицерин окрашен, то перед нагреванием с соляной кислотой к нему прибавляют немного порошкообразного костяного угля, а после инверсии фильтруют.

Для определения глюкозы 25 куб. см глицерина разбавляют таким же объемом воды, кипятят одну минуту в колбе, прикрытой часовым стеклом, и по охлаждении поляризуют. Содержание глюкозы  $y$  вычисляют таким образом:

$$y = \frac{11,254 D}{s}$$

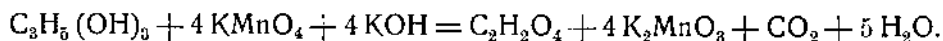
При исследовании окрашенного глицерина его предварительно осветляют уксуснокислым свинцом.

### Дистиллированный глицерин.

Наиболее чистые из продажных сортов глицерина представляют собою перегнанный или даже дважды перегнанный глицерин (глицерин двойной дистилляции). Обыкновенно уд. вес такого глицерина находится в пределах 1,23—1,26, а содержание воды от 2 до 12%. Дистиллированный глицерин бывает или бесцветен, или слегка окрашен в желтоватый цвет. От сырого или очищенного глицерина он отличается незначительным содержанием золы, а от первого особенно резко отличается тем, что не дает осадка с раствором уксуснокислого свинца. Теоретически, перегнанный глицерин совсем не должен содержать минеральных примесей и потому при сжигании не должен оставлять золы, но при заводском производстве это недостижимо. Даже лучшие марки „химически-чистого“ глицерина содержат от 0,024 до 0,597% нелетучих органических примесей и от 0,003 до 0,209% золы. Границы допустимого содержания примесей в глицерине для медицинских целей устанавливаются в отдельных странах фармакопеей.

Исследование дистиллированного глицерина заключается в определении содержания чистого глицерина, примесей органических и минеральных, как неизбежно попадающих при производстве, так и намеренно добавленных с целью фальсификации. Из физических методов при исследовании глицерина применяются: определение удельного веса, коэффициента преломления и, реже, плотности пара и вязкости.

Содержание чистого глицерина в продажных сортах дистиллированного глицерина чаще всего определяют по уд. весу, но в случаях, когда требуется большая точность, то прибегают и к химическим методам. Кроме выше описанных бихроматного и ацетинового методов, для этой цели можно воспользоваться также *перманганатным способом Бенедикта и Жигмонди*, основанном на окислении глицерина марганцовокалиевой солью в щелочной среде в щавелевую и угольную кислоты:



Для определения берут навеску 0,2—0,3 г исследуемого глицерина, разбавляют водой, прибавляют 10 г едкого кали и затем приливают при комнатной температуре 5%-ного раствора марганцовокалиевой соли, пока первоначально появляющаяся зеленая окраска жидкости не перейдет в синюю или черноватую. После получасового стояния; для разложения избыточного перманганата приливают перекись водорода небольшими порциями, избегая большого избытка, до тех пор, пока прозрачный раствор над осадком не сделается совершенно бесцветным. Тогда все переводят в литровую мерную колбу, доливают водой до метки, отфильтровывают 500 куб. см, кипятят

Таблица физических констант чистых водных растворов глицерина.

Содержание глицерина в %	Уд. вес при 15° Ц. Вода при 15°=1	Коэффци. светопре-ломления n <sub>D</sub> при 15°	Вязкость в градах Энглера при 24° Ц	Содержание глицерина в %	Уд. вес при 15° Ц. Вода при 15°=1	Коэффци. светопре-ломления n <sub>D</sub> при 15°	Содержание глицерина в %	Уд. вес при 15° Ц. Вода при 15°=1	Коэффци. светопре-ломления n <sub>D</sub> при 15°
100	1,2653	1,4742	105,00	66	1,1738	1,4235	33	1,0831	1,3757
99	1,2628	1,4728	77,00	65	1,1710	1,4220	32	1,0804	1,3743
98	1,2602	1,4712	64,75	64	1,1682	1,4205	31	1,0777	1,3729
97	1,2577	1,4698	53,75	63	1,1654	1,4190	30	1,0750	1,3715
96	1,2552	1,4684	45,00	62	1,1626	1,4175	29	1,0724	1,3701
95	1,2526	1,4670	38,00	61	1,1598	1,4160	28	1,0698	1,3687
94	1,2501	1,4655	32,35	60	1,1570	1,4144	27	1,0672	1,3674
93	1,2476	1,4640	27,65	59	1,1542	1,4129	26	1,0646	1,3660
92	1,2451	1,4625	23,50	58	1,1514	1,4114	25	1,0620	1,3647
91	1,2425	1,4610	20,00	57	1,1486	1,4099	24	1,0594	1,3633
90	1,2400	1,4595	17,00	56	1,1458	1,4084	23	1,0568	1,3620
89	1,2373	1,4580	14,70	55	1,1430	1,4069	22	1,0542	1,3607
88	1,2346	1,4565	12,85	54	1,1402	1,4054	21	1,0516	1,3594
87	1,2319	1,4550	11,30	53	1,1374	1,4039	20	1,0490	1,3581
86	1,2292	1,4535	10,00	52	1,1346	1,4024	19	1,0466	1,3568
85	1,2265	1,4520	8,90	51	1,1318	1,4010	18	1,0441	1,3555
84	1,2238	1,4505	7,90	50	1,1290	1,3996	17	1,0417	1,3542
83	1,2211	1,4490	7,20	49	1,1263	1,3981	16	1,0392	1,3529
82	1,2184	1,4475	6,50	48	1,1236	1,3966	15	1,0368	1,3516
81	1,2157	1,4460	5,90	47	1,1209	1,3952	14	1,0343	1,3503
80	1,2130	1,4444	5,40	46	1,1182	1,3938	13	1,0319	1,3490
79	1,2102	1,4429	5,00	45	1,1155	1,3924	12	1,0294	1,3477
78	1,2074	1,4414	4,62	44	1,1128	1,3910	11	1,0270	1,3464
77	1,2046	1,4399	4,28	43	1,1101	1,3896	10	1,0245	1,3452
76	1,2018	1,4384	3,95	42	1,1074	1,3882	9	1,0221	1,3439
75	1,1990	1,4369	3,65	41	1,1047	1,3868	8	2,0196	1,3426
74	1,1962	1,4354	3,40	40	1,1020	1,3854	7	1,0172	1,3414
73	1,1934	1,4339	3,15	39	1,0993	1,3840	6	1,0147	1,3402
72	1,1906	1,4324	2,95	38	1,0966	1,3827	5	1,0123	1,3390
71	1,1878	1,4309	2,75	37	1,0939	1,3813	4	1,0098	1,3378
70	1,1850	1,4295	2,61	36	1,0912	1,3799	3	1,0074	1,3366
69	1,1822	1,4280	—	35	1,0885	1,3785	2	1,0049	1,3354
68	1,1794	1,4265	—	34	1,0858	1,3771	1	1,0024	1,3342
67	1,1766	1,4250	—	—	—	—	—	—	—

в течение  $\frac{1}{2}$  часа для разрушения перекиси водорода, охлаждают до  $60^\circ$  и, прибавив серной кислоты, титруют содержащуюся в растворе щавелевую кислоту  $\frac{1}{10}$ -нормальным раствором марганцовокалиевой соли; 2 молекулы последней соответствуют 5 молек. глицерина, или 1 куб. см  $\frac{1}{10}$ -норм. раствора перманганата соответствует 0,0045 г щавелевой кислоты или 0,0046 г глицерина.

Определения уд. веса, коэффициента светопреломления и вязкости производятся обычными, выше описанными методами.

Для приблизительного определения содержания глицерина по уд. весу Сметам предложил следующую формулу:

$$x = \frac{(g - 1,000) - A \times 8,8}{2,66},$$

где  $x$  — искомое содержание чистого глицерина,  $g$  — уд. вес при  $60^\circ$  Фарангейта и  $A$  — содержание золы. При слишком высоком содержании золы эта формула неприменима. Сметам получал путем такого вычисления цифры, хорошо совпадающие с результатами определения по бихроматному методу.

Штипель рекомендует брать содержание глицерина по удельному весу, пользуясь таблицей приведенной на 222 стр., а затем из найденной величины вычесть содержание золы, помноженное на 3,3.

Для того, чтобы можно было уд. вес глицеринового раствора, определенный при какой-нибудь температуре, пересчитать на вес при нормальной ( $15^\circ$  Ц) температуре, приводим следующую таблицу Герляха.

Расширение водных растворов глицерина.  
Объем при  $0^\circ = 10.000$ .

Содержание глицерина в %	Объем при $0^\circ$ Ц	Объем при $10^\circ$ Ц	Объем при $20^\circ$ Ц	Объем при $30^\circ$ Ц
0	10 000	10 001,3	10 016,0	10 041,5
10	10 000	10 010	10 030	10 059
20	10 000	10 020	10 045	10 078
30	10 000	10 025	10 058	10 097
40	10 000	10 030	10 067	10 111
50	10 000	10 034	10 076	10 124
60	10 000	10 038	10 084	10 133
70	10 000	10 042	10 091	10 143
80	10 000	10 043	10 092	10 144
90	10 000	10 045	10 095	10 148
100	10 000	10 045	10 100	10 150



Поправки для промежуточных температур и крепостей находят путем интерполяции.

Таблица поправок для коэффициента светопреломления по Грину.

Уд. вес при 15° Ц	Поправка на 1° изменения температуры
1,00000	0,00008
1,11463	0,00021
1,16270	0,00022
1,19296	0,00023
1,24049	0,00025
1,25350	1,00032

#### Исследование глицерина, идущего на производство динамита.

В тех случаях, когда исследуемый глицерин предназначен для производства динамита, для его оценки нередко прибегают к пробной нитрации. С этой целью 20 г глицерина спускают по каплям из бюретки в стакан в 12 см высоты и 8 см диаметром, в который предварительно наливают 150 г нитрационной смеси, составляемой из 1 вес. части дымящей азотной кислоты уд. веса 1,5 и 2 весов. частей концентрированной серной кислоты уд. веса 1,85. Температура, по возможности, не должна быть выше 20° и, во всяком случае, не должна достигать 30°. По окончании нитрации реакционную смесь переводят в сухую градуированную делительную воронку и наблюдают, насколько быстро происходит разделение первоначальной мутной эмульсии на верхний прозрачный слой нитроглицерина и нижний кислотный слой, заканчивается ли это разделение в течение 10 минут и, кроме того, остается ли поверхность раздела этих двух слоев совершенно чистой или нет. Если замечается образование промежуточного мутного или хлопьевидного слоя, то глицерин не пригоден для производства нитроглицерина. Нижний кислотный слой спускают, а нитроглицерин промывают водой в 30—40°, затем 20%-ным раствором соды и дают отстояться в течение 1/2 часа. Объем верхнего слоя, умноженный на уд. вес (при 15° = 1,6009), дает выход нитроглицерина, который должен составлять не менее 207—210%. Теоретический выход в 246,7% не может быть достигнут на практике вследствие растворимости три-

нитроглицерина в нитрующей смеси кислот, а также и вследствие частичного образования моно- и ди-нитросоединений.

Полученный нитроглицерин следует разрушить, для чего лучше всего вынести его во двор и в стороне от зданий вылить его из воронки тонкой струей на слой насыпанных на землю древесных опилок. Затем поджигают опилки с помощью спички, и тогда вся масса постепенно сгорает без всякой опасности. Таким же образом поступают и с кислотным слоем.

#### Анализ мыла.

Мыло по химическому составу представляет натронную или калийную соль жирных или смоляных кислот. В зависимости от материала, из которого приготовлены мыла, они делятся на твердые или натронные и мягкие или калийные, жирные, где материалом служит жир животного или растительного происхождения, и, наконец, смоляные мыла, приготовленные из канифоли. Нередко в мыле можно встретить также нафтеновые кислоты.

В наибольших количествах в обыденной жизни и в промышленности расходуются натронные мыла, которые по способу их приготовления разделяются на ядровые, клеевые и наливные или наполненные мыла.

Ядровое мыло готовится варкой жира с раствором едкой щелочи и последующей отсолкой мыла поваренною солью. При отсолке удаляется избыток щелочи, нечистоты, содержащиеся в жире, и глицерин; следовательно, отсолка оказывает очищающее действие на мыло. Вместе с тем, после отсолки мыло содержит уже меньше воды, и если обмыливание велось едким кали, то вследствие обменного разложения образуется жиронатровая соль, а в соляной раствор переходит хлористый калий.

Клеевым мылом называется мыло, приготовленное без отсолки, кипячением жира со щелочью, и следовательно, такое мыло удерживает как весь глицерин, содержащийся в жире, так и избыток щелочи, если он имелся, и примеси, содержащиеся в жире.

Наливным или наполненным мылом называется клеевое мыло, к которому прибавлены какие-нибудь посторонние вещества, например: силикат, сода, крахмал, пемза, мел и т. п., имеющие целью увеличение веса мыла.

Реальная ценность мыла зависит прежде всего от количества содержащейся в нем жирнощелочной соли, и потому при исследовании мыла наибольшее значение имеет определение количества жирных кислот и щелочи, а также их взаимного количественного отношения.

Свойства мыла, кроме того, сильно изменяются в зависимости от того, взят ли для приготовления его тот или другой жир, та или

другая щелочь; это и обуславливает часто необходимость качественного исследования природы жира.

Анализ мыла, не содержащего посторонних наполняющих веществ, сводится к определению воды, щелочи свободной и связанной, едкой и углекислой, жирных кислот, нейтрального необмыленного жира, а также и глицерина, если мыло не ядровое, а клеевое.

*Отбор пробы.* Для анализа обыкновенно берут кусок мыла, из которого вырезают навески для отдельных определений в виде цилиндриков при помощи сверла, служащего для пробуривания пробок. Вырезают такие цилиндрики из середины куска, так как с краев мыло всегда несколько подсыхает при хранении, т.-е. теряет воду. Но более сухие концы таких цилиндриков не обрезают, раз желательно иметь среднюю пробу в момент анализа. Необходимо быстро делать навески для исследования, а весь пробный кусок хранить в банке с хорошо притертой пробкой во избежание потери воды. Проба мягкого мыла берется после тщательного перемешивания шпателем.

*Определение воды.* Наиболее распространенный прием заключается в том, что в небольшую стеклянную чашку, предварительно взвешенную вместе со стеклянной палочкой, быстро отвешивают около 5 г нарезанного в виде тонких стружек мыла; сушат не менее 1 часа в шкафу при температуре 60—70°, а затем поднимают температуру до 100—105° и продолжают высушивание до постоянного веса, по временам растирая и раздавливая палочкой образующиеся комья. Не следует сразу нагревать мыло до 100°, так как оно при этом может расплавиться и покрыться с поверхности плотной пленкой, не пропускающей воду и препятствующей полному высушиванию. Убыль в весе дает содержание воды; конечно, при этом вместе с водой удаляются и другие летучие при 105° вещества, если таковые содержатся в анализируемом мыле.

Другой, более удобный прием определения воды в мыле состоит в том, что определенную навеску мыла, например 5 г, растворяют в взвешенном стаканчике в 25 куб. см винного спирта, прибавляют 15—20 г сухого, прокаленного, крупнозернистого песка и этот мыльный раствор сперва выпаривают на водяной бане, а затем высушивают в сушильном шкафу при 110° до постоянного веса.

Для быстрого определения воды 2—4 г мыла вбрасывают в тигель или фарфоровую чашечку, содержащую 12—20 г олеиновой кислоты, взвешивают и затем нагревают осторожно (лучше на песчаной бане, не выше 120°) до получения прозрачного раствора мыла. После охлаждения взвешивают, разность в весе дает содержание воды. Этот метод дает достаточно точные результаты, обычно ошибка не превы-

шает 0,5%; но если мыло содержит наполняющие вещества, которые могут реагировать с олеиновой кислотой, в особенности углекислые щелочи, то может получиться значительная ошибка, почему в таких случаях и не следует пользоваться этим методом.

Наиболее удобным, сравнительно быстрым и дающим действительно только содержание воды даже и в присутствии других летучих веществ, является метод, предложенный Маркуссоном и описанный выше (см. определение воды в жире). Исследуемого мыла берут 20—50 г в зависимости от его влажности. Для устранения сильного вспенивания, которое могло бы помешать определению, в колбу прибавляют значительное количество сухой поваренной соли или олеиновой кислоты или оливкового масла.

В случае, если анализируют прозрачное туалетное мыло, содержащее спирт, то последний отгоняется при этом вместе с водой. Тогда определяют удельный вес воды, по которому при помощи таблицы Траллеса находят содержание в ней спирта, а вычтя последнее, получают действительное содержание воды.

В тех случаях, когда исследуемое мыло содержит большое количество свободной едкой щелочи, глицерина или летучих веществ, нередко предпочитают не производить непосредственного определения воды, а вычисляют ее по разности после определения всех остальных составных частей мыла.

*Определение общего содержания жирных кислот.* Обыкновенно жирные кислоты определяют таким образом: в стакан или фарфоровую чашку отвешивают 5—10 г исследуемого мыла, растворяют его в кипящей дистиллированной воде и разлагают, прибавив 10—20 куб. см разбавленной (10%-ной) соляной кислоты. После этого оставляют на водяной бане в течение 1—2 часов, чтобы жирные кислоты собрались в виде прозрачного слоя. Тем временем взвешивают небольшую стеклянную чашку вместе с положенным в нее кусочком—около 5 г—воска, стеарина или парафина. Затем последний осторожно переносят в стакан с жирными кислотами, через несколько минут он расплавляется, тогда гасят горелку под баней и дают медленно остыть. Через 3—4 часа застывший слой жирных кислот осторожно приподнимают стеклянной палочкой, сливают воду, наливают еще горячей воды, чтобы расплавить и промыть кислоты, снова дают им застыть, после чего переносят их в виде твердой лепешки на лист фильтровальной бумаги, чтобы удалить большую часть воды; собирают тонким, гибким ножом или шпателем частицы кислот, приставшие к стенкам стакана, их также подсушивают на бумаге и все вместе помещают во взвешенную уже ранее стеклянную чашку и ставят ее в сушильный шкаф, нагретый до 100—105°, где и держат до полного исчезновения пузырьков

воды и до постоянного веса <sup>1)</sup>. Если из этого веса вычесть определенный ранее вес чашки и воска (или стеарина, парафина и т. д.), то и получим вес жирных кислот.

Если анализируемое мыло наполнено силикатом, то при описанном ходе работы последний разлагается под действием соляной кислоты, и выделяющаяся кремнекислота отчасти попадает в слой жирных кислот, что может дать значительную ошибку. В таком случае навеску мыла предварительно растворяют в кипящем 96%-ном спирте, этот раствор фильтруют с помощью нагреваемой воронки Плантамура, фильтр промывают несколько раз кипящим спиртом, а фильтрат вместе с промывной жидкостью принимают в фарфоровую чашку, выпаривают до-суха на водяной бане, остаток растворяют в горячей воде, а потом уже поступают по вышеописанному, т.е. разлагают мыльный раствор соляной кислотой и т. д. Если фильтр был предварительно взвешен, а мыло высушено, то одновременно определим и содержание наполняющих веществ (см. ниже). Также и в случае содержания значительного количества нерастворимых наполняющих веществ, напр., крахмала, глины и т. п. следует определять содержание жирных кислот в спиртовом растворе мыла, потому что упомянутые вещества склонны задерживать жирные кислоты.

Описанный метод дает нам в сущности только содержание нерастворимых в воде жирных кислот. Однако, для приготовления мыла нередко употребляются жиры с значительным содержанием растворимых в воде кислот, как, например, кокосовое или ядро-пальмовое масло. При обычных технических анализах этому обстоятельству не придают значения, но в тех случаях, когда нужно знать точное содержание в мыле всех жирных кислот, необходимо внести соответствующую поправку, определив также и содержание растворимых жирных кислот, что выполняют следующим образом.

