

Z Zakładu Chemji Farmaceutycznej i Toksykologicznej  
Uniwersytetu Warszawskiego.  
Kierownik prof. dr J. Zaleski.

BOLESŁAW BRONISŁAW OLSZEWSKI.

## **Badania nad rozróżnianiem olejów roślinnych zapomocą rozpuszczalności ich w mieszaninach acetonu i alkoholu metylowego.**

### *OGÓLNE UWAGI O ROZRÓŻNIANIU OLEJÓW.*

Oleje roślinne, jak wszystkie tłuszcze, są mieszaniną glicerydów kilkunastu kwasów tłuszczowych; przytem w skład różnych olejów wchodzi nie tylko podobne, ale nawet jedne i te same glicerydy, wskutek czego rozróżnianie olejów bywa nieraz trudne. Dlatego też już oddawna wprowadza się coraz nowe metody badania, mające na celu rozróżnianie tłuszczów i wykrywanie w nich domieszek ubocznych.

Obecnie przy analizie tłuszczów stosuje się zarówno oznaczenia fizyczne jak i chemiczne.

Z pośród stałych fizycznych oznacza się: ciężar właściwy, punkt topnienia, punkt krzepnięcia i refrakcję. Oznaczenie refrakcji pierwszy raz zastosowano w 1886 r. przy badaniu masła, i od tego czasu ma ona duże znaczenie przy analizie tłuszczów.

Z pośród prób chemicznych już oddawna znalazła zastosowanie próba elaidynowa z kwasem azotowym, zawierającym tlenki azotu. Została ona wprowadzona około 1820 r. do badania oliwy; następnie zapomocą tej próby zaczęto odróżniać oleje schnące od nieschnących. W 1864 r. zalecił Haucheorne<sup>1)</sup> badanie olejów zapomocą kwasu azotowego o c. wł. 1,3, który nie powinien zawierać tlenków azotu. Przy tej próbie otrzymuje się z różnemi olejami często odmienne zabarwienia, co może służyć do ich charakterystyki, przyczem oleje nieschnące krzepną. Następnie znaleziono cały szereg prób barwnych, charakterystycznych dla poszczególnych olejów, jak bawełniany, łogowy, brzoskwiniowy, morelowy i inne.

<sup>1)</sup> Ubbelohdes Handb. d. Oele u. Fette II, 33 (1920).

Próbowano również zastosować przy badaniu tłuszczów ilościowe oznaczenia, bądź to niektórych składników w nich zawartych, bądź też ilości przyłączonych przez tłuszcze chlorowców lub innych związków. Naprzykład starano się oznaczyć ilość bromu, który wiąże się z tłuszczem. Zapoczątkował to w 1857 r. C a i l l e t e t, a później pracowało nad tą sprawą wielu innych chemików. Ilość związanego przez tłuszcz bromu zaczęto nazywać liczbą bromową. Z biegiem czasu metoda ulegała krytyce i zmianom i obecnie nie znajduje większego zastosowania.

Zjawienie się w 1873 r. na rynku handlowym margaryny było bodźcem do opracowania całego szeregu metod, mających na celu oznaczanie stałych chemicznych w tłuszczach. Pierwotnie chodziło o odróżnienie margaryny od masła. W 1877 r. została wprowadzona liczba H e h n e r a, a w dwa lata później w 1879 r. K ö t t s t o r f e r ogłosił pracę o liczbie zmydlenia. W tym samym roku R e i c h e r t opracował metodę oznaczania lotnych kwasów tłuszczowych, która następnie została zmodyfikowana przez M e i s s l a i jest obecnie znana pod nazwą liczby R e i c h e r t a - M e i s s l a. W 1904 r. jako dopełnienie powyższej liczby wprowadzono liczbę P o l e n s k i e g o. W 1887 r. B e n e d i k t i U l z e r opracowali oznaczenie liczby acetylowej. W 1884 r. zostało podane przez H ü b l a oznaczenie liczby jodowej, która dotychczas jest jedną z najważniejszych cech charakterystycznych dla tłuszczów. Pierwotny przepis ulegał następnie modyfikacjom, proponowanym przez W a l l e r a, W i j s a, H a n u s z a i innych. Trzeba jednak zauważyć, że największa ilość oznaczeń liczby jodowej, jaka istnieje w specjalnej literaturze, została wykonana pierwotną metodą H ü b l a. W 1922 r. W i n k l e r ogłosił nową metodę oznaczania liczby jodowej zapomocą bromowania; metoda ta została wprowadzona do szóstego wydania farmakopei niemieckiej. W 1925 r. K a u f m a n n<sup>2)</sup>, stwierdziwszy, że wolny rodan zostaje wiązany przez tłuszcze podobnie jak brom i jod, opracował metodę oznaczania liczby rodanowej, nazwanej przez niego rodanometryczną liczbą jodową, gdyż wyniki zostają przeliczone na jod. Rezultaty otrzymywane tą metodą różnią się znacznie od rezultatów otrzymywanych innemi metodami. Mianowicie liczba rodanowa i liczba jodowa kwasu olejowego i wogóle kwa-