Кислую воду, которая остается при описанном выше методе работы, после отделения жирных кислот, точно нейтрализуют 1-норм. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина, выпаривают до-суха, остаток высушивают при 105° и извлекают четырьмя порциями кипящего абсолютного спирта, беря последнего каждый раз около 30 куб. см. Эти спиртовые вытяжки мыла фильтруют с помощью обогреваемой воронки и выпаривают. Остаток прокаливают, чтобы выжечь жирную кислоту. Полученную золу растворяют в воде и титруют <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-норм. серной кислотой в присутствии метилоранжа. Таким образом, находят количество  $Na_2O$ , которая была связана с растворимыми жирными

---

<sup>1)</sup> Для ускорения сушки полезно прибавить немного спирта.

кислотами, а отсюда вычисляют и содержание кислот, принимая их молекулярный вес в среднем равным 170. Можно, конечно, непосредственно взвешивать полученные мыла растворимых кислот.

По методу, предложенному Гольдшмидтом, около 5 г исследуемого мыла растворяют в воде, переводят раствор в делительную воронку, разлагают в присутствии метилоранжа 1-норм. серной кислотой и взбалтывают с 100 куб. см этилового эфира. Спустив нижний водный слой, его еще раз взбалтывают в другой воронке с 50 куб. см эфира, и соединенные эфирные вытяжки промывают несколько раз водой, пока последняя не даст нейтральной реакции. Если в мыле содержится много растворимых в воде жирных кислот, т.-е. если мыло было сварено из кокосового или ядро-пальмового масла, то рекомендуется промывать эфирную вытяжку не водой, а 10%-ным раствором поваренной соли. Затем эфирный раствор жирных кислот в той же воронке сушат, прибавив туда 10 г обезвоженной сернонатровой соли. По прошествии 1 часа фильтруют во взвешенную чашку через маленький фильтр и промывают последний сухим эфиром. После отгонки большей части эфира остаток последнего удаляют при 50—60°, лучше всего в вакуум-эксикаторе Гербера, и взвешивают. Этот метод дает хорошие результаты, хотя несколько обременителен и требует значительного расхода эфира. При точных исследованиях следует вводить поправку на содержание растворимых в воде кислот, определяя их, как описано выше.

Можно несколько упростить работу по последнему методу, если эфирный раствор жирных кислот, не подвергая его высушиванию, после отгонки примерно половины эфира смешать с 50 куб. см нейтрального 99%-ного спирта и титровать в присутствии фенолфталеина  $1/2$ -норм. спиртовым раствором едкого кали. Если перевести мыльный раствор в чашку, взвешенную вместе со стеклянной палочкой, выпарить на водяной бане спирт, затем высушить, по временам размешивая, в шкафу при 100° и взвесить, то по полученному весу калийного мыла, который обозначим через  $K$ , и по числу  $l$  куб. см  $1/2$ -норм. едкого кали, пошедшего на нейтрализацию кислот, можно определить общее содержание жирных кислот, которое будет равно  $K - 0,01905 \cdot l$ .

Для заводского контроля, когда состав жирных кислот в мыле различных варок остается один и тот же, можно в отдельной порции кислот определить однажды их эквивалент титрованием спиртовым раствором едкого кали и затем, титруя эфирно-спиртовые растворы кислот различных проб мыла, простым пересчетом получать содержание в испытуемых пробах жирных кислот.

В тех случаях, когда представляется необходимым быстро определить общее содержание жирных кислот в мыле, хотя бы и не пре-

тендуя на большую точность, можно рекомендовать метод и прибор Рерига (рис. 28).

Навеска мыла в 1—2 г вбрасывается в колбочку прибора Рерига, здесь-же растворяется в 50 куб. см воды при подогревании на водяной бане и разлагается избытком серной кислоты. Прибор оставляют погруженным в горячую воду до тех пор, пока жирные кислоты не всплывут на поверхность жидкости в виде прозрачного слоя. Тогда дают охладиться до комнатной температуры и вливают 25 куб. см смеси из равных частей этилового эфира и нефтяного эфира, кипящего около 35°.

Эта смесь отличается очень незначительной растворимостью по отношению к воде, что дает возможность получить очень сухой раствор жирных кислот. После энергичного взбалтывания, причем жирные кислоты растворяются в эфирной смеси, в прибор доливают воды до метки 100°, прибавляют еще 25 куб. см эфирной смеси, закрывают плотно пробкой и опять сильно встряхивают. Пузырек воздуха, обыкновенно находящийся в боковой трубке, ведущей к крану, удаляют, наклоняя прибор. Эфир теперь должен занимать всю цилиндрическую часть прибора от метки 100 до 50, т.-е. объем в 50 куб. см. После некоторого отстаивания и полного разделения слоев спускают через кран во взвешенную стеклянную чашечку некоторый определенный объем эфирного раствора, напр., 25 куб. см, выпаривают эфир на водяной бане и сушат в течение 10 минут на верхней стенке сушильного шкафа, нагретого до 100°. Жирные кислоты из сала можно сушить и непосредственно в шкафу, а кислоты из кокосового или ядро-пальмового масла

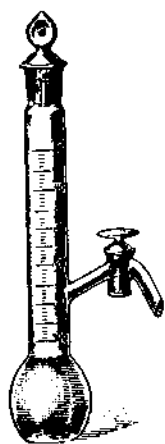


Рис. 28.

сушат при температуре не выше 50° в течение 1/2 часа.

*Исследование жирных кислот*, выделенных из мыла, обыкновенно ограничивается определением содержания в них нейтрального, необмыленного жира, посторонних необмыливаемых жироподобных веществ, смоляных кислот (т.-е. канифоли) и нафтеновых кислот. Более детальное исследование жирных кислот с целью определения, из какого жира сварено данное мыло, не всегда может дать положительные результаты, так как мыло чаще готовится не из одного какого-нибудь жира, а из смеси жиров. В случае отсутствия канифоли и нафтеновых кислот, некоторые указания на природу жира может дать определение температуры плавления и застывания жирных кислот, коэффициента их обмыливания и иодного числа. Для установления, животного или растительного происхождения жира, взятого для варки мыла, следует выделить высшие спирты (холестерин или фитостерин) и испытать

их с помощью дигитониновой пробы или переводя в ацетаты, как описано выше.

Для количественного определения в жирных кислотах *нейтрального жира и необмыливаемых веществ* поступают таким образом: жирные кислоты, выделенные из мыла, при их количественном определении тем или другим из описанных методов, переводят, нейтрализуя спиртовым  $\frac{1}{2}$ -норм. раствором едкого кали, в калийные мыла, спиртовый раствор последних разбавляют водой с таким расчетом, чтобы получить в растворе спирт крепостью приблизительно в 50%. Помещают этот раствор в делительную воронку, вливают туда 25 куб. см нефтяного эфира (кипящего в пределах 30 — 50°), сильно встряхивают воронку, дают отстояться и отделяют спиртовый раствор от эфирного. Затем спиртовый раствор опять вливают в воронку и снова обрабатывают 25 куб. см нефтяного эфира, повторяя эту операцию до тех пор, пока последняя эфирная вытяжка по испарении капли ее на бумаге не будет более оставлять жирного пятна. Эфирные вытяжки сливают вместе в другую делительную воронку, где взбалтывают трижды, каждый раз с 15 куб. см 50%-ного спирта, в который прибавляют ничтожное количество едкого кали для связывания следов свободных жирных кислот, отщепившихся вследствие гидролиза мыла. Из промытого эфирного раствора отгоняют эфир и остаток выпаривают во взвешенной чашке на водяной бане; по большей части при этом обнаруживается присутствие небольших капель воды, в таком случае остаток размешивают с несколькими куб. см абсолютного спирта, нагревают на бане до исчезновения спиртового запаха, сушат в шкафу при 100° до постоянного веса и получают таким образом вес суммы нейтрального жира и необмыливаемых жироподобных веществ, растворимых в нефтяном эфире. Если полученный в чашке остаток прокипятить с избытком  $\frac{1}{2}$ -норм. спиртового едкого кали, то нейтральный жир будет обмылен. Повторяя всю описанную операцию извлечения нефтяным эфиром, можем найти содержание необмыливаемых веществ, а по разности найдем и содержание нейтрального жира в исследуемом мыле.

*Ланолин*, который иногда содержится в небольшом количестве в туалетных мылах, затрудняет извлечение необмыливаемых нефтяным эфиром, так как вызывает образование стойкой эмульсии. В таком случае следует удалить спирт выпариванием, калийное мыло растворить в воде и затем к теплomu (около 70°) раствору прилить при энергичном перемешивании раствор хлористого кальция. Выпавшие известковые мыла отцеживают и, не подвергая промывке, сушат вместе с фильтром при 60°, лучше всего в вакууме, а затем экстрагируют ацетоном. В остатке, представляющем собою смесь ланолина



и прочих необмыливаемых веществ, определяют содержание ланолина по гидроксильному числу.

*Канифоль* определяется качественно цветной реакцией Моравского, а количественно по методу Твитчеля (см. выше).

*Нафтеновые кислоты* иногда заметны в мыле уже по характерному свойственному им запаху. Тютюников <sup>1)</sup> выработал метод как для качественного, так и для количественного определения нафтенowych кислот, основанный на том факте, что, при окислении жирных, смоляных и нафтенowych кислот щелочным раствором марганцово-калиевой соли по Гацура (см. главу „Определение отд. ненасыщенных жирн. кисл.“), только нафтеновые и насыщенные жирные кислоты остаются неизменными, смоляные же и ненасыщенные жирные кислоты при этом дают либо оксикислоты, либо кислоты с небольшим числом углеродных атомов.

Качественное определение нафтенowych кислот производится так: около 3 г кислот, выделенных из исследуемого мыла, обрабатывают 4 куб. см водного раствора едкого кали уд. веса 1,27 (около 30%), по растворении разбавляют водою до 200 куб. см и при непрерывном помешивании медленно приливают при комнатной температуре 200 куб. см 1½%-ного раствора марганцово-калиевой соли. Жидкость окрашивается сначала в темно-зеленый цвет, который затем, благодаря выделению перекиси марганца, переходит в черный. Через полчаса отфильтровывают немного раствора в пробирку, осаждают раствором медного купороса и, прилив бензина, энергично взбалтывают. В случае присутствия даже небольших количеств нафтенowych кислот, бензин окрашивается в характерный зеленый цвет растворяющимися в нем медными солями нафтенowych кислот. Иногда эта окраска затемняется распределенным в бензине гидратом окиси меди, имеющим также зеленоватый цвет, в таком случае бензиновый раствор отфильтровывают.

Для количественного определения нафтенowych кислот берут около 5 г кислот, выделенных из мыла и освобожденных от необмыливаемых веществ и необмыленного жира, растворяют в 6—7 куб. см 30%-ного водного раствора едкого кали, разбавляют водою до 350 куб. см и окисляют по предыдущему, приливая 350—400 куб. см 1½%-ного раствора марганцовокалиевой соли. После окисления раствор подкисляют большим избытком разбавленной серной кислоты, причем выделяющиеся кислоты всплывают наверх, увлекая с собою перекись марганца, от которой их отделяют, растворяя в эфире и отфильтровывая. Затем эфир отгоняют, а кислоты переводят сначала в калиевые

<sup>1)</sup> „Нефтяное и сланцевое хозяйство“. 1924 г., 657 стр.

мыла, нейтрализуя раствором едкого кали, а потом в медные мыла, осаждая раствором медного купороса. Медные мыла, отделив их от воды и высушив, экстрагируют низкокипящим бензином в экстракторе Сокслэта до тех пор, пока бензин не будет стекать совершенно бесцветным. Из полученного раствора удаляют бензин выпариванием, остаток разлагают соляной кислотой и взвешивают выделившиеся нафтеновые кислоты. Результаты, получаемые по этому методу, дают ошибки в пределах 1%, что для технических целей допустимо.

*Определение общего содержания щелочей.* Щелочь может содержаться в мыле в виде солей органических кислот, т.е. жирных, смоляных или нафтеновых мыл, в виде свободной едкой щелочи и, наконец, в виде обладающих слабой щелочной реакцией солей слабых минеральных кислот, каковы угольная кислота, кремнекислота и борная кислота.

Для определения общей щелочности растворяют в воде 5—10 г мыла и раствор титруют  $\frac{1}{2}$ -норм. соляной кислотой в присутствии метилоранжа. По количеству израсходованной кислоты не трудно вычислить содержание связанной ею щелочи. В твердых мылах пересчет ведут на окись натрия, причем 1 куб. см  $\frac{1}{2}$ -норм. кислоты соответствует 0,0155 г  $Na_2O$ ; при исследовании мягкого калийного мыла считают, что 1 куб. см кислоты отвечает 0,0235 г  $K_2O$ .

*Определение свободной едкой щелочи.* Более или менее значительное содержание свободной едкой щелочи не желательно в мыле, употребляемом для стирки белья, не допускается свободная щелочь в туалетных мылах. Для некоторых технических целей также совершенно непригодно щелочное мыло, например, для мойки шерсти, выварки шелка.

Качественное определение свободной едкой щелочи лучше всего выполняется таким образом. Небольшой кусочек мыла растворяют при нагревании в 60%-ном спирте, который предварительно тщательно нейтрализуют до слабо-розовой окраски  $\frac{1}{10}$ -норм. щелочью в присутствии нескольких капель раствора фенолфталеина. К горячему мыльному раствору приливают раствор хлористого бария, также строго нейтрального. Выпавший осадок, представляющий собою смесь бариевых мыл и углекислого бария, фильтруют через слоеный фильтр. Ярко-красная окраска фильтрата указывает на присутствие свободной едкой щелочи.

Для количественного определения 5 г мыла растворяют в конической колбочке в 100 куб. см 60%-ного спирта, причем колбу закрывают пробкой, через которую проходит длинная стеклянная трубка, играющая роль обратно поставленного холодильника, и нагревают на кипящей водяной бане до полного растворения мыла (могут

остаться нерастворенными только наполняющие вещества). К горячему раствору приливают 10%-ный нейтральный раствор хлористого бария, пока не будет больше выпадать осадок, прибавляют фенолфталин и, не фильтруя, титруют осторожно при постоянном взбалтывании  $\frac{1}{10}$ -норм. раствором соляной кислоты.

*Углекислая щелочь* обыкновенно определяется в выделенных из мыла (см. ниже) нерастворимых в спирте наполняющих веществах. Если последние не содержат солей кремневой и борной кислот, то их обрабатывают водой и раствор титруют  $\frac{1}{10}$ -норм. соляной кислотой в присутствии метилоранжа.

Можно также для определения углекислой щелочи при отсутствии силиката и борнокислых солей поступить таким образом: 5 г мыла кипятят в колбочке, закрытой пробкой с конденсационной трубкой, с 50 куб. см 60%-ного спирта, затем быстро охлаждают до 5° и даже до 0°; если при этом раствор желатинируется, то прибавляют еще 50 куб. см спирта и титруют  $\frac{1}{10}$ -норм. соляной кислотой в присутствии фенолфталеина до исчезновения красной окраски. При этом нейтрализуется свободная едкая щелочь, а углекислая щелочь переводится в двууглекислую. Из числа куб. см израсходованной соляной кислоты вычитают то число куб. см, которое при предыдущем определении (см. выше) пошло на нейтрализацию свободной едкой щелочи, а затем вычисляют содержание углекислой щелочи, принимая во внимание, что 1 молекула соляной кислоты (35) соответствует 1 молекуле углекислой щелочи (106 для соды и 138 для поташа), т.-е. 1 куб. см  $\frac{1}{10}$ -норм. соляной кислоты соответствует 0,0106 г  $Na_2CO_3$  или 0,0138 г  $K_2CO_3$ .

В случае, если в мыле содержатся также соли кремневой или борной кислоты, то для определения углекислой щелочи приходится прибегать к прямому определению углекислоты, с каковой целью мыло разлагают кипячением с серной кислотой, а выделяющуюся углекислоту, освобожденную от паров воды пропуском через хлор-кальциевую трубку, поглощают затем в кали-аппарате раствором едкого кали и определяют по привесу кали-аппарата.

*Содержание щелочи, связанной с жирными кислотами* (также и с смоляными и нафтеновыми), определяется титрованием спиртового раствора навески кислот, выделенных из мыла  $\frac{1}{2}$ -норм. спиртовым раствором едкого кали. Чтобы избежать возможной ошибки вследствие образования ангидридов или лактонов, лучше навеску кислот обработать при кипячении избытком едкой щелочи, а последний затем оттитровать соляной кислотой, как это делается при определении коэффициента обмыливания жира. Зная содержание жирных кислот в мыле (или сумму жирных, смоляных и нафтеновых) и полу-

ченное таким образом число нейтрализации кислот, не трудно вычислить процентное содержание  $Na_2O$  или  $K_2O$ , связанных с жирными кислотами.

Число нейтрализации, показывающее, сколько миллиграммов едкого кали связывается 1 г кислот, выделенных из мыла, может служить для приблизительного суждения о составе кислот. Обычно это число для мыла, сваренного из жира и без примеси кокосового или ядропальмового масла, составляет около 200, для жирных кислот из кокосового и ядропальмового мыла число нейтрализации достигает 250—260. В присутствии необмыливаемых масел, нейтрального жира и канифоли число нейтрализации падает более или менее значительно ниже 195.

*Содержание калия.* Иногда мыло содержит одновременно и натриевую и калиевую щелочь, в таком случае может представить интерес отдельное определение последней. Для этого навеску мыла разлагают соляной кислотой, отцеживают выделившиеся жирные кислоты и в фильтрате определяют калий в виде хлороплатината.

Давидсон предлагает определять калий в виде хлорнокислой соли  $KClO_4$ ; с этой целью кислую воду, получающуюся при разложении соляной кислотой навески мыла в 5 г, отфильтровывают от жирных кислот, нагревают до кипения и осаждают 2 куб. см кипящего 10%-ного раствора хлористого бария; осадок отфильтровывают, к фильтрату, собранному в фарфоровую чашку, приливают 25 куб. см хлорной кислоты уд. веса 1,12, выпаривают на водяной бане до удаления соляной кислоты и появления паров хлорной кислоты, охлаждают и остаток растирают палочкой с 20 куб. см 96%-ного спирта. Затем спирт сливают через высушенный при  $105^\circ$  и взвешенный фильтр или через тигель Гуча, осадок хлорного калия промывают дважды 96%-ным спиртом, содержащим 0,1—0,2% хлорной кислоты, переносят на фильтр, ополаскивают спиртом, сушат при  $70—80^\circ$  и взвешивают.

*Определение наполняющих веществ.* Для определения общего содержания наполняющих веществ 5 г нарезанного в тонкую стружку мыла помещают в эрленмейеровскую колбочку и сушат в шкафу, сначала при  $50—60^\circ$ , затем при  $105—110^\circ$ , потом кипятят с 100 куб. см абсолютного спирта, закрыв колбу пробкой с конденсационной трубкой, до полного растворения мыла. Оставшиеся нерастворенными наполняющие вещества отфильтровывают, сливая раствор через высушенный при  $105^\circ$  и взвешенный в стаканчике с притертой пробкой фильтр, который помещают в обогреваемую горячей водой воронку. Остаток промывают на фильтре горячим абсолютным спиртом, сушат при  $105^\circ$  в том же стаканчике и взвешивают.

В этом нерастворимом в спирту остатке могут содержаться:

1. Растворимые в воде соли, чаще всего углекислая щелочь, поваренная соль силикат, бура.

2. Нерастворимые в воде наполняющие вещества, каковы: мел, глина, тальк.

3. Органические вещества, напр., крахмал, картофельная мука, декстрин, клей и т. д.

*Определение силиката.* Для качественного определения силиката растворяют пробу мыла в горячей воде, раствор фильтруют через слоеный фильтр, ставят на водяную баню и разлагают соляной кислотой. Когда жирные кислоты соберутся на поверхности, прибавляют немного парафина и по расплавлению его дают охладиться, затем протыкают кружок застывших кислот в двух местах стеклянной палочкой и сливают кислый водный раствор. По большей части кремнекислота бывает видна в этой жидкости в форме характерных хлопьев. Если этого не замечают, то раствор выпаривают до-суха и остаток обрабатывают горячей водой; кремнекислота получается в виде нерастворимого остатка.

Для количественного определения силиката водный раствор определенной навески мыла, профильтрованный в случае присутствия нерастворимых наполняющих веществ, разлагают соляной кислотой, переводят в делительную воронку, где взбалтывают с эфиром для извлечения жирных кислот, и по разделении слоев спускают водную жидкость в чашку. После выпаривания этой кислой воды на водяной бане до-суха, остаток смачивают крепкой соляной кислотой и снова выпаривают. Сухой остаток обрабатывают горячей водой, отфильтровывают нерастворимую кремнекислоту, промывают горячей водой, прокаливают во взвешенном тигле, и, когда фильтр совершенно сгорит, взвешивают. Вес кремнекислоты пересчитывают на силикат, принимая что 1 г  $SiO_2$  соответствует 1,257 г  $Na_2Si_4O_9$  или 3,921 г жидкого силиката плотностью в 38° Вё.

*Определение поваренной соли.* Кислую воду, получающуюся по отделении жирных кислот из мыла, разлагаемого разбавленной азотной кислотой, испытывают на присутствие соляной кислоты с помощью раствора азотнокислого серебра. В случае, если эта качественная проба дала положительный результат, то для количественного определения разлагают азотной кислотой определенную навеску мыла, отделяют жирные кислоты, а кислую воду нейтрализуют раствором едкого натра с помощью лакмусовой бумажки и, прибавив в качестве индикатора разбавленного раствора хромовокислого калия, титруют  $1/10$ -норм. раствором азотнокислого серебра до тех пор, пока весь раствор не окрасится в слабый красновато-коричневый

цвет, характерный для хромовокислого серебра. Содержание поваренной соли вычисляют, принимая во внимание, что 1 куб. см  $\frac{1}{10}$ -норм. раствора азотнокислого серебра соответствует 0,00585 г хлористого натрия.

*Определение буры.* Для качественного определения буры берут золу, полученную сжиганием около 5 г мыла, растворяют ее в разбавленной соляной кислоте; этим раствором смачивают полоску куркумовой бумаги и высушивают ее при 105°. В случае присутствия буры или борной кислоты, бумажка окрашивается в красно-бурый цвет, который при действии аммиака переходит в темно-синий.

Количественное определение борной кислоты очень сложно, поэтому, обыкновенно, буру определяют по разности, вычитая из общего содержания наполняющих веществ все остальные.

*Определение нерастворимых в воде минеральных наполняющих веществ.* 5 г мыла сжигают в фарфоровом тигле, золу обрабатывают горячей водой, раствор отфильтровывают, а остающийся нерастворимый остаток промывают, вносят вместе с фильтром в тигель, прокалывают и взвешивают.

*Содержание органических наполняющих веществ* определяют, как разность между весом полученного осадка всех наполняющих веществ и весом золы, остающейся после сжигания этого осадка вместе с фильтром в предварительно взвешенном платиновом тигле.

*Определение крахмала.* Качественно присутствие крахмала обнаруживается по синей окраске, которую приобретает нерастворимый в спирте остаток наполняющих веществ, если его смочить раствором иода в спирте или в растворе иодистого калия.

Для количественного определения крахмала 5—10 г мыла нагревают на водяной бане в конической колбе с обратно поставленным холодильником с 60—80 куб. см  $\frac{1}{2}$ -норм. спиртового раствора едкого кали. Когда жирнокислая соль растворится, то горячий раствор фильтруют, промывают 3—4 раза порциями кипящего спирта по 50 куб. см до тех пор, пока стекающий спирт не будет больше давать щелочной реакции. Тогда фильтр вместе с содержащимся на нем осадком вбрасывают в ту же колбу, приливают 60 куб. см 6%-ного водного раствора едкого кали и при частом взбалтывании нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 минут. Затем охлаждают, прибавляют несколько капель раствора фенолфталеина, слабо подкисляют уксусной кислотой, переводят в мерную колбочку и доливают водой до метки 100 куб. см. Хорошо перемешанную жидкость 2—3 раза фильтруют через вату, чтобы получить лишь слабо опалесцирующий фильтрат, из которого берут пипеткой 25 или

50 куб. см (смотря по содержанию крахмала), прибавляют 2—3 капли уксусной кислоты и затем при перемешивании 30 или 60 куб. см 96%-ного спирта. После продолжительного стояния выделившийся крахмал оседает и отфильтровывается через высушенный и взвешенный фильтр, его промывают на фильтре 50%-ным спиртом до тех пор, пока стекающий спирт не будет испаряться без остатка, тогда промывают еще небольшим количеством абсолютного спирта, затем эфиром и сушат при 100—105° до постоянного веса. Если мыло было наполнено и крахмалом и силикатом, то некоторое количество кремнекислоты может попасть в осадок крахмала; чтобы исправить получающуюся вследствие этого погрешность, фильтр вместе с осадком крахмала сжигают и вес золы вычитают из найденного ранее веса крахмала.

Чтобы определить, какое количество картофельной муки было прибавлено к мылу, вес крахмала нужно увеличить на 25%, так как среднее содержание крахмала в картофельной муке составляет 80%.

*Декстрин* определяют в приготовленной на холоду водной вытяжке нерастворимого в спирту остатка. Этот водный раствор вливают во взвешенный вместе со стеклянной палочкой стакан, куда затем приливают спирт при энергичном перемешивании. Тогда декстрин вновь выпадает из раствора и садится на стенки стакана. Жидкость сливают, промывают стакан спиртом, сушат при 100° и взвешивают. Выпадающие вместе с декстрином минеральные соли определяют, вновь растворяя декстрин в воде, выпаривая раствор в небольшой платиновой чашке, прокаливая остаток и взвешивая остающуюся золу. Вес золы вычитают из найденного ранее веса декстрина.

*Клей* обнаруживают при охлаждении приготовленной при нагревании водной вытяжки нерастворимых в спирту веществ, которая застывает в случае присутствия клея, или осаждением горячего водного раствора таннином.

*Сахар*, который иногда содержится в прозрачных туалетных мылах, определяется в кислой воде после выделения жирных кислот. Водный раствор нейтрализуют, сгущают до 75 куб. см, затем этот раствор инвентурируют соляной кислотой и определяют инвертный сахар с помощью раствора Фелинга.

Можно также определять сахар и поляриметрическим путем. С этой целью 10 г мыла растворяют в 150 куб. см воды, нагретой до 80°, и по каплям приливают при помешивании небольшой избыток насыщенного раствора сернокислого магния. Затем фильтруют, магниевые мыла промывают горячей водой. Фильтрат, всегда слабо

щелочной, нейтрализуют разбавленной азотной кислотой, выпаривают до 40 куб. см, подкисляют несколькими каплями азотной кислоты, осветляют, как всегда, уксуснокислым свинцом, фильтруют и полиризируют.

*Определение глицерина.* Клеевыми мылами, как известно, называются мыла, приготовленные без отсолки и, следовательно, содержащие как весь глицерин, бывший в жире, так и все примеси, содержащиеся в щелочи.

Так как чистое клеевое мыло, приготовленное из нейтрального жира, по составу не отличается от ядрового ничем иным, как только содержанием глицерина и значительно большим содержанием воды, то ход исследования клеевых мыл тот же, что и ядровых мыл, с тою разницею, что, кроме определения воды, жирных кислот, нейтрального жира, общей щелочности, свободных едкой и углекислой щелочи, определяется еще содержание глицерина.

Для определения глицерина навеску мыла около 5 г растворяют в спирте, отфильтровывают наполняющие вещества, к фильтрату прибавляют равный объем воды, кипятят до полного удаления спирта, выделяют жирные кислоты разбавленной серной кислотой, охлаждают и отделяют кислоты. В растворе, содержащем глицерин, последний определяют одним из методов, описанных в главе „Анализ глицерина“.

*Определение органических веществ, отгоняющихся с водяным паром.* С парами воды перегоняются следующие вещества: этиловый спирт, встречающийся в прозрачных туалетных мылах и в жидких медицинских; прибавляемые для медицинских и дезинфекционных целей карболовая кислота, крезол, резорцин, нафтол, формалин, эфирные масла, употребляемые для придания приятного запаха туалетным мылам; углеводороды, которые иногда вводят в мыло для повышения моющей способности.

В последнее время (с 1917 г.) в Германии начали вводить в мыло продукты гидрогенизации фенола, и о-крезола, так называемые, гексалин  $C_6H_{11}OH$  и метилгексалин  $C_7H_{13}OH$ , а также получающиеся гидрогенизацией нафталина, — тетрагидронафталин,  $C_{10}H_{12}$ , сокращенно называемый „тетралин“, и декагидронафталин  $C_{10}H_{18}$  или „декалин“. Эти синтетические вещества прибавляются к мылу в качестве суррогатов в замен жира, являются хорошими растворителями жиров, почему и обладают моющей способностью. Они также перегоняются с водяным паром.

Для отгонки летучих веществ 30—40 г мыла растворяют в 150 куб. см воды, прибавляют для разложения мыла избыток разбавленной (1 : 3) серной кислоты, вбрасывают в колбу несколько



кусочков пемзы для устранения толчков и соединяют ее с одной стороны с парообразователем, а с другой—с холодильником и приемником для дистиллята, в качестве которого лучше всего пользоваться колбой с длинной шейкой, снабженной делениями для отсчета объема перегоняющихся нерастворимых в воде веществ, к которым относятся бензин, бензол, тетралин, декалин и гексалины. Определив их объем, их отделяют и идентифицируют на основании их химических и физических свойств.

В водной части перегона определяется *спирт* качественно, так называемой, иодоформенной пробой: вливают в пробирку часть дистиллята, вбрасывают туда небольшой кристаллик иода, взбалтывают, приливают водного раствора едкого кали до исчезновения появившейся в начале желтой окраски иода и слегка подогревают. В присутствии спирта образуется иодоформ, который отличается по характерному свойственному ему запаху. Количественно спирт определяют по удельному весу водного дистиллята, если раствор не содержит других летучих растворимых в воде веществ, например, фенолов. В случае присутствия последних, необходимо их предварительно связать, обработав раствор избытком едкого натра, а затем его еще раз перегнать и в отгоне определить спирт по удельному весу.

*Ароматические эфирные масла* выделяются из мыла таким образом: 20 г мыла растворяют в смеси 150 куб. см воды и 20 г 90%-ного спирта, раствор слегка подкисляют до появления слабой опалесценции, пересыщают его поваренной солью, прибавляют 1,5 г танина и перегоняют с водяным паром. Отгон снова пересыщают солью и взбалтывают с 50 куб. см риголена (легкий нефтяной эфир, температура кипения 20—25°); по разделении слоев риголена выпаривают и остаток, представляющий собою летучие эфирные масла, взвешивают. Конечно, такой метод определения возможен только в случае отсутствия в мыле других летучих растворимых в нефтяном эфире веществ, каковы бензин, бензол, тетралин, декалин, гексалин и т. д.

Нелетучие с парами воды ароматические вещества остаются в перегонной колбе, их можно извлечь эфиром или другими растворителями, предварительно осадив мыла известковым молоком.

Вследствие малого содержания ароматических веществ в мыле их можно идентифицировать только по запаху.

*Определение фенолов.* 100 г мыла растворяют в теплой воде и нейтрализуют 10%-ным раствором едкого натра. Затем взбалтывают раствор с эфиром, который извлекает углеводороды, если таковые присутствуют. Щелочную жидкость обрабатывают насыщенным

раствором поваренной соли, отсаливающиеся мыла отфильтровывают и промывают соляным раствором; фильтрат выпаривают до небольшого объема, смывают в мерный цилиндр и прибавляют такой избыток твердой поваренной соли, чтобы часть ее оставалась нерастворившейся на дне цилиндра. Затем подкисляют серной кислотой и отсчитывают объем выделившихся фенолов. Если мыло содержит неотсаливающиеся оксикислоты, то их определяют, как выше описано, пользуясь их нерастворимостью в нефтяном, эфире и вычитают из найденного содержания фенолов.

*Формалин* можно обнаружить, если водный раствор мыла осадить хлористым барием, фильтрат подкислить фосфорной кислотой, затем отогнать часть фильтрата и отгон испытать фуксиносернистой кислотой. Появление красной окраски указывает на присутствие муравьиного альдегида. Для контроля к отгону прибавляют избыток аммиака и выпаривают; остающийся гексаметилентетрамин нетрудно идентифицировать, хотя-бы пользуясь тем, что он дает трудно растворимую в спирте хлористоводородную соль, плавящуюся при 188 — 189°.

*Определение сапонины.* Некоторые из встречающихся в продаже моющих средств, фигурирующих под различными названиями (напр., шампунь), содержат сапонин. Под именем сапонины, или, лучше сказать, „сапонинов“, известен целый ряд глюкозидов состава  $C_nH_{2n-8}O_{10}$ , причем  $n$  находится между 17 и 24. Сапонины характеризуются способностью давать в водном растворе обильную пену и обладают моющей способностью. Они добываются из различных частей некоторых растений, напр., из, так называемого, мыльного корня (корень растения *Saponaria officinalis*), из коры растения *Quil-laiia saponaria* (панамская корка), из плодов конского каштана. С этой целью растительный материал, измельченный и обезжиренный бензином, экстрагируют разбавленным спиртом и осаждают эфиром.

Растворами сапонины можно мыть шерстяные и шелковые ткани, очень чувствительные к щелочам, или ткани, окрашенные красками, нестойкими по отношению к мылу.

Для качественного определения сапонинов было предложено несколько реакций.

Реактив Миллона, т. е. раствор азотнокислой окиси ртути в азотной кислоте, дает с большинством сапонинов интенсивную красную окраску, которая, вероятно, вызывается некоторыми постоянными примесями сапонинов (производные салициловой кислоты или белковые вещества).

При растирании сапонины с концентрированной серной кислотой на часовом стекле наблюдается красное окрашивание.

Если к спиртовому раствору сапонины прибавить 1 каплю 1%-ного спиртового раствора фурфурола и затем этот раствор влить осторожно по стенке в пробирку, в которой находится небольшой объем концентрированной серной кислоты, то на границе жидкостей замечается цветное кольцо,—голубое, фиолетовое, зеленое и др.

#### Анализ мыльного порошка.

Продажные мыльные порошки по большей части представляют собою соду с примесью небольшого количества мыла и более или менее значительного количества посторонних наполняющих веществ, например, силиката (растворимого стекла). Для придания этого рода смесям белящей способности к ним нередко прибавляют вещества, способные выделять активный кислород, напр., соли надборной и надугольной кислот, реже надсерноокислые соли и перекись натрия. При анализе мыльного порошка прежде всего нужно определить активный кислород. Для качественного определения пробу порошка взбалтывают с водой, разбавленной серной кислотой и хлороформом, затем, после расслаивания, берут часть водной, имеющей кислую реакцию, жидкости в пробирку, наливают поверх нее свободного от перекисей эфира (необходимо сделать слепой, проверочный опыт), прибавляют несколько капель разбавленного раствора двуххромовокислого калия и взбалтывают. В присутствии веществ, отщепляющих кислород, эфир окрашивается в синий цвет образующейся надхромовой кислотой.

Надсерноокислые соли, не дающие описанной реакции, можно обнаружить, если 2 г мыльного порошка растворить в разбавленной соляной кислоте, профильтровать кислую жидкость и прибавить к ней иодцинк-крахмального раствора, причем в присутствии надсерноокислых солей появляется синяя окраска.

Для количественного определения 0,2 г анализируемого порошка растворяют в воде и взбалтывают в делительной воронке с 10 куб. см 20%-ной серной кислоты и 5 куб. см четыреххлористого углерода; затем спускают нижний слой, а водный раствор промывают еще раз четыреххлористым углеродом, переливают в эрленмейеровскую колбочку, прибавляют 2 г иодистого калия, закрывают пробкой, дают постоять минут 30 и оттитровывают выделившийся иод  $\frac{1}{10}$ -норм. раствором гипосульфита, 1 куб. см которого соответствует 0,0008 г активного кислорода = 7,704 миллиграмм  $NaBO_3 \cdot 4H_2O$  = 3,9 мг  $Na_2O_2$  = 11,92 мг  $N_2S_2O_8$ .

В остальном ход исследования мыльного порошка тот-же, что и при анализе мыла, т. е. пробу сушат при  $105^\circ$  для определения содержания воды, затем растворяют в воде, разлагают отмеренным

объемом  $\frac{1}{2}$ -норм. соляной кислоты и извлекают эфиром жирные кислоты, которые и взвешивают, а кислую воду оттитровывают  $\frac{1}{2}$ -норм. раствором едкого натра для определения всех щелочей. Щелочь, связанную с жирными кислотами, определяют растворяя последние в спирте и оттитровывая. Силикат определяется обычным путем. Если из общего содержания щелочи вычесть связанную с жирными кислотами и с кремнекислотой, то получим количество щелочи, находящейся в порошке в виде соды. Можно, конечно, непосредственно определить весовым путем углекислоту, выделяющуюся при обработке порошка серной кислотой, и таким образом найти содержание соды. В случае содержания надугольнатровой соли необходимо внести соответствующую поправку.

### Анализ канифольного клея.

Для проклейки бумаги употребляется, так называемый, канифольный клей, который представляет в сущности натровое мыло смоляных (канифольных) кислот с примесью более или менее значительного количества свободной, необмыленной канифоли, растворяющейся в канифольном мыле. Получают канифольное мыло варкой канифоли с водным раствором углекислой соды. Для анализа отбирают среднюю пробу мыла, которое предварительно подогревают, чтобы оно сделалось жидким, и перемешивают.

Затем отвешивают 2 — 3 г, растворяют в стакане в 20 куб. см горячей воды, раствор переводят в делительную воронку в 300 куб. см емкостью и там смешивают с 50 куб. см  $\frac{1}{10}$ -норм. серной кислоты. Выделившуюся канифоль извлекают, взбалтывая с эфиром, нижний водный слой переводят без потерь во вторую несколько большего размера воронку, эфирный раствор канифоли дважды промывают водой и промывные воды вливают в ту-же вторую воронку. К содержимому второй воронки прибавляют свежего эфира, взбалтывают, и водную жидкость и промывные воды сливают в одну колбу.

Водный раствор титруют обратно  $\frac{1}{10}$ -норм. раствором щелочи в присутствии фенолфталеина, чтобы определить, сколько осталось серной кислоты из прибавленных 50 куб. см. Если для обратного титрования пошло  $n$  куб. см щелочи, то для нейтрализации содержащейся в мыле щелочи пошло  $50 - n$  куб. см кислоты. Отсюда можно вычислить количество щелочи, содержащейся в мыле, именно, если употребляемые титрованные растворы были точно  $\frac{1}{10}$ -норм., то содержание  $Na_2O = (50 - n) \cdot 0,0031$  г. Количество связанного с щелочью ангидрида абиетиновой кислоты =  $(50 - n) \cdot 0,0293$  г.

Для определения всей содержащейся в мыле канифоли следует выпарить эфирные растворы, полученные выше в обоих делительных

воронках и слитые вместе, а затем взвесить смолу, высушенную при 110°. Для ускорения определения можно воспользоваться объемным, приблизительным методом. С этой целью эфирный раствор канифоли титруют спиртовым  $\frac{1}{10}$ -норм. раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина, а для расчета принимают, что 1 куб. см  $\frac{1}{10}$ -норм. раствора щелочи, как установлено опытом, соответствует приблизительно 0,034 г канифоли, принимая во внимание как смоляные кислоты, так и необмыливаемые составные части. Если для титрования эфирного раствора канифоли пошло  $m$  куб. см щелочи, то общее содержание канифоли =  $m \cdot 0,0340$  г. Вычтя отсюда выше полученное содержание связанной кислоты, получим содержание свободной канифоли.