<sup>2)</sup> H. P. K a u f m a n n, Arch. Pharm. u. Ber. pharm. Ges. 710 (1925).

sów o jednym wiązaniu podwójnem są naogół zgodne, podczas gdy liczba rodanowa kwasu linolowego, zawierającego dwa wiązania podwójne, jest dwa razy mniejsza od jego liczby jodowej. Dzięki temu, mając te dwie liczby, można obliczyć w badanym tłuszczu ilość kwasów tłuszczowych, względnie glicerydów, nasyconych i nienasyconych: olejowego i linolowego<sup>3)</sup>. Liczba rodanowa kwasu linolenowego o trzech podwójnych wiązaniach wynosi około  $\frac{2}{3}$  jego liczby jodowej. W obecności tego kwasu również można oznaczyć skład olejów, lecz oprócz liczby rodanowej i liczby jodowej należy określić ilość kwasów tłuszczowych nasyconych. W ten sposób K a u f m a n n i K e l l e r<sup>4)</sup> obliczyli składniki oleju lnianego.

Chociaż rozporządzamy obecnie tak znaczną ilością metod, pomimo to rozróżnianie olejów bywa często trudne. W każdym razie jedna czy dwie próby zazwyczaj nie pozwalają na rozstrzygnięcie sprawy, lecz należy wykonać cały szereg prób i oznaczeń. Poniżej przytaczam kilka przykładów. Liczba jodowa jest jedną z najbardziej charakterystycznych stałych chemicznych tłuszczów, jednakże bez innych danych nie może ona służyć do rozróżniania olejów, ponieważ różne oleje mają jednakowe liczby jodowe. Naprzykład z pośród więcej rozpowszechnionych olejów liczbę jodową około 100 wykazują następujące: arachidowy, brzoskwiniowy, gorczyczny, migdałowy, morelowy, rzepakowy i śliwkowy; zaś liczbę jodową zbliżoną do 135 mają oleje: makowy, słonecznikowy i sojowy. Jeszcze mniejsze różnice występują przy liczbie zmydlenia; u większości olejów wynosi ona około 190 (187—198), i dosyć rzadko spotyka się większe odchylenia; więc naprzykład olej rzepakowy i oleje gorczyczne mają liczbę zmydlenia zbliżoną do 175.

### ROZPUSZCZALNOŚĆ OLEJÓW W CIECZACH ORGANICZNYCH.

Zachowanie się olejów w stosunku do cieczy organicznych jest swoiste i charakterystyczne. Rozpuszczają się one łatwo w acetonie, chloroformie, czterochlorku węgla, dwusiarczku wę-

<sup>3)</sup> H. P. Kaufmann, Z. angew. Chem. 41, 1046 (1923).

<sup>4)</sup> H. P. Kaufmann i M. Keller, Z. angew. Chem. 42, 20 i 73 (1929).



gła, eterze etylowym, eterze naftowym i benzynie; naogół mało rozpuszczają się w alkoholach etylowym i metylowym i nie rozpuszczają się w wodzie. Nieco odmiennie zachowują się oleje krotonowy i rycynowy. W wymienionych alkoholach olej krotonowy rozpuszcza się znacznie łatwiej, a olej rycynowy nawet bardzo łatwo. Ten ostatni olej nie rozpuszcza się natomiast w benzynie i eterze naftowym, co jest spowodowane obecnością w oleju rycynowym glicerydu oksykwasu rycynowego. Należy dodać, że w alkoholach łatwiej rozpuszczają się wolne kwasy, niż odpowiadające im glicerydy, i tem objaśnia się łatwiejsza rozpuszczalność silnie skwaśniałych olejów.

Niektóre oleje wytłoczone na ciepło, jak lniany i rzepakowy, dają z acetonem mętne lub opalizujące roztwory. Oleje te są również mocniej zabarwione (odcienie brunatne), niż oleje wytłoczone na zimno.

Obserwując rozpuszczalność olejów w mieszaninach acetonu i alkoholu metylowego, z których pierwszy jest dobrym, a drugi złym rozpuszczalnikiem, zauważyłem, że różne oleje roślinne zachowywały się odmiennie.

Jeżeli do próbówki z roztworem oleju w acetonie (2 g oleju w 10 cm<sup>3</sup> acetonu) dodawać małemi porcjami alkoholu metylowego, to zjawia się zmętnienie, które znika początkowo zaraz po skłóceniu cieczy i dopiero po dodaniu pewnej większej ilości alkoholu metylowego utrzymuje się trwale. Taki mętny roztwór pozostawiony w spokoju po pewnym czasie rozdziela się na dwie warstwy: górną acetonową i dolną olejową.

Przy prowadzeniu doświadczeń w jednakowej temperaturze pokojowej i przy zachowaniu innych jednakowych warunków zauważyłem, że w roztworach różnych olejów wspomniane wyżej nieznikające zmętnienie zjawiało się po dodaniu niejednakowych, często znacznie różniących się, ilości alkoholu metylowego; naogół tem więcej zużywało się alkoholu metylowego, im większa była liczba jodowa i refrakcja badanego oleju. Dla przykładu przytaczam kilka liczb.

2 g oleju w 10 cm<sup>3</sup> acetonu zużywało:

Oliwa	około 2,0 cm <sup>3</sup> alkoholu metylowego				
Olej migdałowy	"	2,2	"	"	"
" łogowy	"	2,6	"	"	"

Olej bawełniany około  $2,9 \text{ cm}^3$  alkoholu metylowego

„ sojowy	„ 3,6	„	„	„
„ makowy	„ 3,8	„	„	„
„ lniany	„ 5,0	„	„	„

Przytoczone rezultaty skłoniły mnie do opracowania szczegółowych warunków, w których wykonane doświadczenie mogłoby służyć do odróżniania olejów. Podane wyżej liczby mają znaczenie względne, bo przedewszystkiem zależą od temperatury, w której prowadzi się doświadczenie. Już różnica 1 stopnia powoduje zwiększenie lub zmniejszenie ilości alkoholu metylowego, wynoszące około  $0,1 \text{ cm}^3$ . Czem wyższa jest temperatura, tem później roztwór mętnieje. Na wahania temperatury wpływa nietylko temperatura pokoju, ale również sposób skłócania cieczy i trzymania próbówki (palcami czy całą dłonią). Wskutek tego wyniki otrzymywane w pierwszych doświadczeniach nie mogły być zgodne.

Drugim czynnikiem w dużym stopniu wpływającym na otrzymywane rezultaty jest wilgoć (woda). W początkowych doświadczeniach otrzymywałem kilkakrotnie niezgodne wyniki wskutek niedostatecznego wysuszenia probówek; dlatego następnie wysuszone na powietrzu probówki przeprowadzałem jeszcze przez płomień palnika, po chwili zamykałem je korkiem i pozostawiałem do ostygnięcia.

Za najodpowiedniejszą do swoich doświadczeń przyjąłem temp.  $20^0$ , gdyż jest to temperatura najczęściej stosowana przy oznaczaniu stałych fizycznych, przyczem temperatura pokojowa jest zwykle niższa. Podczas wykonywania doświadczenia ciecz w probówce zawsze się nieco ogrzewa.

Celem utrzymania temperatury możliwie bez zmian, zamkniętą zwykłym korkiem probówkę z acetonowym roztworem oleju wstawiałem do zlewki z wodą, a następnie umieszczałem tę zlewkę w drugiej większej, również napełnionej wodą. W wewnętrznej zlewce obok probówki z roztworem oleju znajdował się termometr. Ogrzewając większą zlewkę na małym płomieniu palnika lub dolewając do niej zimniejszej wody, można łatwo utrzymać w wewnętrznej zlewce stałą temperaturę  $20^0$  bez większych wahań.