Таким образом, мы можем, отнеся полученные количества к взятой навеске, вычислить процентный состав мыла и сопоставить результаты анализа таким образом:

- $\frac{\%}{\%}$  щелочи в виде  $Na_2O$ ,
- $\frac{\%}{\%}$  смолы связанной (ангидрид),
- $\frac{\%}{\%}$  смолы свободной (свободные кислоты + необмыливаемые вещества).

Остаток, получающийся вычитанием из 100 перечисленных составных частей, указывает содержание в мыле воды и случайных посторонних примесей. Обыкновенно также представляется интересным вычислить содержание свободной канифоли в  $\%$  от общего содержания ее.

Мыла, приготовленные с большим количеством щелочи, могут на ряду с свободной смолой содержать и несвязанную щелочь. Для определения последней, содержащейся в виде углекислой соли, а в исключительных случаях и в виде двууглекислой, 10 г мыла растворяют в небольшом количестве воды, переносят в делительную воронку и туда при взбалтывании прибавляют поваренную соль до тех пор, пока часть ее будет оставаться на дне нерастворенной. Осторожно открывая кран, переводят раствор в другую делительную воронку, причем слой поваренной соли служит как бы фильтром. Оставшееся в первой воронке отсоленное мыло промывается один раз насыщенным раствором поваренной соли и промывная вода присоединяется к первому раствору. Раствор, содержащий всю несвязанную щелочь и часть нейтрального мыла, но совсем не содержащий свободной канифоли, смешивается с 80 куб. см  $\frac{1}{10}$ -норм. раствора кислоты, взбалтывается с эфиром, и эфирный и водный растворы обрабатываются вышеуказанным образом. Если для титрования эфира пошло  $n$  куб. см, а для титрования водного раствора  $m$  куб. см  $\frac{1}{10}$ -норм. раствора щелочи, то содержание свободной щелочи  $Na_2CO_3$  =  $80 - (m + n) \cdot 0,0053$  г.

Продажные сорта канифольного мыла нередко содержат также другие клеящие вещества, каковы животный клей (столярный, шубный), казеин, альбумин, крахмал, декстрин, гуммиарабик, вискоза. Чистое канифольное мыло растворяется в спирте уже на холоду, а все перечисленные примеси в спирте нерастворимы. Поэтому их не трудно отделить и взвесить. Затем в этой нерастворимой части определяют золу, сжигая определенную навеску. В виде золы получают отяжеляющие вещества — каолин, тяжелый шпат, если таковые были прибавлены к клею.

Исследование органической части начинают с качественного определения азота, для чего небольшое количество мыла прокаливают в пробирке приблизительно с десятикратным количеством металлического натрия, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают водный раствор, прибавляют к нему 2 капли насыщенного раствора железного купороса и 1 каплю хлорного железа, нагревают до кипения, охлаждают и подкисляют соляной кислотой до растворения образовавшихся гидратов окиси и закиси железа. В присутствии азота появляется синее окрашивание, а спустя некоторое время выпадает хлопьевидный осадок берлинской лазури. В случае, если эта проба даст положительный результат, что указывает на присутствие белковых веществ, т.е. столярного клея, альбумина или казеина, то определяют количественно азот по Кьельдалю и, умножив его содержание на 6,25, получают содержание белковых веществ. Для отделения животного клея осаждают его раствором таннина, отфильтровывают и в фильтрате определяют декстрин и гуммиарабик. Крахмал обнаруживается появлением синей окраски при смачивании раствором иода. Крахмал отделяется от декстрина и гуммиарабика обработкой холодной водой, в которой растворимы последние, а первый не растворяется. Обработывая водную вытяжку раствором уксуснокислого свинца, отделяют гуммиарабик, выпадающий в осадок, от остающегося в растворе декстрина, который, в свою очередь, обнаруживается по способности вращать плоскость поляризации вправо ( $\alpha_D = +216^\circ$ ). Вискоза разлагается при обработке разбавленными минеральными кислотами и выделяет сероводород и гидроклетчатку.

### Консистентные смазочные материалы.

Не так давно в качестве смазочных материалов для различного рода механизмов употреблялись животные и растительные жиры. В настоящее время для этой цели служат почти исключительно нефтяные смазочные масла. Только в некоторых специальных случаях применяются жиры, так, например, касторовое масло употребляется для смазывания вращающихся воздухоплавательных моторов, рабо-

тающих с воздушным охлаждением <sup>1)</sup>; костяное масло — для мелких, тонких механизмов, например, часов; сурепное масло иногда прибавляют к минеральным маслам, идущим на смазку цилиндров паровых машин, для уменьшения испаряемости. При исследовании этих масел обыкновенно определяют главнейшие константы их, чтобы убедиться в их натуральности и в отсутствии фальсифицирующих примесей. Кроме того, обыкновенно весьма важно определить содержание жирных кислот (коэффициент кислотности), которые разрушающим образом действуют на смазываемые металлические поверхности. Например, касторовое масло для авиомоторов должно содержать не более 1,5% свободных кислот в пересчете на олеиновую. Иногда определяют вязкость масла и температуру вспышки, как величины, характеризующие смазочный материал. Более сложную задачу представляет испытание густых, мазобразных, консистентных смазочных материалов.

Консистентные смазочные материалы представляют собою по большей части смеси минерального масла с известковыми или натронными мылами жирных или смоляных кислот и всегда содержат еще примесь 1—7% воды. Кроме того, в них могут присутствовать: оставшийся необмыленным жир, глицерин, свободная известь, а в дешевых сортах также и значительные количества отяжеляющих наполнителей.

К этому классу принадлежат машинные мази для смазки при посредстве масленок Штауффера и другими способами всех тех частей машин и механизмов, где не держится или не желательна жидкая смазка, каковы: солидол, товот, мадия, калипсол; сюда же относится колесная мазь, представляющая смесь мазута с известково-канифольным мылом, небольшим количеством воды и нередко 20—40% молотого мела.

Некоторые из густых масел представляют смесь жиров, восков и нефтяных продуктов. Для смазывания прокатных вальцов на железно-прокатных заводах употребляют твердые при обыкновенной температуре и обладающие высокой температурой вспышки остатки от перегонки жирных кислот, так называемый, стеариновый пек, остаток от перегонки шерстяного жира.

*Исследование консистентных масел* заключается в определении их физических свойств и химического состава.

По наружному виду мазь должна обладать однородной густотой и окраской, не должна содержать комьев, а при продолжительном

---

<sup>1)</sup> Для смазывания мощных воздухоплавательных моторов, работающих с водяным охлаждением, употребляют смесь минерального масла (автомобильное, гаргойль) с касторовым или даже чистое минеральное масло.

хранении не должна распадаться с выделением жидких или твердых составных частей.

Плавкость консистентных масел определяют обыкновенно по точке каплепадения, т.е. находят ту температуру, при которой мазь, нанесенная на шарик термометра, стекает с него виде капли. Чтобы избежать всякой субъективности при этом определении, Уббелюде предложил особый прибор (рис. 29), состоящий из термометра *a*, на который плотно надета металлическая трубка *b*, снабженная небольшим отверстием *c* и тремя короткими штифтами *d*; в нижнюю часть трубки плотно вставляется небольшой выемный стеклянный резервуар *e*, высотой в 10 мм, снабженный отверстием диаметром в 3 мм с оплавленными краями. Испытуемая мазь набивается в вынутый из прибора резервуарчик *e*, который затем вставляют на место, при чем из отверстия выдавливается некоторое количество мази, которую удаляют. Затем прибор с помощью пробки, снабженной вертикальной вырезкой, вставляют в большую пробирку диаметром в 4 см, а последнюю с помощью штатива помещают в вертикальном положении в большой стакан, наполненный водой, стоящий на асбестовой сетке и нагреваемый горелкой с такой силой, чтобы термометр прибора показывал подъем температуры примерно на 1° в минуту. Отмечают ту температуру, при которой отрывается и падает первая капля масла. Другими обычными методами определять температуру плавления этих материалов нельзя, так как они плавясь не становятся прозрачными (обычный признак плавления).

Точка каплепадения большинства консистентных масел лежит между 70 и 85°; у смазочных материалов, предназначенных для смазки горячо работающих подшипников, например, в прокатных вальцах, больших газовых машинах, цементных мельницах и т. д., точка каплепадения достигает 130° даже 160°.

*Качественное испытание* заключается в обработке растворителями. Если мазь растворяется (что очень редко наблюдается) в бензине или эфире, образуя прозрачный раствор, а при сжигании на платиновой пластинке не оставляет золы, то, значит, она не содержит мыла и минеральных наполняющих примесей, и может представлять собою смесь жира с нефтяными продуктами. Дальнейшее количественное исследование заключается в разделении необмыливаемой составной части от обмыливаемой и в более подробном изучении каждой из них в отдельности.

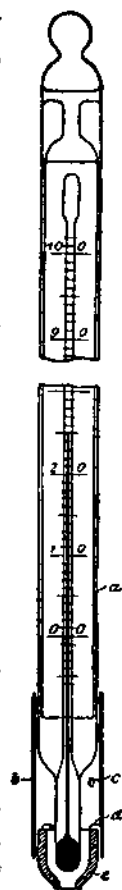


Рис. 29.



Обычно консистентные мази для растворения органической части приходится обрабатывать смесью из 90 объемных частей бензина и 10 частей абсолютного спирта при нагревании в колбе с обратно поставленным холодильником или конденсационной трубкой. Раствору дают несколько отстояться и фильтруют. В фильтрате получают раствор минерального масла, мыла, жира, на фильтре остаются минеральные наполняющие вещества, свободная известь, мел.

Иногда прибегают к следующей простой пробе для качественного определения наполняющих веществ: небольшой кусок мази, величиною с горошину, помещают на листок фильтровальной бумаги, а последний кладут поверх проволочного треугольника над чашкой, которую ставят в нагретый сушильный шкаф. Расплавляющиеся составные части масла впитываются в бумагу, а минеральные примеси остаются. Если при этом на бумаге останутся следы разложения или осмоления масла в виде липкого или лаконоподобного остатка, то такую мазь нужно признать непригодной для практического употребления, так как и на смазываемых частях машин она будет оставлять подобные же выделения.

Для качественного испытания на содержание свободной едкой извести или свободных жирных кислот, пробу мази нагревают с некоторым количеством 80%-ного спирта, нейтрализованного предварительно щелочью до слабо-розовой окраски и содержащего фенолфталеин. Обыкновенно при этом спирт окрашивается в красный цвет, так как для обмыливания жира всегда берут небольшой избыток щелочи.

*Свободные жирные кислоты* определяются в случае, если предыдущая качественная проба показала отсутствие свободной едкой щелочи, следующим образом: 10 г мази нагревают в колбе с обратно поставленным холодильником с 50 куб. см нейтрализованной смеси 90 объемов бензина (уд. веса 0,70) и 10 объемов абсолютного спирта. Нерастворимые примеси отфильтровывают и промывают. К раствору прибавляют 30 куб. см нейтрализованного 50%-ного спирта и титруют теплый раствор при сильном встряхивании  $\frac{1}{10}$ -норм. спиртовым раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина до розовой окраски нижнего спиртоводного слоя.

*Определение содержания мыла.* В коническую колбу отвешивают 5 г исследуемой мази, вливают туда 25 куб. см бензина и 5-10 куб. см разбавленной соляной кислоты и кипятят с обратно поставленным холодильником до получения прозрачного раствора, который переводят в делительную воронку. Нижний водный слой отделяют и промывают его еще дважды небольшими порциями бензина. В нем обычными методами качественного анализа определяют природу осно-

вания мыла (обыкновенно известь). А соединенные бензиновые вытяжки промывают до полного удаления соляной кислоты насыщенным раствором глауберовой соли и, в заключение, дважды дистиллированной водой. После чего прибавляют 10 куб. см нейтрализованного абсолютного спирта, несколько капель раствора фенолфталеина и титруют спиртовым  $\frac{1}{10}$ -норм. раствором едкого кали до появления красной окраски.

Расход щелочи при этом соответствует суммарному содержанию жирных кислот свободных и связанных в виде мыла, так что в случае присутствия свободных кислот из полученной величины вычитают соответствующее им, определенное, как выше описано, количество едкой щелочи. Для того, чтобы вычислить содержание мыла нам необходимо еще знать молекулярный вес жирных кислот. С этой целью титрованный бензиновый раствор разбавляют водой с таким расчетом, чтобы содержащийся там спирт был в 50% крепостью. Затем, чтобы избежать образования эмульсии, прибавляют еще несколько кубических сантиметров водного раствора едкого кали и такой же объем спирта. После отстаивания отделяют водноспиртовый слой, бензиновый раствор промывают еще несколько раз 50%-ным спиртом. Соединенные спиртовые растворы промывают бензином, выпаривают для удаления спирта, растворяют в небольшом количестве воды, разлагают в делительной воронке разбавленной серной кислотой в присутствии нефтяного эфира, отделяют кислую воду. Эфирный раствор жирных кислот промывают насыщенным раствором глауберовой соли и в заключение дважды водой, сушат хлористым кальцием, фильтруют, отгоняют нефтяной эфир, сушат 5 минут при 105°. Берут навеску выделенных кислот 0,5—1 г, растворяют в нейтрализованном абсолютном спирте и титруют  $\frac{1}{10}$ -норм. щелочью, или, еще лучше, определяют коэффициент обмыливания  $k$ . Молекулярный вес  $M = \frac{56110}{k}$ .

Если обозначим через  $s$  число миллиграмм едкого кали, пошедшего на титрование мыла из 1 г исследуемой мази, то для вычисления %-ного содержания известкового мыла можно составить уравнение:

$$2 \text{ KOH} : \text{Ca} + 2(M - 1) = 0,1 \cdot s : x; \text{ или } \frac{112}{38 + 2M} = \frac{s}{10 \cdot x};$$

$$\text{отсюда } x = \frac{(38 + 2M)s}{1120}$$

Подобным же образом, в случае присутствия натронного мыла:

$$\text{KOH} : \text{Na} + (M - 1) = 0,1 \cdot s : x.$$

### Анализ ализаринового масла.

Ализариновым маслом называется продукт, получающийся сульфированием некоторых жирных масел крепкой серной кислотой и употребляющийся в значительных количествах в красильном и ситцепечатном деле, преимущественно для закрепления ализариновых красок.

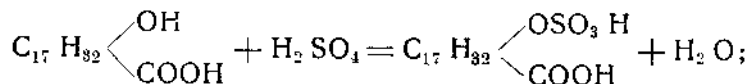
Материалом для приготовления хорошего ализаринового масла служит касторовое масло; встречающиеся в продаже продукты переработки оливкового и хлопчатникового масел и технической олеиновой кислоты считаются менее ценными, а препараты, приготовленные сульфированием льняного, сурепного, кокосового масла и ворвани, оказываются неудовлетворительными суррогатами.

Производство ализаринового масла заключается в следующем: к 5 вес. частям касторового масла прибавляют при постоянном помешивании и по возможности тонкою струею 1 — 1½ части концентрированной серной кислоты в 60° Вé, наблюдая при этом, чтобы температура не поднималась выше 30°. Осульфированное масло оставляют в покое на 12 — 24 часа; и если обработка была ведена правильно, то масло по прошествии этого времени приобретает способность сполна растворяться в воде в прозрачную жидкость, быстро впрочем мутнеющую вследствие выделения серной кислоты. Затем масло смешивается с равным объемом воды и по отстаивании и отделении кислого водного отстоя промывается еще раз раствором поваренной или глауберовой соли при обыкновенной температуре. Промытое масло нейтрализуют до средней реакции аммиаком или раствором соды или едкого натра.

Правильно приготовленное ализариновое масло представляет густую, окрашенную в бурый цвет жидкость, тяжелее воды и легко растворяющуюся в ней по прибавлении аммиака в совершенно прозрачную жидкость.

Реакция воздействия серной кислоты на жиры представляется весьма сложной и, в зависимости от различия в составе жиров, протекает различно. Можно считать вполне установленным фактом, что ализариновое масло, приготовленное из касторового масла, и ализариновое масло, приготовленное из других масел, не однородны по составу и не одинаковы по качеству. Зависит это от того, что главной составной частью касторового масла является рициноловая кислота, относящаяся к ряду окси-кислот, т.-е. содержащая в своей молекуле, кроме карбоксильной группы, также и гидроксил и обладающая вследствие этого не только кислотной, но также и спиртовой функцией.

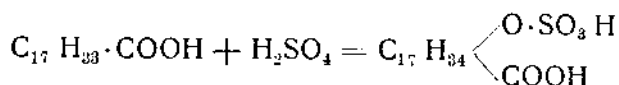
При действии серной кислоты на свободную рициноловую кислоту на холоду реакция протекает по уравнению:



в результате получается рициолсерная кислота, представляющая собою эфир. Эта рициолсерная кислота и является главной составной частью ализаринового масла, получающегося сульфированием касторового. Она смешивается с водой во всех отношениях; водные растворы ее пенятся, как растворы мыла. Из водного раствора рициолсерная кислота отсаливается поваренной солью, а также умеренно разбавленной серной или соляной кислотой, причем выделяется в виде тяжелого масла. Рициолсерная кислота — соединение ненасыщенное, способное присоединять 2 атома галоида.

При действии серной кислоты на касторовое масло, кроме образования рициолсерной кислоты, наблюдается еще целый ряд различных реакций, в результате которых в ализариновом масле находятся продукты полимеризации — производные ди-, три-, тетра- и пентарициноловой кислот, сульфоглицериновые кислоты, а также свободная рициоловая кислота, ее ангидрид, нейтральный жир и различные продукты разложения.

Другие жирные кислоты при обработке серной кислотой дают насыщенные оксикислоты и их сернокислые эфиры, так, напр., олеиновая кислота образует оксистеариновосерную кислоту согласно уравнения:



Оксистеариновосерная кислота, в противоположность рициолсерной, представляет собою насыщенное соединение, неспособное присоединить галоиды, и под влиянием воды распадается на серную и оксистеариновую кислоты. Подобным-же образом относятся и глицериды олеиновой кислоты.

Понятно поэтому, что ализариновое масло из касторового, как ненасыщенное, способно еще к дальнейшему окислению, на чем и основано его применение в красильном деле, тогда как продукты, получающиеся из технической олеиновой кислоты, из оливкового и хлопчатникового масла, этим свойством не обладают.

Продажные ализариновые масла представляют более или менее густые, прозрачные, в тонком слое желтые, в толстом — бурые жидкости, обладающие средней или слабо-кислой реакцией. Содержание воды в них колеблется в широких пределах от 10 до 45%; содержа-

ние серной кислоты — от 0,5 до 7<sup>0</sup>/<sub>6</sub>; параллельно серной кислоте изменяется и содержание щелочи.

*При исследовании ализаринового масла* прежде всего определяют его растворимость в воде; с этой целью взбалтывают 1 часть масла с 10 — 15 частями дистиллированной воды. Хорошее масло должно давать или непосредственно, или после прибавки нескольких капель аммиака, совершенно прозрачную жидкость. Образующаяся муть указывает на то, что исходным материалом для приготовления ализаринового масла служило жирное масло, с значительным содержанием твердых жирных кислот — пальмитиновой и стеариновой. Такое масло в особенности легко образует мутный раствор с обыкновенной водой, содержащей известковые соли.

Растворимость в спирту исследуется обработкою 1 части масла 6 частями винного спирта, причем раствор должен получаться совершенно прозрачный.

*Содержание воды* определяют или нагреванием 2 — 4 г масла с 5-кратным количеством олеиновой кислоты до 120° или по способу Маркуссона, т.-е. отгонкой воды с ксилолом или толуолом.

*Общее содержание жира*, т.-е. сумму жирных кислот, оксигирных кислот и нейтрального жира лучше всего определять таким образом: 5 — 10 г масла разлагают кипячением в течение 10 — 15 мин. с 30 куб. см концентрированной соляной кислоты и 25 куб. см воды. Затем переводят в делительную воронку и взбалтывают с 200 куб. см этилового эфира. Кислую воду спускают, а эфирный слой промывают трижды небольшими порциями воды (по 15 куб. см), сушат обезвоженной глауберовой солью, отгоняют эфир, остаток сушат до постоянного веса в струе углекислоты и взвешивают.