Po długim szeregu prób wypracowałem określony sposób postępowania dla oznaczenia ilości alkoholu metylowego, którą

należy dodać, żeby wywołać zmętnienie w roztworze oleju w acetonie, i według tego sposobu postępowania wykonałem cały szereg oznaczeń z rozmaitemi olejami. Ilość centymetrów sześciennych alkoholu metylowego, która wywołuje w temp. 20° zmętnienie w roztworze 2 g oleju w 10 cm<sup>3</sup> acetonu nazywam *liczbą metanolową* oleju.

### OZNACZENIE LICZBY METANOLOWEJ.

W suchej probówce (18 mm × 160 mm) odważałem 2 g oleju z dokładnością do 0,01 g, rozpuszczałem w 10 cm<sup>3</sup> acetonu, odmierzanego dokładnie cylinderkiem, i z wąskiej biurety z podziałkami na  $\frac{1}{50}$  cm<sup>3</sup> dolewałem alkoholu metylowego, początkowo 1 cm<sup>3</sup>, a później małymi porcjami; po każdym dodaniu alkoholu próbkę zamykałem zwykłym korkiem i zawartość jej mieszałem.

Zwykle po dodaniu alkoholu metylowego zjawiał się u góry cieczy męt, który znikał natychmiast po zmieszaniu płynów. Jeżeli zmętnienie znikало nie natychmiast, lecz po kilku zmieszaniach, co wskazywało na zbliżający się koniec reakcji, to nie dodawałem już więcej alkoholu metylowego, lecz stawiałem zamkniętą próbkę do wewnętrznej zlewki. Dla wyrównania temperatury wody w zlewce od czasu do czasu powoli poruszałem próbką, nie wyjmując jej ze zlewki. Jeżeli po 3 minutach roztwór w probówce nie był mętny, dodawałem małymi porcjami alkoholu metylowego aż do chwili wystąpienia zmętnienia, które nie znikало w przeciągu 3 minut w temp. 20°.

Roztwory acetonowe niektórych olejów — jak oliwa, arachidowy, bawełniany, a zazwyczaj i wszystkie inne świeże nie zjełczałe oleje — są do chwili wystąpienia nieznikającego zmętnienia klarowne lub conajwyżej przy samym końcu oznaczenia zjawia się opalizacja. W tym wypadku dokładne określenie końca reakcji jest łatwe. Natomiast roztwory acetonowe innych olejów — jak większość handlowych olejów migdałowych i mawkowych — po dodaniu nawet niewielkich ilości alkoholu metylowego zaczynają opalizować, początkowo słabo, a następnie coraz mocniej; wskutek tego czasem bywa trudno uchwycić koniec reakcji. Z tych względów uważałem za koniec oznaczenia wystąpienie takiego zmętnienia, że na skali termometru, umieszczonego w zlew-



ce za próbką, nie było widać ani podziałek ani cyfr.

Próbę uważałem za wykonaną prawidłowo wtedy, jeżeli ostatnio dodana ilość alkoholu metylowego, która wywołała opisane wyżej zmętnienie, różniła się od poprzedniej, przy której takiego zmętnienia nie było, nie więcej jak o  $0,02 \text{ cm}^3$ , to jest o jedną podziałkę biurety.

Sposób wykonania oznaczenia zależy w dużym stopniu od temperatury, która jest w pokoju. W temperaturach nieprzekraczających  $18^\circ$  wykonanie doświadczenia nie przedstawia większych trudności. Występują one w temperaturach wyższych; już  $18^\circ - 19^\circ$  jest temperaturą niebezpieczną, gdyż podczas skłócania zawartość próbki może się ogrzać powyżej  $20^\circ$ . Natomiast w temp.  $20^\circ$  i wyżej należy przy dodawaniu alkoholu metylowego ochładzać próbkę wodą. Odwrotnie w temperaturach poniżej  $15^\circ$  należy próbkę nieco ogrzewać, żeby zapobiec przedwczesnemu wydzielaniu się oleju.

Celem uniknięcia ogrzewania się zawartości próbki należy ją ujmować w górnej części, przytem tylko palcami, a nie całą dłonią.

Postępując w wyżej podany sposób i używając do doświadczeń aceton firmy Kahlbaum z oznaczeniem do celów analitycznych i z takim samem oznaczeniem alkohol metylowy firmy Merck otrzymałem wyniki, które przytaczam w niniejszej pracy.