В кислой воде, получающейся после извлечения эфиром нерастворимых жирных кислот, можно определить содержание глицерина и растворимых в воде кислот обычными методами.

Для определения общего содержания жира можно также воспользоваться старым, менее точным способом Бенедикта: в стеклянную или фарфоровую, тонкостенную и взвешенную вместе с стеклянной палочкой, чашку, емкостью 100 — 150 куб. см, отвешивают 4 г испытуемого масла и прибавляют 20 куб. см воды. Если раствор получается не совершенно прозрачный, то прибавляют до полной прозрачности несколько капель аммиака и затем 15 куб. см разбавленной равным объемом воды серной кислоты, 20 куб. см насыщенного раствора поваренной соли и 6 — 8 г стеариновой кислоты. При нагревании происходит разложение ализаринового масла, причем на поверхности жидкости выделяется вместе с прибавленной стеариновой кислотой и разложенный жир.

Нагревание продолжают до тех пор, пока верхний жирный слой не делается совершенно прозрачным. Затем жиру дают застыть, снимают застывшую на палочке твердую плитку и высушивают ее фильтровальной бумагой. Оставшийся раствор нагревают еще некоторое время при помешивании, чтобы дать возможность соединиться оставшимся на стенках частицам жира в более крупные капли, которые по охлаждению застывают на стенках чашки. После этого прозрачный раствор сливают, промывают чашку дистиллированной водой, помещают в нее палочку с плиткой и нагревают чашку на малом пламени горелки до тех пор, пока из расплавленного жира не перестанут выделяться с шипением пары воды, что укажет на то, что жир совершенно высушен; иногда высушивают его нагреванием на водяной бане до постоянного веса. По охлаждении чашку взвешивают и, вычитая из найденного веса вес чашки, палочки и прибавленной стеариновой кислоты, находят вес содержавшегося во взятой навеске жира.

Для быстрой ориентировки иногда ограничиваются объемным определением содержания жира в ализариновом масле, причем погрешность определения достигает 1%. Этот способ состоит в том, что раствор 30 куб. см масла в 50 куб. см воды наливают в колбочку емкостью около 200 куб. см, у которой удлиненная шейка разделена на  $\frac{1}{5}$  или  $\frac{1}{10}$  доли куб. см. Доливают водой примерно до объема 100 куб. см, прибавляют 25 куб. см 65%-ной серной кислоты и кипятят некоторое время. Когда выделившиеся жирные кислоты сделаются вполне прозрачными, вливают в колбу насыщенный раствор поваренной или глауберовой соли до тех пор, пока слой жира поднимется в шейку колбы. После охлаждения отсчитывают объем жира и, принимая во внимание средний уд. вес жирового слоя (0,945) и величину взятой навески, умножают этот объем на  $0,945 \times 3,33$  и получают приблизительное содержание жирных кислот в процентах.

*Определение природы масла.* Для того, чтобы установить, из какого материала приготовлено ализариновое масло, выделенную из него по первому из описанных способов смесь жирных кислот подвергают исследованию, именно, определяют их иодное число и ацетильное. Если иодное число лежит не ниже 70, а ацетильное составляет 140 или выше, то это указывает, что мы имеем дело с чистым ализариновым маслом, полученным из касторового масла.

*Содержание нейтрального жира,* т.-е. неизмененного глицерида в ализариновом масле, определяется так: 10 г масла растворяют в 50 куб. см воды, прибавляют 20 куб. см аммиака и 30 куб. см глицерина и взбалтывают дважды в делительной воронке с этиловым эфиром, которого берут каждый раз 100 куб. см. Соединенные эфир-

ные вытяжки промывают несколько раз водой, отгоняют эфир, остаток сушат при  $100^{\circ}$  и взвешивают.

*Определение серной кислоты.* Серная кислота в ализариновом масле содержится частью в виде сульфожирных кислот, частью в виде сернокислых щелочей (аммиака или натрия); последние составляют обычную примесь плохо промытого масла.

Общее содержание серной кислоты определяют в кислой воде, получающейся при выделении из масла жирных кислот. Эту воду кипятят, чтобы удалить остаток эфира, и осаждают обычным путем раствором хлористого бария. Вес полученного сернокислого бария пересчитывают на серный ангидрид.

Для определения серной кислоты, связанной с щелочью, 10 г масла растворяют в смеси 5 куб. см бензола и 15 куб. см этилового эфира, затем взбалтывают в делительной воронке сначала с 15 куб. см насыщенного раствора чистой поваренной соли (не содержащей сернокислых солей), а затем еще 3 раза, беря того-же раствора по 10 куб. см. Соединенные соляные вытяжки фильтруют, подкисляют соляной кислотой и осаждают на кипу раствором хлористого бария.

*Содержание сульфожирных кислот* определяют по количеству связанного с жирными кислотами серного ангидрида. С этой целью из общего процентного содержания серного ангидрида вычитают то количество его, которое связано с щелочью.

Чтобы вычислить процентное содержание сульфорициноловой кислоты, полученную разность умножают на 378 и делят на 80.

*Определение органических растворителей* производится перегонкой с водяным паром пробы масла, подкисленной серной кислотой (см. Анализ мыла). Иногда в ализариновом масле содержится бензин, бензол, скипидар, тетралин.

*Пробное крашение* только в руках опытного колориста дает результаты, достаточные для правильного суждения о качестве масла.

Для пробного крашения вырезаются 2 равные по весу куски отбеленного миткаля, около 60 см длиной и 30 см шириной, и пропитываются—один 10% раствором испытуемого масла, другой—10% же раствором масла, признанного при фабричной работе хорошим и служащего образцом. К обоим растворам предварительно прибавляется аммиак до полной прозрачности. Оба куска по пропитывании должны быть по возможности равномерно отжаты для удаления избытка раствора—операция, требующая сноровки и практики,—и затем высушены в течение 2—3 часов при  $45—50^{\circ}$ . По высушивании они пропитываются раствором основных квасцов или сернокислого глинозема в  $10—12^{\circ}$  Вё, вновь высушиваются и потом пропускаются через разболтанный в воде толченый мел (5—8%), где происходит закреп-

ление на ткани глиноземной протравы. Хорошо промываются и красятся в ализарине, которого берется 2% от веса ткани и который разводится в таком количестве воды, чтобы удобно помещался весь окрашиваемый кусок.

### Исследование олифы.

Для приготовления олифы употребляются высыхающие масла, преимущественно льняное и конопляное.

Олифа готовится обыкновенно нагреванием масла голым огнем или паром в течение нескольких часов до температуры 200—260° и с прибавкой, в качестве передатчиков кислорода, сиккативов, неорганических соединений свинца или марганца (сурик, глет, перекись марганца, борнокислый марганец).

Другой способ приготовления олифы заключается в том, что в льняном масле, нагреваемом до 120—150°, продувая одновременно воздух, растворяют 1—5% органических соединений свинца, марганца или кобальта, — чаще всего берут льнянокислые или смолянокислые соли этих металлов.

Продувая через нагретое льняное масло озонированный воздух или кислород, полученный электролитическим путем, получают, так называемую, „озонированную олифу“.

Следовательно, олифа представляет масло, измененное действием высокой температуры и кислорода, — окисленное масло.

В зависимости от продолжительности нагревания, масло претерпевает более или менее глубокое изменение, причем окисляется часть глицерина, и глицерид льняной кислоты превращается в линоксин, вещество, нерастворимое в эфире и придающее олифе способность быстро высыхать, образуя прочную эластичную пленку.

Так называемая, литографская олифа — жженая олифа, стоялое масло — готовится нагреванием льняного масла до 250—300° без доступа воздуха и без прибавки сиккатива. Чем выше температура нагревания и продолжительнее варка, тем более повышается вязкость и уд. вес олифы. Приготовленная при высокой температуре типографская олифа высыхает медленно, почти так же, как и сырое льняное масло. При приготовлении литографской олифы масло поглощает сравнительно мало кислорода, но глицериды при этом большей частью полимеризуются.

Цвет олифы находится в прямой зависимости от способа приготовления, и в продаже встречается олифа, окрашенная от светло-желтого до темно-буро-красного цвета. Кроме продолжительности кипячения, влияющей, конечно, в смысле потемнения олифы, оказывает влияние на цвет ее также и качество окислителей; так олифа,



приготовленная нагреванием масла с борнокислым марганцем или непосредственным вдуванием струи воздуха в нагретое масло, всегда светлее олифы, приготовленной с суриком, свинцовым сахаром, перекисью марганца.

Запах хорошей олифы напоминает запах масла, из которого она приготовлена; если же олифа фальсифицирована канифольным маслом или ворванью, то эти примеси придают ей специфический запах.

Хорошая олифа должна быть совершенно прозрачна. С этой целью она после варки обыкновенно отстаивается в теплом месте в течение 12—14 дней, причем муть, свернувшиеся и обуглившиеся белковые и слизистые вещества оседают на дно. При продолжительном хранении свежесготовленной льняной олифы оседает 75<sup>0</sup>/<sub>10</sub> находившихся в взвешенном состоянии веществ.

Фальсифицируется олифа всего чаще сырым льняным маслом, канифолью, канифольными маслами (продуктами сухой перегонки канифоли), ворванью и реже скипидаром и бензином.

*Проба на высыхание.* 1 капля олифы растирается пальцем ровным слоем по стеклянной пластинке площадью  $5 \times 10$  см. Хорошая олифа, предназначенная для приготовления масляных красок, должна высыхать в течение 24 часов настолько, чтобы не прилипать при прикосновении пальца, а в течение следующих 24 совершенно затвердеть, не теряя эластичности. Эта проба должна производиться при температуре 16—18° Ц., так как температура сильно влияет на скорость высыхания олифы; большое значение в этом отношении имеет также и влажность воздуха,—в сухом воздухе процесс высыхания протекает быстрее.

Если олифа не высыхает в указанное время, то это дает указание на примесь сырого масла или на фальсификацию.

*Определение вязкости.* По консистенции олифа всегда гуще масла, из которого она приготовлена; на большую или меньшую густоту ее оказывает очень большое влияние продолжительность варки. Однако, очень густая олифа мало пригодна для приготовления красок, так как она кроет сравнительно толстым слоем, вследствие чего при высыхании образуются разрывы пленки.

Удельная густота олифы, приготовленной совершенно одинаковым образом из двух различных масел, различна. Так, при определении в вискозиметре Энглера удельная густота конопляной олифы при 30° Ц. = 8,2; льняной олифы при той же температуре = 9,3.

При исследовании обыкновенной малярной олифы вязкость ее определяется в редких исключительных случаях. Но различные сорта олифы, употребляемой в типографском деле, весьма сильно отличающиеся по вязкости, в зависимости от того, для какой цели она предназначена, приходится испытывать в этом отношении.

Можно пользоваться обыкновенным вискозиметром Энглера, но он представляет некоторые неудобства: отдельное определение отнимает много времени; сгустки, часто встречающиеся в олифе, препятствуют равномерному вытеканию ее через узкое отверстие вискозиметра, благодаря чему возможны значительные ошибки.

В последнее время предложен Фишером очень простой вискозиметр специально для испытания олифы. Он представляет собою вертикально укрепляемую (по отвесу) стеклянную трубку, открытую сверху и снабженную внизу спускным краном. В эту трубку, окруженную стеклянным цилиндром, наполненным водой определенной температуры, наливают испытуемую олифу и затем бросают медный или алюминиевый (смотря по вязкости олифы) шарик и замечают по секундомеру, сколько времени нужно, чтобы шарик достиг нижнего конца трубки и ударился в расположенный там штифт. При испытании темноокрашенных олиф этот момент отмечается замыканием электрического тока, вследствие чего загорается лампочка.

*Удельный вес* (при 15°) нормальной льняной олифы находится в пределах 0,93—0,94. Примесь минерального масла, ворвани и других жирных масел понижает удельный вес, а примесь канифольных масел повышает его. Густо-вареные стоялые масла обладают удельным весом до 0,99 и даже больше.

*Иодное число* колеблется в широких пределах в зависимости от приготовления, т.-е. температуры и продолжительности варки. В большинстве случаев нормальная льняная олифа обладает иодным числом 150—170; конопляная—около 140. Иодное число густых темноокрашенных стоялых масел падает иногда до 70.

*Коэффициент кислотности* нормальных олиф находится между 4 и 10; для стоялых масел и выше. Если коэффициент кислотности льняной олифы оказывается более 15, то следует предположить примесь канифоли.

*Коэффициент обмыливания* 187—195.

*Определение необмыливаемых веществ.* Сырое льняное масло содержит обыкновенно около 1—2% необмыливаемых веществ; при варке на олифу это содержание не повышается. Качественно и количественно посторонние необмыливаемые вещества определяются обычным вышеописанным методом. В сомнительных случаях определяют иодное число выделенных необмыливаемых.

Для естественных необмыливаемых (фитостерин и т. д.) иодное число = 60—70, а у минеральных масел оно составляет обыкновенно несколько единиц, редко доходит до 15, не более.

Качественная реакция Моравского на канифоль и канифольные масла не пригодна для испытания олифы, так как и чистая олифа дает с реактивом Моравского цветную окраску.

Для количественного определения примеси канифольного масла 10 г олифы обмывают раствором 5 г едкого кали в 50 куб. см винного спирта. В виду того, что олифа обмывается сравнительно трудно, обмывание ведут в колбе, соединенной с обратно поставленным холодильником в течение часа, затем прибавляют 50 куб. см воды и охлаждают, помещая колбу в сосуд с холодной водой. Приготовленный таким образом раствор мыла переливают в делительную воронку и взбалтывают последовательно несколько раз с 50 куб. см нефтяного эфира. По отстаивании по возможности начисто сливают нижний слой водного мыльного раствора, оставшийся в воронке бензин несколько раз промывают водою, после чего его спускают в взвешенную колбу и выпаривают. Лучше, впрочем, сперва перелить бензин в стакан, дать осесть каплям воды, увлеченным нефтяным эфиром, и затем уже только перелить в взвешенную колбу. Остаток по испарении эфира, если олифа содержала примесь только одного канифольного масла, легко растворяется в равном объеме ацетона; если же, кроме канифольного, в олифе содержалось еще и минеральное масло, то растворимость остатка значительно хуже.

В продаже встречается также олифа фальсифицированная скипидаром, бензином или нефтяным скипидаром, погоном удельного веса 0,770. Примесь их обнаруживается уже по запаху при растирании олифы между ладонями, но всего правильнее определять их качественно и количественно, подвергая часть олифы перегонке с водяным паром.

*Определение канифоли.* Примесь канифоли, хотя по внешности и придает олифе значительную густоту, но вместе с тем сильно ухудшает ее свойства; такая олифа сохнет медленнее и по высыхании пленка не обладает достаточною эластичностью. Всего проще эта подмесь обнаруживается взбалтыванием олифы с 95% спиртом и исследованием спиртового отстоя. При количественном определении обработку спиртом повторяют 2—3 раза, и если по отгонке спирта остаток составляет более  $\frac{1}{40}$  по весу взятого количества олифы, то олифу можно рассматривать, как фальсифицированную канифолью.

Как выше указано, примесь канифоли повышает коэффициент кислотности олифы.

*Определение сиккатива.* Для качественного определения металлов, входящих в состав сиккатива, эфирный раствор олифы взбалтывают с разбавленной азотной кислотой. В азотнокислом растворе металлы открывают обычными методами качественного анализа.

Количественно металлы определяют в золе, остающейся при осторожном сжигании определенной навески олифы.

### Исследование масляных красок.

Масляные краски готовят растиранием на краскотерках сухих минеральных красок с льняной или конопляной олифой, сиккативом, скипидаром, масляным лаком (эмалевые краски). Для удешевления примешивают нередко полувывсыхающие жирные масла — сурепное, рыжиковое, а иногда даже и минеральные масла. Краски, употребляемые в живописи, готовят на ореховом или маковом масле, тщательно очищенных и обесцвеченных.

При испытании масляной краски определяют скорость высыхания ее, кроющую способность, а затем обрабатывают отвешенную пробу (5—10 г) этиловым эфиром, тщательно размешивая палочкой в совершенно равномерную массу. После отстаивания сливают прозрачный эфирный раствор через фильтр, а остаток снова размешивают с эфиром и повторяют эту операцию до тех пор, пока эфир уже не будет больше ничего извлекать, т.е. капля эфира по испарении на бумаге не будет оставлять масляного пятна.

Иногда, в случае очень мелкого помола краски, не удается описанным способом получить прозрачный эфирный раствор, тогда в качестве растворителя употребляют нефтяной эфир, который быстрее отстаивается. Если и это не помогает, то можно к эфирной вытяжке прибавить несколько капель крепкой соляной кислоты (уд. в. 1,19) для того, чтобы разложить мыла, образующиеся из окислов металлов и жирных кислот и препятствующие оседанию краски. Для более быстрого отделения минеральной части можно также подвергнуть эфирную суспензию центрифугированию.

По отгонке эфира остаток сушат (лучше в вакууме) и подвергают исследованию, как олифу. Минеральную краску также сушат при 105° для полного удаления эфира и анализируют. Если по запаху или другим признакам можно подозревать в масляной краске присутствие летучих растворителей, например, скипидара, керосина, бензина, то прежде, чем извлекать масло эфиром, нужно подвергнуть пробу краски перегонке с водяным паром и отгон принять в колбу с градуированной шейкой, где и измерить объем нерастворимого в воде дистиллята.

Если исследованию подлежит только масло, на котором приготовлена краска, а минеральная часть не представляет интереса, тогда проще всего можно выделить масло, если навеску краски взболтать в делительной воронке с эфиром и избытком разбавленной соляной кислоты и дать отстояться. Эфирный раствор в случае надобности фильтруют. Такую обработку повторяют 2—3 раза и соединенные эфирные вытяжки для удаления кислоты промывают водой или раствором поваренной соли.

### Дутые масла.

При продувании воздуха через нагретые до 70—120° растительные масла получают очень густые продукты, по консистенции напоминающие касторовое масло, но отличающиеся от последнего растворимостью в бензине и минеральных смазочных маслах и плохой растворимостью в спирте. Наибольшее техническое применение получили обработанные таким образом сурепное и хлопчатниковое масла, поступающие в продажу под названиями: дутое масло, сгущенное масло, растворимое касторовое масло и т. д. и употребляемые в качестве смазочного материала, обыкновенно в смеси с минеральными маслами. Цвет их тем светлее, чем ниже была температура, при которой происходила продувка.

Кислород воздуха при повышенной температуре окисляет часть ненасыщенных кислот масла в нерастворимые в бензине оксикислоты, другая часть ненасыщенных кислот при этом распадается на летучие кислоты с меньшим молекулярным весом; на ряду с этим происходит также и полимеризация и образование лактонов. В результате, кроме увеличения вязкости повышается также уд. вес, число Рейхерт-Мейссля, коэффициент обмыливания и ацетильное число, при том тем более, чем выше была температура и продолжительность продувки. Иодное число, наоборот, понижается в такой же степени.

Приводим здесь некоторые данные для характеристики дутых масел.

	Сурепное масло		Хлопчатниковое масло	
	Сырое	Дутое	Сырое	Дутое
Уд. вес при 15° Ц . . . . .	0,913—0,917	0,967—0,977	0,922—0,925	0,972—0,979
Иодное число . . . . .	94—106	46,9—65,3	108—110	56,4—65,7
Коефф. обмыливания . . . .	170—179	197,7—267,5	191—198	213,7—224,6
Число Рейхерт-Мейссля . . .	0,3	3,8—8,8	—	—
Содержание оксикислот, нерастворимых в нефтяном эфире, в % . . . . .	0	20,7—27,6	0	26,5—29,4

При исследовании дутых масел иногда бывает очень трудно определить их природу, в частности, для отличия друг от друга наиболее часто применяемых дутых сурепного и хлопчатникового масел нельзя воспользоваться известными цветными реакциями Гальфена или Милльо. Для приблизительных соображений можно руководствоваться

запахом, так как при продувке запах масел почти не изменяется. В случае необходимости точно установить природу масел, выделяют жирные кислоты. Растворимые в нефтяном эфире кислоты дутого сурепного масла преимущественно ненасыщенного характера (эруковая, олеиновая и незначительные количества пальмитиновой, стеариновой и арахидиновой) имеют жидкую консистенцию с незначительными твердыми отложениями. Наоборот, смесь кислот из дутого хлопчатникового масла, вследствие большого содержания насыщенных кислот (пальмитиновой и стеариновой), обладает твердостью сала, температура плавления ее 54—59°. Благодаря такому составу кислот, свинцовые мыла, приготовленные из дутого сурепного масла, в большей своей части растворимы в этиловом эфире, тогда как такие же мыла из хлопчатникового масла растворимы лишь частично. Для этой пробы берут также только растворимые в нем оксикислоты. Приготовленные из них обычным путем свинцовые мыла растворяют в теплом эфире, оставляют охладиться. Если масло было приготовлено из сурепного, то при этом выделяются лишь следы твердых мыл; если же материалом служило хлопчатниковое масло, то количество нерастворимых мыл составляет 14—18%.

При исследовании смесей дутых масел с минеральными смазочными маслами последние определяются обычным путем по Шпитцу и Генигу, т.-е. обмыливанием смеси и извлечением необмыленной части нефтяным эфиром. Так как коэффициент обмыливания дутых масел очень непостоянен и колеблется в широких пределах, то нельзя определять содержание этих масел в смеси по ее коэффициенту обмыливания. Приблизительное указание на присутствие в смеси, именно, дутых масел дает указание вязкость смеси и параллельно вязкость выделенного из нее минерального масла. Так, если вязкость последнего 20, а смеси — 30, то ясно, что обмыливаемая часть — дутые масла, так как натуральные жирные масла, за исключением касторового, обладают незначительной вязкостью, например, хлопчатниковое 9—10, а сурепное 11—15 (при 20° Ц), и не могут дать повышения вязкости минерального масла.

Более точное указание на содержание дутых масел дает испытание выделенных жирных кислот на растворимость в нефтяном эфире, другими словами говоря, определение содержания оксикислот. С той же целью можно определить число Рейхерт-Мейссля, пользуясь следующим методом работы: отвешивают такое количество смеси, которое содержало бы 5 г жирного масла, прибавляют 40 куб. см 1-норм. спиртового раствора едкого кали и 40 куб. см бензола и обмыливают обычным путем на водяной бане с обратным поставленным холодильником в течение 1 часа. Затем прибавляют 40 куб. см воды, еще раз

кипятят. По охлаждении отделяют необмыливаемое минеральное масло взбалтыванием с нефтяным эфиром, а раствор мыла выпаривают для удаления спирта и затем разлагают и отгоняют летучие кислоты точно по методу Рейхерт-Мейссля.

### Линолеум.

Эластичная масса, называемая линолеумом и получившая за последние 30 лет широкое распространение в качестве материала для выстилки полов, представляет собою смесь сильно окисленного и полимеризованного льняного масла (линоксин) с пробковой мукой, канифолью, смолой каури и минеральными красками, которая наносится на грубую, чаще всего джутовую ткань. На полученном таким образом одноцветном линолеуме печатают иногда эмалевыми красками пестрый рисунок. Некоторые фабрики готовят также специальный сорт линолеума с сквозным, а не поверхностным рисунком, который получается нанесением на джутовую ткань соответствующей формы кусков эластической массы, окрашенной в различные цвета.

По способу Вальтона, для окисления льняного масла его нагревают с сиккативами, обыкновенно с смесью смолянокислых свинца и марганца, и затем заставляют полученную таким образом олифу стекать тонким слоем по длинным полосам хлопчатобумажной ткани, которые развешиваются в вертикальном положении в очень высоких обогреваемых и вентилируемых камерах. Стекающая вниз олифа опять попадает в варочный котел, откуда подается снова на верх окислительной камеры. В результате, через несколько недель ткань покрывается слоем линоксина в 2—3 см толщиной. Тогда эту ткань вместе с линоксином измельчают, сплавляют с канифолью и смолой каури, режут на мелкие кусочки, которые обсыпают тальком или мелом, чтобы они не стекались, смешивают с измельченной пробкой, реже древесной мукой, соответствующей минеральной краской, например, охрой, и сплавляют. Полученная масса, еще раз измельченная и размешанная, прессуется между обогреваемыми паром валами каландра и превращается в бесконечную ленту, которая затем спрессовывается между другими валами с лентой джутовой ткани. Приготовленный таким образом линолеум еще не годен к употреблению, он предварительно подвергается еще дополнительному окислению в специальных камерах в течение 1—2 месяцев.

Было сделано несколько попыток ускорить слишком длительный процесс Вальтона, из них практическое осуществление получил только метод Парнакотт-Тайлора.

Под именем „линкуста“ в последнее время выпущены в продажу обои, которые представляют собою массу линолеума, нанесенную на толстую бумагу и соответствующим образом отпрессованную.

*Химическое исследование* линолеума имеет целью установить количественное соотношение главных составных частей его, т.е. линоксина, пробки и минеральных примесей (краски и наполнители).

Влажность определяется сушкой мелко наструганной пробы линолеума при  $100 - 105^\circ$  до постоянного веса.

Если эту высушенную пробу затем экстрагировать этиловым эфиром в экстракторе Сокслета, то получим в экстракте смолы, а также примесь посторонних масел, или неокисленного льняного масла, если при получении линоксина окисление было недостаточным. В эфирный раствор переходит также 4,5% пробкового вещества.

Что касается количественного определения линоксина, то нужно иметь в виду, что он нерастворим в большинстве обычных органических растворителей; наиболее полно он растворяется в кипящей ледяной уксусной кислоте, нагретом анилине, тетрагидронафталине и в бензоле под давлением при  $150^\circ$ . При обмыливании кипячением с спиртовым раствором едкого кали линоксин растворяется, превращаясь в окрашенное в темно-красный цвет калиевое мыло окисленных жирных кислот. Так как пробка также обмыливается раствором едкой щелочи, то ее нельзя отделить от линоксина обмыливанием.

Обыкновенно для определения линоксина 2 г мелко наструганного линолеума с 25 куб. см бензола запаивают в стеклянную трубку и нагревают в специальной печи в течение одного часа до  $150^\circ$ . После охлаждения вскрывают трубку и содержимое ее переводят в стакан, ополаскивая трубку бензолом, затем отфильтровывают через высушенный и взвешенный фильтр, промывают остаток на фильтре бензолом, сушат вместе с фильтром при  $110^\circ$  до постоянного веса и взвешивают. Таким образом получают вес пробки и минеральных составных частей. Для определения последних фильтр вместе с осадком сжигают, и золу взвешивают. Бензольный фильтрат, собираемый во взвешенную колбочку, подвергают отгонке на кипящей водяной бане, а остаток сушат в токе углекислоты до постоянного веса и взвешивают. В бензольном экстракте содержится линоксин, а также и все вещества, извлекаемые эфиром, т.е. неокисленное льняное масло, смолы и, кроме того, часть пробкового вещества, именно, около 4% от веса пробки.

Для иллюстрации приводим результаты анализа нескольких образцов линолеума в % (см. табл. на стр. 265).

В приведенных здесь цифрах для веса пробкового вещества и бензольного экстракта еще не сделана вышеуказанная поправка на растворимость пробки в бензоле. Еще более важным, нежели химиче-



	Влага	Зола	Органическ. пробковое вещество	Бензольный экстракт
Английский линолеум . . .	2,81	16,13	60,87	20,19
Немецкий . . . . .	2,80	20,39	53,04	24,00
Линолеум Вальтона коричне- невый . . . . .	1,91	17,91	57,42	22,70
Линолеум Тайлора терра- котта . . . . .	2,73	10,00	71,40	15,47
Тоже, светло-зеленый . . .	2,60	19,33	64,67	13,19

ский анализ, представляется механическое испытание линолеума на прочность на разрыв, на изгиб, растяжимость и проницаемость для воды.

### Дегра.

Дегрой называется особый род жира, употребляемый в кожевенном производстве для жировки кож, выдубленных растительными дубильными материалами или хромовыми солями.

Первоначально дегра получалась исключительно, как побочный продукт при выделке замши. Замша, как известно, представляет собою кожу, выдубленную жиром. Для выделки замши сырые шкуры, большую часть бараньи, подвергают сначала золке в известковом зольнике, затем по удалении волоса сильно разбучивают в отваре из отрубей, уже забродившем, или же в скисшей хлебной болтушке. Когда таким образом кожная ткань достаточно разрыхлена, ее тщательно промывают, отжимают для удаления избытка воды и затем намазывают ворванью или рыбьим жиром.

Чтобы достичь возможно совершенного проникновения жира в волокна кожи, ее мнут руками или, еще лучше, подвергают валянию в вращающихся барабанах в течение 2 — 3 часов. Пропитанные жиром кожи затем вывешиваются на несколько часов на воздухе или в хорошо вентилируемых помещениях. Эти операции валяния с ворванью и развешивания повторяются несколько раз до тех пор, пока кожа не будет вполне пропитана рыбьим жиром и не выделится из нее вся вода.

При вывешивании жированных кож происходит окислительный процесс, часть жира разлагается, в нем значительно увеличивается содержание окислителей, и этот измененный жир плотно внедряется в поры кожи. Иногда, с целью усилить процесс взаимодействия жира с кожным веществом, кожи достаточно долго висевшие на воздухе складываются в кучи, причем они согреваются и в них, очевидно,

происходит дальнейший окислительный процесс. Во избежание перегрева (температура иногда поднимается весьма значительно), время от времени кожи проветривают, перекладывают.

В результате всех этих операций часть масла прочно закрепляется кожей; избыточно же нанесенный, не закрепленный жир отделяется отжиманием или прессованием. Иногда этот избыточный жир снимается, так сказать, химическим путем; с этой целью обработанные кожи помещаются в теплый раствор поташа, под влиянием которого с кожи сходит не закрепившийся жир, образуя эмульсию. При обработке последней разбавленной серной кислотой жир всплывает на поверхность жидкости и счерпывается.

Тем или другим способом выделенный жир называется дегрой; характерным признаком ее служит способность при взбалтывании с водой давать весьма прочную эмульсию, не разлагающуюся при хранении в течение даже 20 — 30 дней.

Это свойство дегры обуславливается содержанием в ней особого вещества — „дегрообразователя“ или „деграгена“, представляющего смолообразную, бурого цвета кислоту, растворимую в спирте и эфире, но нерастворимую в нефтяном эфире. Фарион доказал, что деграген по своей химической природе является смесью оксикислот и их ангидридов.

В настоящее время дегра изготавливается также искусственно, продуванием воздуха через подогретую ворвань. Так как этот продукт по своим свойствам, в сущности, не отличается от дегры, получаемой при замшевом производстве, то он нашел широкое распространение.

В продаже нередко встречаются также под именем дегры смеси из ворвани, сала, канифоли, шерстяного жира, олеиновой кислоты, минеральных масел и т. д. Такие смеси, иногда по физическим свойствам и напоминающие дегру, конечно, не оказывают такого хорошего действия на жируемую ими кожу, как настоящая дегра.

*Технический анализ дегры* сводится к определению воды, жира, необмыливаемых веществ, деграгена, примеси посторонних жиров, золы, свободных минеральных и жирных кислот.

*Содержание воды* лучше всего определять по Маркуссону, т. е. отгонкой с ксилолом или толуолом. При определении воды высушиванием до 105 — 110° могут происходить иногда значительные ошибки вследствие окисления, а также и улетучивания отдельных составных частей. Хорошие сорта дегры содержат не более 20% воды.

*Содержание жира* определяется выщелачиванием пробы нефтяным эфиром, раствор отделяют от воды, отгоняют эфир, остаток сушат и взвешивают. Из полученного веса нужно вычесть еще вес необмыливаемых веществ.

*Содержание необмыливаемых веществ* определяется в извлеченной по предыдущему нефтяным эфиром жировой массе обычным путем по Шпитцу и Генигу, т.е. обмыливанием и извлечением из мыльного раствора необмыленных веществ нефтяным эфиром. Если количество необмыливаемых веществ превосходит 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, то можно предположить намеренную примесь минеральных масел или шерстяного жира.

*Для определения деграгена* полученный при предыдущем определении мыльный раствор, после извлечения из него необмыливаемых веществ, выпаривается на водяной бане для удаления спирта, остаток растворяется в воде, переводится в делительную воронку, разлагается соляной кислотой и взбалтывается с 50 куб. см подогретого нефтяного эфира. Оксикислоты выпадают в виде бурых хлопьев и садятся на стенки воронки или сбиваются в комок. Кислую воду спускают, а смолистый остаток промывают нефтяным эфиром и затем растворяют в смеси равных объемов спирта и хлороформа. Раствор выпаривают и остаток взвешивают.

Нефальсифицированная дегра содержит не менее 5% деграгена, хорошие сорта 12 даже 15%.

*Посторонние жиры* могут присутствовать в том случае, если удельный вес выделенной жировой массы меньше 0,94, так как жировая масса естественной дегры имеет уд. вес 0,945—0,955. В присутствии больших количеств сала повышается точка плавления жирных кислот, так как жирные кислоты сала плавятся выше 40°, а кислоты из чистой дегры между 18—30°. Шерстяной жир характеризуется присутствием высших спиртов. Канифоль качественно определяется реакцией Шторх-Моравского.

*Содержание золы* определяется сжиганием 5 г дегры, которую помещают в небольшую платиновую чашку, куда ставят также фитиль, скатанный из куска беззолной фильтровальной бумаги. Бумага пропитывается жиром и при накаливании последний выгорает довольно спокойно. Нормально содержание золы не превышает 3%. Следует золу испытать на содержание железа; последнее обыкновенно присутствует в дегре, отжимавшейся на гидравлическом прессе, а такая дегра чернит жируемую ею кожу, что понижает ее ценность. Хорошая дегра не должна содержать более 0,05% железа.

*Содержание минеральных кислот* или свободных щелочей находят, взбалтывая 100 г дегры с дистиллированной водой и после отстаивания титруя часть водного слоя.

*Свободные жирные кислоты* определяют, взбалтывая навеску около 10 г дегры с спиртом и титруя  $\frac{1}{10}$ -норм. спиртовым раствором едкого кали. Если дегра содержит примесь минеральных кислот, то количество свободных жирных кислот представляет разность из най-

денной общей кислотности и ранее определенной минеральной кислотности.

*Примесь волокон кожи* всегда наблюдается в натуральной дегре. Для определения кожных волокон дегру обрабатывают водой, а затем бензином. Для определения природы остатка подвергают его качественному испытанию на содержание азота.

#### Фактис.

Этим именем в технике называют суррогаты каучука, получающиеся из жирных масел нагреванием с серой или воздействием на них хлористой серы. Материалом служит преимущественно льняное масло, реже сурепное, хлопчатниковое, касторовое и др. Различают белый фактис, получающийся при действии на масло хлористой серы и представляющий рыхлую, эластическую, окрашенную в слабый желтоватый цвет массу и коричневый фактис — темно-коричневого цвета, похожий на каучук, но легче, нежели последний, разрывающийся.

Образование фактиса заключается в присоединении к ненасыщенным жирным кислотам по месту двойных связей в одном случае хлористой серы, а в другом случае просто серы, причем последняя отчасти также может замещать водород, а часть ее остается распределенной в продукте в мелкораздробленном коллоидальном виде. Для насыщения льняного масла требуется 30—35% хлористой серы, хлопчатникового — 45%, касторового — около 20%.

Фактис вполне обмыливается спиртовым раствором щелочи, причем белый фактис при этом отщепляет хлор в виде хлористого водорода.

Считается, что хороший фактис должен содержать возможно меньше свободной серы, именно, не более 1%, не более 3% золы и не более 20% веществ, растворимых в ацетоне.

При *исследовании* фактиса навеску в 2—4 г экстрагируют ацетоном в аппарате Сокслета в течение примерно 8 часов. Полученный экстракт содержит свободную серу, неизменное или измененное только частично жирное масло и минеральное масло (как наполняющая, фальсифицирующая примесь). Собственно основное вещество фактиса, насыщенное серой, почти нерастворимо в ацетоне. После отгонки ацетона экстракт сушат при 90—95° и взвешивают, а затем разделяют его обычным путем на обмыливаемую часть (жир) и необмыливаемую (минеральное масло), а также определяют в нем общее содержание серы. В обмыливаемой части также определяют находящуюся там в связанном состоянии серу; разность дает содержание свободной серы. Чтобы установить, из какого масла приготовлен фактис, определяют иодное число и коэффициент обмыливания выде-

ленной обмыливаемой части. В остатке, нерастворившемся в ацетоне, определяют обмыливаемые и необмыливаемые вещества, серу, а в случае исследования белого фактиса также и содержание хлора.

Серу определяют или известным методом Эшка, обычно применяемым при анализе угля, или еще лучше по Роте: в круглодонную  $\frac{1}{2}$ -литровую колбу из иенского стекла вносят 3—4 г исследуемого вещества, около 1,5 г окиси магния и 30—40 куб. см азотной кислоты уд. веса 1,48. Азотную кислоту приливают под тягой, так как тотчас же начинается бурная реакция. Когда реакция протечет, колбу нагревают еще  $1\frac{1}{2}$ —2 часа на песчаной бане до слабого кипения, затем для отгонки избыточной азотной кислоты греют колбу голым огнем при постоянном встряхивании, а остаток прокаливают до начинающегося разложения азотнокислых солей. После охлаждения вливают в колбу еще 10 куб. см крепкой азотной кислоты, нагревают  $\frac{1}{4}$  часа на слабом голом огне и, наконец, на сильном пламени до полного разложения органических соединений. Остаток (обычно белого цвета) растворяют при кипячении в 10 куб. см соляной кислоты уд. веса 1,124, разбавляют 20—30 куб. см воды и осаждают серную кислоту, как обыкновенно, хлористым барием.

Хлор удобнее всего определить по следующему методу, предложенному Прингсгеймом: навеску в 0,2 г анализируемого вещества помещают в стальной тигель, стоящий в чашке с холодной дистиллированной водой, всыпают туда же 16—18-кратное количество перекиси натрия, осторожно перемешивают, закрывают тигель крышкой с отверстием и поджигают, вбрасывая через это отверстие кусок раскаленной железной проволоки. По окончании реакции масса должна быть вполне расплавлена, если этого нет, то, значит, было взято или слишком много или, наоборот, мало перекиси. В случае, если окисление протекает слишком бурно, то для умерения реакции можно прибавить к смеси половинное количество сухой соды. Если же реакция протекает вяло вследствие значительного содержания (50% и более) инертных минеральных соединений в исследуемом веществе, то следует прибавить 0,1 г сахара или нафталина. Тигель, содержащий сплав, вносят в стакан с холодной водой и накрывают часовым стеклом; когда выделение кислорода ослабеет, подогревают стакан. Тигель, освобожденный от содержимого, вынимают, а к полученному раствору, в котором плавают хлопья гидрата окиси железа, прибавляют 3 куб. см насыщенного раствора кислой сернистонатровой соли и столько разбавленной серной кислоты, сколько нужно, чтобы перевести гидрат окиси железа в раствор. Затем стакан, все еще накрытый стеклом, нагревают до прекращения выделения сернистого газа и, прибавив 3 куб. см крепкой азотной кислоты, осаждают галоид

раствором азотнокислого серебра. После этого стакан ставят на некоторое время на водяную баню, чтобы осадок собрался в крупные комья, и определяют хлористое серебро обычным путем.

Этим же методом Прингсгейма можно определять и серу, тогда, конечно, нельзя раствор подкислять сернистонадровой солью и серной кислотой, а берут для этой цели соляную кислоту.

Для определения золы около 1 г фактиса помещают во взвешенную фарфоровую чашечку и осторожно обугливают, избегая образования копоти, затем прокаливают и взвешивают.