Najpierw omawiam oddzielnie każdy olej i przytaczam analizy poszczególnych próbek tego oleju; następnie zestawiam wielkości liczby metanolowej, przyczem próbki olejów porządkuję według wzrastającej liczby metanolowej, podając dla niej dwie wielkości: najniższą i najwyższą. Wreszcie z tej tablicy wyprowadzam wnioski ogólne dla badanego oleju.

Niektóre oleje zostały na moją prośbę wytlócone w laboratorium chemiczno-farmaceutycznym p. mag. J. Gessnera; dlatego mam wszelką pewność, co do ich pochodzenia z odpowiedniego surowca. Większość natomiast olejów nabywałem w handlu, bądź to w hurtowniach aptecznych, to znaczy w jednym z warszawskich hurtowych składów aptecznych, bądź też w aptekach, sklepach kolonialnych, hurtowni olejowej i t. p.

Przy liczbach wyrażających oznaczenia ilościowe podaję datę wykonania oznaczenia, przytaczając tylko rok i miesiąc; na przykład piszę w skróceniu 21.V, co ma oznaczać, że analiza była wykonana w maju 1921 r. Daty te umieszczam w nawiasach prostych [ ].

Termin liczba metanolowa oznaczam znakiem *l. met.* Inne skróty podaję w sposób ogólnie przyjęty; więc *st. kw.* oznacza stopień kwasowości, *l. j.* oznacza liczbę jodową; nadmieniam, że oznaczenia liczby jodowej wykonywałem zawsze według metody Hübla. *Refr.* oznacza współczynnik załamania światła w temp. 20°; oznaczenia refrakcji były wykonywane mniej więcej w tym samym czasie, co oznaczenia liczb jodowych, które są podane w tym samym wierszu.

*Normy dla liczby jodowej i refrakcji poszczególnych olejów zostały podane na zasadzie danych zaczerpniętych z następujących źródeł:*

Benedikt-Ulzer, *Analyse der Fette und Wachse*, 1908;

D. Holde, *Kohlenwasserstofföle und Fette*, 1924;

J. Lewkowsch, *Chemische Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse*, II. Band, 1905;

J. Lewkowsch, *Laboratoriumsbuch für die Fett- und Oel-Industrie*, 1902;

F. Löwe, *Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners*, 1925;

Lunge-Berl, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, III. Band, 1911;

J. Marcusson, *Die Untersuchung der Fette und Oele*, 1921;

Ubbelohdes *Handbuch der Chemie und Technologie der Oele und Fette*, I. Band, 1908 i II. Band, 1920;

Farmakopea amerykańska wyd. X;

„ angielska z 1914 r.;

„ austriacka wyd. VIII;

„ francuska z 1920 r.;

„ japońska wyd. IV;

„ niemiecka wyd. VI;

„ rosyjska wyd. VII;



Farmakopea szwajcarska wyd. IV;

„ szwECKa wyd. X;

„ włoska wyd. V.

Nieraz znaczne trudności nastroczało ustalenie niektórych norm, gdyż dane podawane w wyżej wymienionych dziełach czasem nawet przez jednego i tego samego autora nie zawsze są zgodne. WięC naprzykŁad J. Lewkowitsch dla oleju łogowego podaje liczby jodowe następujące: 103—108 w krótkim podręczniku laboratoryjnym z 1902 r. (str. 49), 103—115 w drugim tomie swego dzieŁa z 1905 r. (str. 112) i znów 103—108 w trzecim tomie wydawnictwa Lungego z 1911 r. (str. 700), gdzie wymieniony autor opracował dział tłuszczów. Według Holdego liczba jodowa oleju łogowego waha się w granicach 102 — 106. Według danych podanych u Ubbelohdego i Benedikta-Ulzera wynosi ona 103 — 116. Wreszcie farmakopee podają liczbę jodową oleju łogowego w granicach 103 — 112 i 103 — 114. Jeszcze gorzej przedstawia się sprawa ustalania norm dla spóŁczynnika zaŁamania światŁa. WięC naprzykŁad Holde, Löwe i Marcusson dla oleju lnianego podają spóŁczynnik zaŁamania światŁa w temp. 20° w granicach 1,484 — 1,487, podczas gdy według danych Benedikta-Ulzera, Lewkowitscha i Ubbelohdego w tej temperaturze spóŁczynnik ten wynosi 1,480 — 1,484. Podobnie jest z olejem makowym. Dla niektórych olejów, jak naprzykŁad dla oleju konopnego, przytoczone źródŁa naogół nie podają spóŁczynnika zaŁamania światŁa. Oprócz tego poszczególni autorowie podają liczby dla spóŁczynnika zaŁamania światŁa, oznaczanego w różnych temperaturach, od 15° do 40°, wskutek czego celem sprowadzenia tych danych do temp. 20° naleŻy wprowadzać odpowiednie poprawki.

Nie podaję w tej pracy wartości znajdujących dla liczb zmydlenia, gdyż oznaczenia te zwykle nie wykazywały większych odchyleń od przyjętych norm.

Próbę Kreisa na zjeŁczenie (produkty rozkŁadu) tłuszczów wykonywaŁem według przepisu Schmall<sup>1)</sup>. Próba

<sup>1)</sup> C. S. Schmall, Chem. Zentr. II, 991 (1925).

ta polega na tem, że skłóca się równe objętości badanego oleju i kwasu solnego dymiącego, następnie dodaje się 0,1% roztwór floroglucyny w eterze w ilości takiej samej jak olej i znów skłóca się. Próba jest bardzo czuła. Oleje zjełczałe dają zabarwienie czerwone, które przechodzi w fioletowe. Niektóre bardzo mocno zjełczałe oleje już bez skłócania wywołują czerwone zabarwienie roztworu floroglucyny, które przechodzi po skłóceniu w mocne fioletowo-czerwone. Należy nadmienić, że większość badanych olejów przy skłócaniu z roztworem floroglucyny dawała mocniejsze lub słabsze różowe zabarwienie, lecz w tym wypadku uważałem wynik próby za ujemny.

### OLEJ RZEPAKOWY.

Normy podawane w literaturze dla liczby jodowej oleju rzepakowego nie wykazują większych różnic i wahają się w granicach 94 — 106. Refrakcja ( $n_{D20^{\circ}}$ ) jest podawana w granicach 1,470 — 1,476; najczęściej przyjmuje się 1,472 — 1,474.

1) Nabyty w 1921 r. w hurtowni olejowej.

Barwa żółta.

L. j. 103,0 [21. V]

102,0 [27. V]

98,3 [30.IV]      Refr. 1,4731      St. kw. 13,8 [30.II]

L. met. 0,35 [29.IV]

0,43 [30.IV]

0,42 [30.IV]

Olej od 1921 r. do 1927 r. stał w ciemnym miejscu; od 1927 roku był częściej wyjmowany i otwierany, prócz tego stał dłużej w świetle. W zależności od tego liczba jodowa zmniejszyła się więcej. Podobne zjawisko można było często obserwować i przy innych olejach.

2) Nabyty w 1928 r. od Mercka.

Barwa ciemno-żółta.

L. j. 127,6 [30.IV]      Refr. 1,4751      St. kw. 2,5 [30.II]

L. met. 1,60 [29.IV]

1,63 [30.IV]

3) Nabyty w 1929 r. od Mercka.

Barwa jasno - żółta.

L. j. 101,3 [30.IV] Refr. 1,4729 St. kw. 1,0 [30.II]  
 L. met. 0,25 [29.IV]  
 0,26 [30.IV]

4) Wytłoczony w 1930 r. w laboratorium mag. J. Gessnera.

Barwa żółta.

L. j. 104,1 [30.IV] Refr. 1,4726 St. kw. 1,0 [30.II]  
 L. met. 0,56 [30. I]  
 0,55 [30.IV]

Co do tego oleju to mam wszelką pewność, że został on wytłoczony na zimno z nasion rzepakowych.

5) Nabyty w 1927 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa brunatno-żółta, zapach dosyć mocny.

L. j. 103,2 [30.V] Refr. 1,4732 St. kw. 6,5 [30.II]  
 L. met. ?

Olej przy mieszaniu z acetonem wytwarza zmętnienie, wskutek czego oznaczenie liczby metanolowej było niemożliwe.

#### *Zestawienie rezultatów otrzymanych z olejem rzepakowym.*

Nr. próbki	L. met.	Pochodzenie	Uwagi
5	—	handlowy	Roztwór w acetonie mętny
3	0,25—0,26	"	
1	0,35—0,43	"	
4	0,55—0,56	wytłoczony	Olej pewny
2	1,60—1,63	handlowy	

Na zasadzie otrzymanych rezultatów przyjmuję dla oleju rzepakowego *l. met.* 0,25—0,56.