Содержание свободных кислот в фактисе определяют, взбалтывая навеску с 20-кратным количеством воды. При этом вода должна давать не более как слабо-кислую реакцию при пробе бумажкой, пропитанной раствором красной Конго.

При нагревании до 100—110° в течение 1 часа сухой белый фактис должен не претерпевать существенного изменения и не выделять кислых паров. После нагревания в течение нескольких часов в запаянной трубке до 150°, по охлаждении фактис не должен носить следов сжатия, а в трубке не должно содержаться кислых паров.

Часто при исследовании фактиса ограничиваются определением общего содержания хлора, серы, золы, обмыливаемых и необмыливаемых веществ непосредственно в исходном материале, а в обмыливаемой части определяют содержание серы, иодное число и коэффициент обмыливания.

Приводим здесь данные анализа продажных сортов фактиса.

	Белый фактис	Коричневый фактис
Содержание серы в ‰ . . . . .	6,3—6,9	3,2—12,7
„ хлора „ ‰ . . . . .	5,0—7,6	0,03—0,22
„ золы „ ‰ . . . . .	1,6—5,2	0,05—0,2
Коэффициент обмыливания . . . . .	230—273	110—193
„ кислотности . . . . .	0,6—2,7	0,3—1,5
Бромное число . . . . .	24—38	98,5—130
Иодное число, вычисленное по бромному . . . . .	37,7—59,7	154,6—204,1
Иодное число, определенное по Вийсу . . . . .	16—31	13—51

Высокое содержание золы в некоторых сортах белого фактиса обуславливается, повидимому, введением отбеливающих веществ.

### Жмыхи и их анализ.

Жмыхами называется побочный продукт маслобойного или масло-экстракционного производства, представляющий собою остаток, получающийся в результате извлечения масла из различных семян и плодов. Жмыхи имеют тот-же качественный состав, что и семена, из которых они получены; количественно они содержат меньше жира и больше остальных как азотистых, так и безазотистых веществ.

Содержание отдельных составных частей в жмыхах далеко не остается постоянным, но изменяется в довольно широких пределах, как показывает следующая таблица, составленная Кюном. Необходимо, однако, заметить, что эти данные получены Кюном для немецких семян (за исключением кокосовых и пальмовых) и что средний состав жмыхов из русских семян, выращенных при других почвенных и климатических условиях, будет, вероятно, несколько отличаться от приведенного в таблице.

Таблица %-го состава жмыхов, составленная Кюном.

Жмыхи.	Сухого вещества			Белков			Жиры			Безазотистых веществ			Клетчатки			Среднее содержание золы
	Минимум	Максимум	Среднее	Минимум	Максимум	Среднее	Минимум	Максимум	Среднее	Минимум	Максимум	Среднее	Минимум	Максимум	Среднее	
Сурепные . . .	80,8	98,2	88,5	17,9	45,5	31,6	4,4	18,8	9,6	7,4	41,6	29,3	1,3	28,4	11,0	7,0
Льняные . . .	81,1	92,2	87,8	20,6	37,8	29,5	6,0	18,2	10,0	19,7	41,3	29,8	5,1	16,8	9,7	8,8
Кокосовые . . .	87,9	94,0	90,6	16,3	37,2	20,6	6,9	22,7	13,2	28,4	47,4	37,4	7,5	21,1	14,2	5,2
Хлопчатни- ковые . . .	85,8	93,4	90,0	18,2	28,3	23,5	5,1	9,8	6,6	26,5	36,7	32,0	17,0	27,0	21,1	6,8
Кунжутные . . .	83,6	91,9	88,9	31,9	42,3	36,6	5,7	19,5	11,9	7,8	30,8	22,4	5,1	18,4	8,1	9,9
Подсолнеч- ные . . .	88,0	92,0	90,0	31,8	44,4	37,3	6,4	17,9	10,6	20,3	28,1	24,1	9,2	12,6	9,9	8,1
Маковые . . .	84,7	95,7	88,5	24,4	37,8	31,9	3,9	17,0	8,2	8,5	29,6	25,9	10,3	22,8	11,5	11,0
Конопляные . . .	83,5	92,2	88,8	25,1	34,4	30,2	4,3	10,2	6,7	12,2	30,3	21,2	16,0	25,9	22,9	7,8
Пальмовые . . .	85,6	93,3	89,5	10,7	24,7	16,9	6,8	29,3	12,0	17,9	52,0	39,0	9,9	30,7	17,4	4,2

Благодаря такому составу, жмыхи представляют одно из очень важных кормовых средств для скота, так как содержат много питательных веществ в компактной, удобной для транспорта форме.

Удобоусвояемость (перевариваемость) питательных веществ, содержащихся в жмыхах, большею частью очень велика, значительно выше, чем перевариваемость питательных веществ травы и сена, хотя

она не абсолютна, как указывают следующие цифры, полученные Вольфом.

Степень усвояемости организмом питательных веществ в %.

Питательный материал	Белковые вещества	Безазотистые вещества	Жиры	Клетчатка
Клеверное сено . . . . .	63,73	74,52	66,24	48,20
Хлопчатниковые жмыхи . .	77,97	54,64	100,0	36,18

Усвояемость отдельных составных частей льняных жмыхов еще больше.

Что касается до особенных свойств, присущих различным жмыхам, то некоторые из них оказывают, например, значительное влияние на качество молока и содержащегося в нем жира, другие увеличивают или уменьшают содержание в нем жира и молочного сахара. Так, например, при питании коровы пальмовыми или подсолнечными жмыхами получается молоко очень богатое жиром натуральной консистенции, тогда как при питании сурепными жмыхами коровье масло получается очень мягкое, почти жидкое.

Впрочем, некоторые виды жмыхов не пригодны для питания животных, так как содержат вещества, вредно действующие на организм, — таковы жмыхи горчицы, касторового семени, жмыхи, остающиеся после извлечения кротонного масла, и некоторые другие. Горчичные жмыхи употребляются для производства столовой горчицы, кунжутные — идут для приготовления халвы. Во всяком случае, жмыхи непригодные по тем или другим причинам в качестве кормового средства, могут быть использованы, как превосходное удобрение для почвы.

Жмыхи, получающиеся при масложитном производстве, представляют собою более или менее твердые, круглые или четырехугольные плитки. Жмыхи экстракционных заводов имеют вид муки или порошка. Последние, обыкновенно, содержат меньше жира и, кроме того, в них всегда задерживаются небольшие количества растворителя, для удаления которого их обрабатывают перегретым паром, почему они обыкновенно не пригодны для корма скота. Для иллюстрации приведем параллельный состав тех и других жмыхов:

		Содержание	
		Жира	Белков
Жмыхи льняного семени	{ прессые . . . . .	9,9%	29,5%
	{ экстракционные . . . . .	2,3 "	33,2 "
" сурепного "	{ прессые . . . . .	9,6 "	31,6 "
	{ экстракционные . . . . .	3,0 "	33,1 "



На территории СССР маслоэкстракционное производство совершенно не развито, а потому и жмыхи этого вида у нас не встречаются в продаже.

*Химическое исследование жмыхов* имеет целью определение в них воды, жира, клетчатки, золы, безазотистых и азотистых веществ, причем при подробных исследованиях определяется отдельно как содержание собственно азотсодержащих белковых веществ, так и содержание других азотистых веществ, не белков, например, глюкозидов, алкалоидов, амидосоединений и т. п. Это представляет некоторый интерес, так как белки представляют большую пищевую ценность, нежели другие азотистые вещества.

Определение воды в жмыхах производится высушиванием определенной навески при  $110^{\circ}$  Ц., так как при  $100^{\circ}$  не все органические вещества теряют всю содержащуюся в них воду. Перед высушиванием жмыхи, конечно, тщательно измельчаются.

Определение жира производится совершенно так же, как и в семенах, т. е. извлечением эфиром измельченных жмыхов в экстракционном аппарате Сокслета.

Количество безазотистых веществ, под каким именем подразумевается целый ряд самых разнообразных веществ, как-то: сахар, глюкоза, камеди, декстрин и т. п., определяется большей частью из разности, вычитая из 100 сумму процентного содержания воды, белков, жира и клетчатки.

Для количественного определения клетчатки существует несколько приемов, из которых наибольшим распространением пользуется способ Генненберга и Штомана, заключающийся в следующем: 3 г измельченного исследуемого вещества кипятят в течение  $\frac{1}{2}$  часа с 200 куб. см разбавленной серной кислоты, крепостью в  $1,25\%$ , затем дают отстояться, декантируют и остаток кипятят таким же образом дважды, каждый раз с 200 куб. см воды. Собранные декантацией растворы отстаиваются в цилиндре, и осевшие на дно частицы присоединяются обратно к исследуемому веществу.

Нерастворившийся остаток затем кипятят в течение  $\frac{1}{2}$  часа с 200 куб. см раствора едкого кали, крепостью в  $1,25\%$ , раствор отфильтровывают через взвешенный фильтр, а остаток еще дважды кипятят по  $\frac{1}{2}$  часу с 200 куб. см воды, переводят на фильтр, где промывают сначала горячей, затем холодной водой и, наконец, последовательно спиртом и эфиром, после чего высушивают при  $100^{\circ}$  и взвешивают.

Зола определяется сжиганием определенной небольшой навески жмыха (2-3 грамма) в платиновом тигле. Сжигание вначале ведут до полного выделения всех летучих веществ над небольшим пламенем

и уже только после полного обугливания усиливают пламя. Для того, чтобы ускорить сжигание трудно сгорающих частиц угля, в тигель, по охлаждении его, прибавляют немного азотноаммиачной соли и вновь прокаливают.

Что касается до определения белковых веществ, то оно сводится к определению азота по Кьельдалю и помножению найденного и выраженного в % количества азота на 6,25.

Как выше, однако, уже было указано, часто представляется интересным знать совершенно точно как содержание собственно белковых веществ, так и количественное содержание других азотистых веществ: глюкозидов, алкалоидов, амидо-соединений и т. под., пищевая ценность которых, по сравнению с белками, значительно меньше.

Для этой цели Штуцер ведет определение следующим образом: 1 — 2 г по возможности мелко измельченного вещества обливаются в стакане 100 куб. см воды, которая нагревается до кипения, затем в стакан прибавляют 0,3 — 0,4 г гидрата окиси меди, по охлаждении процеживают через фильтр из хорошей, не содержащей азота бумаги, осадок промывают на фильтре водой, и в нем по высушивании вместе с фильтром определяется количество азота по способу Кьельдаля. При исследовании веществ, содержащих фосфорнощелочные соли, к каковым относятся и жмыхи, приходится несколько изменить ход работы. Так как вследствие взаимодействия фосфорнокислых щелочей и гидрата окиси меди образуются фосфорномедная соль и свободная щелочь, которая может действовать растворяющим образом на белок, то во избежание этого перед прибавкой гидрата окиси меди к настою прибавляют несколько куб. см раствора квасцов, вследствие чего фосфорно-щелочные соли разлагаются с выделением нерастворимой фосфорно-глиноземной и растворимой сернощелочной соли.

Таким образом определяется азот собственно белковых веществ; вычитая это количество из ранее найденного общего количества азота, в разности получают количество азота, соответствующего другим азотистым веществам.

Указанным путем определяется химический состав жмыхов. Как показали, однако, исследования Кенига и Бемера, а позднее Гоннермана, при оценке жмыхов, как кормового средства, нельзя полагаться на результаты одного химического анализа, а иногда необходимо проверить их достоинство и бактериологически. Это в особенности справедливо для жмыхов с большим содержанием протеиновых веществ, каковы, например, арахидные и подсолнечные, которые нередко содержат различного рода болезнетворные бактерии.

## Л и т е р а т у р а.

- R. Benedikt und F. Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. 5 Aufl. 1908.  
A. Grün, Analyse der Fette und Wachse. 1925.  
D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette. 6 Aufl. 1924.  
L. Ubbelohde, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette. I. II  
und III Bd. 1908 — 1920.  
G. Heffer, Technologie der Fette und Öle. 1906 — 1912.  
Deite-Kellner, Das Glycerin, 1923.  
A. Eibner, Die Ölfarbe in Kunst und Handwerk. 1920.  
W. Fahrion, Chemie der trocknenden Öle. 1911.  
W. Fahrion, Die Härtung der Fette. 2 Aufl. 1921.  
M. F. Jean, Chimie Analytique des Matières Grasses. 1892.  
J. Lewkowitsch, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes. 1904.  
Г. Дубовиц. Химический контроль в жировой промышленности. 1927.  
С. Иванов. Учение о растительных маслах. 1925.  
З. Таланцев. Технология жиров и масел.  
Е. Машкиллейсон. Гидрогенизация жиров. 2-е изд.  
В. Киселев. Краски, масла и лаки. 1926.  
Дейте-Келльнер. Глицерин.  
В. Фарин. Химия высыхающих масел. 1913.  
В. Фарин. Отверждение жиров.

## Ж у р н а л ы:

- Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze.  
Seifensiederzeitung und Revue über die Harz - Fett - und Ölindustrie.  
Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie.  
Маслободно-Жировое Дело. Изд. Всесоюзн. Масло-Жир. Синдиката.
-

## Алфавитный указатель.

- Азеллиновая кислота, 163.  
Активность оптическая, 45.  
Ализариновое масло, 251.  
Арахидное масло, 124, 138, 168.  
" молек. вес жирн. кислот., 80.  
Арахидовая кислота, 4.  
" количествен. определение, 93.  
Ареометр, 34.  
Ацетатный метод разделения стеринов, 113.  
" определен. глицерина, 214.  
Ацетильное число, 75.  
" опред. по Бенедикт-Ульцер, 75.  
Баранье сало, 149, 170.  
Бегеновая кислота, 4, 91.  
 $\alpha$ -бензилдиоксим, 193.  
Бенедикт и Жигмонди, опред. глицерина, 221.  
Бенедикт-Ульцер, опред. ацетильного числа, 75.  
Бенземап, опред. темпер. плавления, 39.  
Бихроматный способ опред. глицерина, 212.  
Бодуэна реакция, 120.  
Браусидиновая кислота, 4.  
Бромирование ненасыщенных кислот, 97, 98.  
Бухнера воронка, 27.  
Варрентрапп, выделение твердых кислот, 85.  
Вегеталин, 199.  
Весы Мора-Вестфала, 37.  
Вийса мет. опред. иодного числа, 64.  
Виноградных косточек масло, 140, 168.  
Вискозиметр Энглера, 47.  
Вода, определение, 25.  
Водорода содержание в жирах, 3.  
Водородное число, 70.  
Вольфбауер, температ. застывания, 41.  
Ворвань, 122.  
" доглинга, 173, 188.  
Воронка Бухнера, 27.  
" Плантамура, 27.  
Воски, 172, 188.  
Воск пчелиный, 178, 188.  
" карнауба, 187, 188.  
" китайский, 187, 188.  
Высыхание масел, 9.  
Высыхающие масла, 125.  
Вязкость, 46.  
Гадолеиновая кислота, 163.  
Гальфена реакция, 119.  
Гануса мет. опред. иодного числа, 65.  
Гаура, окисление ненасыщенн. кислот, 95.  
Генель и Митчель, бромирование ненасыщ. кислот, 97.  
Гекса-бромное число, 71.  
Генэра число, 56.  
Гиднокарповая кислота, 5.  
Гидрогенизация, 190.  
Гидрогенизированные жиры, 190.  
Гидроксильное число, 76.  
" определен. по Норманну, 76.  
" " " Церевитинову, 77.  
Гингтя пикнометр, 35.  
Гипогейная кислота, 4, 94.  
Глицерин, 6, 7, 208.  
" определение, 102.  
" очищенный, 219.  
" дистиллированный, 221.  
" для динамита, 224.  
Говяжье сало, 146, 170.  
Гольде, выделение твердых кислот, 87.  
Горчичное масло, 122, 135, 166.  
Гранитоль, 191.  
Грефе, реакция на фенолы, 107.  
Грин и Гальден, определ. водородного числа, 71.  
Грин и Шенфельд, выделение жирных кислот, 31.  
Грин и Янко, выделение твердых кислот, 87.

- Гусиный жир, 153, 170.  
 Гюбля, мет. определен. iodного числа, 62.  
 Даликан, темпер. застывания, 40.  
 " определен. числа Генэра, 58.  
 Дегра, 265.  
 Деграген, 265.  
 Дельфиний жир, 165, 170.  
 Деревянное масло, 137.  
 Дигитонин, 113.  
 Дигитонинная проба на растительные ма-  
 сла, 113.  
 Диглицериды, определение, 100.  
 Диметилглиоксим, 195.  
 Диоксистерариновая кислота, 5, 95.  
 Древесное масло, 131, 166.  
 Дутые масла, 261.  
 Жирные кислоты, выделение, 28.  
 " " летучие, 84.  
 " " молекул. вес, 79, 80.  
 " " насыщенные, 85.  
 " " не насыщенные, 85.  
 " " растворимые в воде, 84.  
 " " свободные, 54.  
 Жмыхи, 271.  
 Жуков, темпер. застывания, 41.  
 " и Шестаков, определ. глицерина,  
 102.  
 Застывания температура, 39.  
 Земляных орехов масло, 138, 168.  
 Зергер, реакция, 114.  
 Зольтсцен, реакция, 121.  
 Иеколиновая кислота, 163.  
 Иекориновая кислота, 5.  
 Изо - валериановая кислота, 4.  
 " - линоленовая " 5.  
 " - линузиновая " 95.  
 " - олеиновая " 4, 94.  
 " - холестерин, 8.  
 Iодное число внутреннее, 70, 94.  
 " " истинное, 69.  
 " " жирных кислот, 94.  
 " " по Вальеру, 64.  
 " " " Вийсу, 64.  
 " " " Ганусу, 65.  
 " " " Гюблю, 62.  
 " " " Маргошесу, 66.  
 " " " Мейген и Виноградову,  
 69.  
 " " " Роземунду, 66.  
 " " " Швейцер и Лунгвич, 69.  
 Какао масло, 144, 168.  
 Калипсоль, 246.  
 Канифоль, 108.  
 " в мыле, 232.  
 " олифе, 259.  
 Канифольные масла, 106.  
 Канифольный клей, 243.  
 Каприновая кислота, 4.  
 Каприловая " 4.  
 Капроновая " 4.  
 Карнаубиловый спирт, 6.  
 Карнаубовая кислота, 4.  
 Касторовое масло, 139, 168.  
 " " гидроксильн. число, 79.  
 " " молекул. вес жирных  
 кислот, 80.  
 Кедровое масло, 132, 166.  
 Кетсторфера число, 54.  
 Кислорода содерж. в жирах, 3.  
 Кислотности коэффициент, 52.  
 Китайский воск, 187, 188.  
 Китайское сало, 145, 168.  
 Китовый жир, 164, 170.  
 Клупанодоновая кислота, 5, 94.  
 Кокосовое масло, 121, 141, 168.  
 Кокцерилловый спирт, 6.  
 Кокцериновая кислота, 5.  
 Колориметрическое исследован. жиров, 23.  
 Колориметр Штаммера, 24.  
 Кольцовое масло, 80, 134.  
 Консистентные смазочные материалы, 245.  
 Конопляное масло, 79, 128, 166.  
 Конское сало, 152, 170.  
 Корифоль, 196.  
 Коровье масло, 153, 170.  
 Костяной жир, 152, 170.  
 Коэффициент кислотности, 52.  
 " летучести, 91.  
 " обмыливания, 54.  
 " расширения, 33.  
 " светопреломления, 42.  
 " эфирности, 56.  
 Кремومتر Шевалье, 16.  
 Крестоцветные, 122.  
 Крисмера число, 49.  
 Критическая температура растворимости, 49.  
 Кунероль, 199.  
 Кукурузное масло, 136, 166.  
 Кунжутное масло, 79, 120, 121, 133, 166.  
 " восстановленное, 196.