Znaczne odchylenie liczby metanolowej w próbce Nr. 2 pozwoliło na wyrowadzenie wniosku, że to nie jest olej rzepakowy; przypuszczenie to potwierdziła liczba jodowa, refrakcja i liczba zmydlenia (188), które są również znacznie wyższe od norm przyjętych dla oleju rzepakowego. Co do próbki Nr. 5 to brunatno-żółte zabarwienie i mocny zapach tego oleju pozwalają przypuszczać, że został on wytłoczony na gorąco. Podobne własności jak próbka Nr. 5 miało kilka innych krajowych olejów: wszystkie były brunatno-żółte i nie dawały z acetonem klarownych roztworów.



### OLEJ GORCZYCZNY (z gorczycy białej).

Normy dla liczby jodowej oleju z gorczycy białej podawane są w literaturze w granicach 92 — 103; najczęściej 92 — 98. Odpowiednie normy dla refrakcji ( $n_{D20^\circ}$ ) tego oleju wynoszą 1,472 — 1,474.

1) Wytłoczony w 1930 r. w laboratorium mag. J. Gessnera.

Barwa żółta.

L. j. 101,7 [30.IV]    Refr. 1,4725    St. kw. 2,0 [30.II]

L. met. 0,40 [30. I]

0,37 [30.IV]

Olej pewny, został wytłoczony na zimno z nasion gorczycy białej. L. met. 0,37 — 0,40.

Nadmieniam, że w handlu oleju gorczycznego nie mogłem nabyć.

### OLEJ ARACHIDOWY.

Normy podawane w literaturze dla liczby jodowej wahają się w granicach 83 — 103, przyczem farmakopee jak również niektórzy autorzy przyjmują 83 — 100. Refrakcja ( $n_{D20^\circ}$ ) jest podawana w granicach 1,468 — 1,472, najczęściej 1,469 — 1,472.

1) Nabyty w 1922 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa blado-żółta.

L. j. 88,0 [22. V]

84,6 [27. V]

80,6 [30.IV]    Refr. 1,4698    St. kw. 2,3 [30.I]

L. met. 1,80 [29.IV]

1,70 [29.IV]

1,80 [29. V]

1,88 [30. I]

Od 1922 r. do 1927 r. olej stał w ciemnym miejscu; od 1927 roku był częściej wyjmowany, otwierany i stał dłużej w świetle. Olej bardzo mocno śmierdzał: wykazuje duży spadek liczby jodowej, ma silny zapach i przy próbie Kreisa zaraz po skłóceniu występuje czerwono-fioletowe zabarwienie.

2) Otrzymany w 1920 r. ze składnicy wojskowej.

Barwa blado-żółta.

L. j. 86,9 [26.IV]

85,8 [30.IV]    Refr. 1,4704    St. kw. 1,2 [30.I]

L. met. 1,35 [29.IV]  
1,33 [29. V]  
1,32 [29. V]

Olej mocno zjełczały: ma dosyć mocny zapach i daje dodatnią próbę Kreisa.

3) Nabyty w 1928 r. od Mercka.

Barwa blado-żółta (prawie bezbarwny).

L. j. 91,6 [30.IV] Refr. 1,4708 St. kw. 1,3 [30.I]

L. met. 1,25 [29.IV]  
1,24 [29. V]  
1,25 [29. V]

4) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 92,0 [30.IV] Refr. 1,4707 St. kw. 0,4 [30.I]

L. met. 1,32 [29.XII]  
1,32 [29.XII]

5) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa blado-żółta.

L. j. 90,6 [30.IV] Refr. 1,4704 St. kw. 0,7 [30.I]

L. met. 1,28 [30.I]

6) Nabyty w 1930 r. w hurtowni olejowej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 91,3 [30.IV] Refr. 1,4703 St. kw. 0,6 [30.I]

L. met. 1,14 [30. I]  
1,14 [30.IV]  
1,14 [30.IV]

7) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa blado-żółta.

L. j. 86,4 [30.IV] Refr. 1,4702 St. kw. 5,0 [30.I]

L. met. 1,45 [29. V]  
1,44 [29.XII]

Olej mocno zjełczały, daje wyraźną próbę Kreisa, ma dosyć duży stopień kwasowości. O zapachu nie mogę sądzić, z powodu zbyt małej ilości posiadanego oleju.

8) Nabyty w 1928 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa blado-żółta.