- Рапиновая кислота, 4.  
 Раст, определен. молекулярного веса, 82.  
 Растворимость жиров, 48.  
 Рейхерт-Мейссля число, 59.  
 Рефрактометр: масляный, 44.  
     "    Цейсса, 43.  
 Рицин, 139.  
 Рициноловая кислота, 5, 94, 252.  
 Рицинолсерная кислота, 252.  
 Рицизлаидиновая кислота, 5.  
 Роземунд, определен. iodного числа, 66.  
 Рыбий жир, 162, 170.  
 Рыжиковое масло, 122, 135, 166.  
 Сало говяжье, 80, 146, 170.  
     "    свиное, 80, 149, 170.  
     "    сырец, 15.  
 Салолин, 191.  
 Саломас, 191, 196.  
 Сапонин, 241.  
 Сативиновая кислота, 95.  
 Сезамин, 134.  
 Сезамоль, 134.  
 Сера, определение в маслах, 122.  
 Сиккатив, 259.  
 Сокслет, определ. жира в молоке, 17.  
 Сокслета экстрактор, 10.  
 Солидол, 246.  
 Спектроскопическое исследование, 46.  
 Спермацет, 172, 173.  
 Спермацетовое масло, 172, 188.  
 Стеарин, 199.  
 Стеариновая кислота, 4, 91, 92.  
 Стеариновые свечи, 199.  
 Стерины, 7, 8.  
 Сурепное масло, 79, 80, 122, 134, 166.  
 Тальгин, 191, 196.  
 Тальголь, 196.  
 Таририновая кислота, 5.  
 Твитчель, определен. канифоли, 109.  
 Температура застывания, 39.  
     "    вспышки, 51.  
     "    кипения жирных кислот, 91.  
     "    плавления, 38.  
 Терапичная кислота, 163.  
 Тиглиновая кислота, 4.  
 Титр жира, 40.  
     "    сала, 147.  
 Товот, 246.  
 Толленс и Шмидт, 16.  
 Тортелли и Яффе, реакция, 122.  
 Точка каплепадения, 247.  
 Тресковый жир, 162, 170.  
 Тунговое масло, 131, 166.  
 Турнантовое масло, 137.  
 Тюленья ворвань, 164, 170.  
 Тююников, опред. нафтеновых кислот, 232.  
 Уббелоде, точка каплепадения, 247.  
 Углерода содержание в жирах, 3.  
 Удельный вес, определение, 32.  
 Удельная плотность, 46.  
 Фактис, 268.  
 Фарнштейнер, бромирование, 98.  
 Фенол, 240.  
 Физетоловая кислота, 4.  
 Финкнер, температ. застывания, 41.  
 Фитостерин, 8, 111.  
 Фитостерин-ацетат, 113.  
 Флорицин, 140.  
 Фокин, определ. водородного числа, 70.  
 Формалин, 241.  
 Фрезениус и Шульце, уд. вес, 36.  
 Фуз, определение, 128.  
 Хагер-Сальковского реакция, 175.  
 Хлопкожар, 192.  
 Хлопчатниковое масло, 119, 120, 132, 166.  
     "    "    восстановленн. 196.  
     "    "    гидроксильн. число, 79.  
     "    "    молек. вес жирных кислот, 80.  
 Холестерин, 7, 111, 113.  
 Цветные реакции жиров, 118.  
 Цейгель и Фанто, определ. глицерина, 217.  
 Цейсса рефрактометр, 43.  
 Церевитинов, гидроксильное число, 77.  
 Черезин, 107.  
 Цериловый спирт, 6.  
 Церотиновая кислота, 4.  
 Цетиловый спирт, 6.  
 Цетин, 174.  
 Число Крисмера, 49.  
     "    Генэра, 56.  
     "    Поленске, 59.  
     "    Рейхерт-Мейссля, 59.  
 Чугаева реак. ив, 195.  
 Шальмугровая кислота, 5.  
 Шевалье, кремومتر, 16.  
 Шерстяной жир, 174, 188.  
 Шершевский, 50.  
 Шпитц и Гениг, 104.

- Ширенгеля трубка, 37.  
Штаммера колориметр, 24.  
Штебер, темпер. вспышки воска, 52.  
Шэдлер, содержание свободн. кислот, 54.  
Эйбнер и Муггенталер, гексабромное число, 71.  
Экспортное масло, 154.  
Экстракция жира, 10.  
Экстрактор Сокслета, 10.  
Экстракционный метод определения глицерина, 102.  
Эландиновая кислота, 4.  
" реакция, 115.  
Элементарный состав жиров, 3.  
Элеомаргариновая кислота, 5, 131.  
Энглера вискозиметр, 47.  
Эруковая кислота, 4, 94.  
Эфирности коэффициент, 56.  
Ядропальмовое масло, 143, 168.  
Японская кислота, 5.  
Японский воск, 145, 168.



## ОГЛАВЛЕНИЕ.

	Стр.
I. Химическое строение и свойства жиров . . . . .	3
II. Определение жира в сырых материалах . . . . .	10
Определение масла в семенах . . . . .	10
" сала в сале-сырце . . . . .	15
" жира в молоке . . . . .	15
III. Исследование жиров . . . . .	22
Набор пробы . . . . .	22
Органолептический и колориметрический способ исследования внешних свойств жира . . . . .	23
Определение содержания воды в жире . . . . .	25
" в жире посторонних загрязняющих примесей . . . . .	26
Подготовка жира для дальнейшего анализа . . . . .	27
Фильтрация . . . . .	27
Высушивание . . . . .	28
Отвешивание пробы . . . . .	28
Выделение для анализа нерастворимых в воде жирных кислот . . . . .	28
A. Исследование физических свойств жиров . . . . .	32
Определение удельного веса . . . . .	32
" температуры плавления . . . . .	38
" " застывания жиров и жирных кислот . . . . .	39
" коэффициента преломления света . . . . .	42
" способности вращать плоскость поляризации . . . . .	45
Спектроскопическое исследование жиров . . . . .	46
Определение удельной густоты . . . . .	46
Растворимость . . . . .	48
Определение критических температур растворения . . . . .	49
Температура вспышки жиров . . . . .	51
B. Химическое исследование жиров . . . . .	52
Определение коэффициента кислотности . . . . .	52
" " обмыливания . . . . .	54
Коэффициент эфирности . . . . .	56
Определение числа Генэра . . . . .	56
" содержания летучих жирных кислот . . . . .	59
Числа Рейхерт-Мейссля и Поленске . . . . .	59
Определение иодного числа или коэффициента ненасыщенности жира . . . . .	61
Истинное иодное число . . . . .	69
Внутреннее иодное число . . . . .	70
Водородное число . . . . .	70
Гекса-бромное число . . . . .	71
Ацетильное число . . . . .	75
Гидроксильное число . . . . .	76



- Котельников, В. Г. Почва и ее жизнь. 1926. Ц. 32 к.  
 Крайко. Успехи текстильной химии. 1926. Ц. 2 р. 40 к.  
 Курбатов, В. Я. Закон Д. И. Менделеева, 1925. Ц. 4 р.  
 Его же. Химия коллоидов и студной. 1925. Ц. 2 р. 80 к.  
 Кюстер, Ф. В. Табл. логарифм. для хим., фармац., врач. и физ. 1924. Ц. 1 р.  
 Лазарев, П. П., акад. Гельмгольтц. 1925. Ц. 1 р. 50 к.  
 Его же. Столетов, Умов, Лебедев, Голицыны. 1926. Ц. 1 р.  
 Данишевский, П. Физика за последние двадцать лет. 1928. Ц. 3 р. 75 к.  
 Левинсон-Лессинг, Ф. Ю., акад. Петроград. 1925. Ц. 4 р. 25 к.  
 Его же и Белянин, Д. С. Петрографич. таблицы. 1926. Ц. 2 р. 60 к.  
 Лейкман, Л. К. Словаря назван. хим. реакт. (2-ое изд.). Ц. 1 р. 60 к.  
 Лешан, В. Энергия и энтропия. 1924. Ц. 40 к.  
 Леммель, Р. Принцип относительности. 1924. Ц. 50 к.  
 Ляпин, В. Н. Металлургия чугуна, железа и стали. Т. III, ч. 1. 1926. Ц. 7 р. 75 к. Т. III  
 ч. II. 1927. Ц. 13 р. 50 к.  
 Лоханский, И. И. Основы коксов. и улав. пробочн. прод. 1928. Ц. 5 р. 20 к.  
 Лукашук, А. Гелий, его применение и добычание. 1925. Ц. 40 к.  
 Людовик, П. Радиоактивность. 1926. Ц. 1 р.  
 Лялин, Л. М. Химич. техн. орган. вещ. Ч. II, Вып. III. 1924. Ц. 1 р. 40 к.  
 Его же. Химия хлеба. 1926. Ц. 1 р. 50 к.  
 Его же. Производственный контроль виноварения. 1928. Ц. 3 р. 75 к.  
 Маллисон, Г. Деготь, цек, битум и асфальт. 1927. Ц. 1 р. 10 к.  
 Мантель, И. Производство угольных электродов. 1926. Ц. 1 р. 35 к.  
 Марнович, М. Б. Производство колесной мази. 1926. Ц. 85 к.  
 Меншуткин, Б. Н. Карбоциклические соединения. 1926. Ц. 6 р. 50 к.  
 Монахов, А. А. Как надо мочить лен. 1925. Ц. 25 к.  
 Мостович, В. Я. Пробирное искусство 1928 Ц. 3 р.  
 Наумов, В. А. Химия коллоидов. 1925. Ц. 3 р. 50 к.  
 Некрасов, В. В. Химия отражающих веществ. 1926. Ц. 2 р. 50 к.  
 Его же. Боевые и отравл. вещества (табл.). 1927. Ц. 37 к.  
 Несосельштауэр, Г. З. Быстрорежущая сталь. 1924. Ц. 90 к.  
 Никитин, И. И. Очерки по химии древесины. 1926. Ц. 2 р. 25 к.  
 Его же. Химическая переработка древесины. 1924. Ц. 1 р.  
 Ногин, К. Смолокурно-скипидарное производство. 1924. Ц. 90 к.  
 Его же. Дегтекурение. 1925. Ц. 50 к.  
 Его же. Судял перегонка дерева листь. и хвойных пород. 1926. Ц. 5 р. 80 к.  
 Окнов, М. Г. Производство металлов и их основные свойства. 1925. Ц. 1 р. 25 к.  
 Оселанский, В. А., акад. Микроорганизмы, как химические реактивы. 1924. Ц. 45 к.  
 Ост, Г. Химическая технология. Вып. I. Красящие и волокистые вещества. Под ред.  
 А. Е. Порай-Кошица. 1924. Ц. 1 р. 30 к. Вып. II. Металлургия. Пер. под ред.  
 и с доп. А. Л. Вабошина. 1925. Ц. 1 р. 25 к. Вып. III. Строительные и вяжущие  
 материалы. Стекло. Керамика. Перевод под ред. И. Ф. Пономарева. 1925. Ц. 1 р.  
 35 к. Вып. IV. Теплота, холод. Основная хим. вром. 1927. Ц. 4 р. 15 к. Вып. V.  
 Жиры, сахар, крахмал, целлюлоза, брожение. 1927. Ц. 2 р. 90 к.  
 Оствальд, В. Краткое руководство по коллоидной химии. 1925. Ц. 1 р. 75 к.  
 Павелов, М. А. Металлургия чугуна. Вып. I. 1924. Ц. 2 р.  
 Петров, Г. С. и Рабинович, А. Ю. Расщепление жиров и получение глицерина.  
 1928. Ц. 4 р. 40 к.  
 Периодическая система элементов. Закон Д. И. Менделеева. (Таблица.) 1927. Ц. 45 к.  
 Поуэлл, А. Р. и Шеллер, Е. Р. Анализ минералов и руд, содерж. редкие элементы. 1928  
 Ц. 4 р. 40 к.  
 Преисс, Е. Производство крахмального сахара 1928. Ц. 3 р. 40 к.  
 Рабинович, А. Что каждый должен знать по химии. 1925. Ц. 40 к.  
 Радецкий, П. С. и Никитин, В. А. Логарифмическая линейка. 1925. Ц. 1 р. 25 к.  
 Радциг, А. А. Джемс Уатт и изобретение паровой машины. 1924. Ц. 75 к.  
 Резерфорд, Лодж, Эдингтон. Атомы, электроны, эфир. 1924. Ц. 75 к.  
 Рюмлер, А. Старное производство. 1924. Ц. 6 р.  
 Садиков, В. С. Химия жизни. Вып. II 1928. Ц. 3 р. 30 к.  
 Сборник памяти А. А. Чугаева. Под ред. акад. В. Н. Ипатьева. 1924. Ц. 1 р.  
 Свен, П. В. Азбука горения. 1925. Ц. 50 к.  
 Селяков, Н. Я. Техника и рентгеновы лучи. 1925. Ц. 1 р. 10 к.  
 Сборник докладов IV Менделеевского Съезда. 1926. Ц. 3 р. 25 к.  
 Сведберг. Образование коллоидов. 1927. Ц. 1 р. 10 к.  
 Серные колчеданы СССР. 1927. Ц. 2 р.  
 Сиско, Ф. Т. Произв. электростали. 1927. Ц. 3 р. 25 к.  
 Содди, Ф. Радий и его разгадка. 1924. Ц. 1 р. 25 к.

0-43

- 71.750 -

Цена 4 р. 25 к.

Р.

- Сообщения о научно-технических работах в Республике. Вып. XII. 1924. Ц. 50 к. Вып. XIII. 1924. Ц. 50 к. Вып. XIV. 1924. Ц. 2 р. Вып. XV (2 Съезд научн. деят. по металл.) 1924. Ц. 3 р. Вып. XVI. 1925. Ц. 3 р. 25 к. Вып. XVII. 1925. Ц. 75 к. Вып. XVIII. 1925. Ц. 75 к. Вып. XIX. 1925. Ц. 40 к. Вып. XX (IV Межд. съезд). 1925. Ц. 3 р. 25 к. Вып. XXI. 1926. Ц. 70 к. Вып. XXII. 1927. Ц. 2 р. 50 к. Вып. XXIII (Всесоюзный Съезд Минер.). 1928. Ц. 1 р. 50 к. Вып. XXIV (2-ая конф. по физ. хим. вопр. — Электрич. и электро-химич. свойства металлов 1928). Ц. 4 р. 75 к. Вып. XXV (Труды III Всесоюзн. Съезда Физиологов). 1928. Ц. 3 р.
- Справочник Отдела Химической Промышленности имени А. Я. Карпова. Вып. IV. А. В. Порай-Кошик при участии Д. Н. Грибоедова. Производство органических красящих веществ. 1924. Ц. 10 р.
- Тананашев, Н. А. Капельный метод качества хим. анализа 2-ое. изд. 1928. Ц. 1 р. 35 к.
- Тредвелл, Ф. Таблицы качественного химич. анализа. 1924. Ц. 90 к.
- Турпаев, М. А. Практика посуда сельди в Астрахани. 1922. Ц. 2 р. 75 к.
- Уинни, У. О значении работ русских химиков для мировой химии. 1924. Ц. 35 к.
- Успехи Биологической Химии. Под ред. акад. В. Л. Омельянского. Вып. I. 1924. Ц. 3 р. 25 к. Вып. II. 1925. Ц. 2 р. 50 к. Вып. III. 1926. Ц. 2 р. 70 к. Вып. IV. 1926. Ц. 4 р. 10 к. Вып. V. 1927 г. Ц. 3 р. 15 к.
- Успехи современной дизельной техники. Под ред. проф. В. Ю. Гиттиса. 1924. Ц. 4 р.
- Успехи тепловой техники. Под ред. проф. А. А. Радлига. 1924. Ц. 3 р.
- Федоровский, Н. М. Опыт прикладной минералогии. 1924. Ц. 1 р. 25 к.
- Его же. Главн. минер., употреба. в хим. промышл. 1925. Ц. 15 к.
- Его же. Минеральные богатства СССР и перспективы их использования. 1925. Ц. 55 к.
- Его же. На Урале. 1926. Ц. 1 р. 50 к.
- Его же. Минералы в пром. и сельском хоз. 1927. Ц. 6 р. 75 к.
- Федосьев, П. П. Технич. анализ минер. возм. Ч. I. 1922. Ц. 80 к. — Ч. II. 1924. Ц. 1 р. 50 к. Ч. III. 1925. Ц. 1 р. 75 к. — Ч. IV. 1926. Ц. 1 р. 70 к. — Ч. V. 1926. Ц. 2 р. 35 к.
- Его же. Крупная химическая промышленность за последнее десятилетие. 1925. Ц. 1 р.
- Ферсман, А. Е., акад. Химические проблемы промышленности. 1924. Ц. 35 к.
- Фишер, Ф. Искусств. получение жидкого топлива. 1927. Ц. 4 р. 75 к.
- Флансерман, Ю. Н. Фосфоритовые удобрения и их производство в СССР. 1925. Ц. 30 к.
- Фосфориты, как несовершенное удобрение. 1925. Ц. 2 р.
- Фрейндлих, Г. Коллоидная химия и биология. 1926. Ц. 55 к.
- Фриделендер, Р. Г. Коллоид, его свойства и применение. 1925. Ц. 30 к.
- Хавешин, Г. В. и Панет, Ф. Радиоактивность. 1925. Ц. 2 р. 25 к.
- Химико-Технический Справочник. Ч. I. Ископаемое сырье. Под ред. акад. А. Е. Ферсман и Щербакова. 1923. Ц. 2 р. 25 к. Ископаемое сырье не экономическим областям СССР. Вып. II. 1925. Ц. 4 р. 50 к.
- Химико-Технический Справочник. Ч. IV. Растительное сырье. Под ред. В. Н. Любименко. Вып. III Кормовые растения. 1927. Ц. 2 р. Вып. IV. Пряные растения. 1927. Ц. 1 р. 60 к.
- Хлепин, Г. В. Военно-санит. основы противогазового дела. 1928. Ц. 3 р.
- Его же. Химическая промышленность и народное здоровье. Часть I. 1920. Ц. 25 к. Часть II. 1921. Ц. 25 к. Часть III. 1922. Ц. 25 к. Часть IV. 1924. Ц. 60 к.
- Центнершвер, М. Г. Очерки по истории химии. 1927. Ц. 2 р. 75 к.
- Челищев, В. В. Контактно-каталитические процессы в области органических соединений и их приложение в технике. 1927. Ц. 4 р. 10 к.
- Чечетт, Г. О. Обогащение полезных ископаемых. Вып. I. 1924. Ц. 3 р. Вып. II. 1925. Ц. 3 р. Вып. IV и V. 1927. Ц. 4 р. 25 к.
- Чугаев, А. А. Д. И. Менделеев. 1924. Ц. 25 к.
- Шарвин, В. В. М. Бергло. 1927. Ц. 70 к.
- Шварц, Р. Химия неорганических комплексных солей. 1926. Ц. 80 к.
- Шварц, Г. и Лаунер, Г. От обугливания сена к образованию угля в природе. 1926. Ц. 1 р. 35 к.
- Шен, М. Проблемы брожения. Факты и гипотезы 1927. Ц. 2 р.
- Шестаков, Л. М. Краткий курс лекций по произв. светилых газов и технол. нефти, жира, и масел. 1928. Ц. 3 р. 40 к.
- Шперль, Г. Фотографический справочник. 1927 г. Ц. 2 р. 10 к.
- Штаудингер, Г. Качественный органический анализ. 1926. Ц. 1 р. 40 к.
- Шток, А. Ультра-структурная химия. 1924. Ц. 50 к.
- Щукарев, А. Н. Испытание теплоотворной способности топлива методом сжигания его в сдвиге кислорода. 1923. Ц. 1 р. 60 к.
- Эгли-Рюат. Несчастные случаи при химич. работах. 1926. Ц. 1 р. 45 к.
- Эльманович, Н. А. Современные способы очистки питьевой воды. 1925. Ц. 90 к.
- Эмих, Ф. Микрохимический анализ. Пер. 1926. Ц. 2 р. 20 к.
- Яновкин, А. А. Основные законы и понятия химии. Вып. I. 1923. Ц. 1 р. Вып. II. 1925. Ц. 45 к.