L. j. 85,0 [30.IV] Refr. 1,4700 St. kw. 2,2 [30.I]

L. met. 1,20 [29. V]  
 1,22 [29.XII]  
 1,20 [30. I]

9) Nabyty w 1928 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa blado-żółta.

L. j. 89,5 [30.IV] Refr. 1,4701 St. kw. 1,6 [30.V]

L. met. 1,16 [29. V]

1,16 [30.IV]

1,15 [30.IV]

### *Zestawienie rezultatów otrzymanych z olejem arachidowym.*

Nr. próbki	L. met.	Pochodzenie	Uwagi
6	1,14	handlowy	
9	1,15—1,16	"	
8	1,20—1,22	"	
3	1,24—1,25	"	
5	1,28	"	
4	1,32	"	
2	1,32—1,35	"	Olej mocno zjełczały
7	1,44—1,45	"	Olej mocno zjełczały
1	1,70—1,88	"	Olej bardzo mocno zjełczały

Na zasadzie otrzymanych rezultatów przyjmuję dla oleju arachidowego *l. met.* 1,14—1,45; zaznaczam przytem, że próbki oleju niezjełczałego miały *l. met.* 1,14—1,32.

Próbki Nr. 1 nie biorę pod uwagę, gdyż tak duża liczba metanolowa może być następstwem bardzo silnego zjełczenia tego oleju, wskutek czego zaszły głębokie zmiany w jego składzie chemicznym; o tem można sądzić chociażby z dużego zmniejszenia się pierwotnej liczby jodowej, która obniżyła się już poniżej przyjętych norm.

Roztwory oleju arachidowego w acetonie były klarowne przez cały czas wykonywania oznaczenia aż do chwili wystąpienia nieznikającego zmętnienia.

### *O L I W A.*

Normy podawane w literaturze dla liczby jodowej wahają się w granicach 79—88, przyczem większość farmakopei podaje 80—88; najmniejsze wahania dopuszcza farmakopea austriac-



ka wyd. VIII od 80 do 85, a najszersze granice zakreśla farmakopea amerykańska wyd. X, a mianowicie 79—90. Refrakcja ( $n_{D20}$ ) jest podawana w granicach 1,467—1,471, zwykle 1,467—1,470; farmakopea szwajcarska wyd. IV podaje dla refrakcji jeszcze węższe granice, a mianowicie w 40° powinno być 1,4612—1,4626, co po przeliczeniu na temp. 20° daje 1,468—1,470; wreszcie według farmakopei francuskiej z 1920 r. w temp. 15° refrakcja oliwy wynosi 1,4698—1,4711, czyli w temp. 20° będzie 1,4680—1,4693.

1) Nabyty w 1926 r. w hurtowni aptecznej (naczynie oryg. firmy Sieg).

Barwa blado-żółta.

L. j. 85,8 [26. X]

80,8 [30.IV]      Refr. 1,4696      St. kw. 4,5 [30.I]

L. met. 1,50 [29. V]

1,50 [29. V]

1,62 [30. I]

1,62 [30. I]

1,63 [30.IV]

Olej był często wyjmowany i otwierany, a podczas pracy nieraz dłużej stał w świetle. Olej bardzo mocno zjełczał: ma silny zapach, wykazuje znaczne obniżenie liczby jodowej, a przy próbie Kreisa już bez skłócenia występuje czerwone zabarwienie, a wkrótce po skłóceniu mocne fioletowo-czerwone.

2) Nabyty w 1926 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 82,2 [26.IV]

81,3 [30.IV]      Refr. 1,4691      St. kw. 3,0 [30.I]

L. met. 1,40 [29.IV]

1,35 [29. V]

1,40 [29. V]

3) Nabyty w 1929 r. od Mercka.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 84,1 [30.IV]      Refr. 1,4694      St. kw. 1,8 [30.I]

L. met. 1,34 [29.IV]

1,33 [29.IV]

1,34 [29. V]

1,36 [30. I]

1,34 [30. V]

- 4) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej (z naczynia oryg. firmy Gal).

Barwa jasno-żółta.

L. j. 84,2 [30.IV]    Refr. 1,4691    St. kw. 1,2 [30.I]

L. met. 1,39 [30. I]

1,39 [30.IV]

- 5) Nabyty w 1929 r. w sklepie kolonialnym (etykieta firmy Gal).

Barwa jasno-żółta.

L. j. 84,2 [30.IV]\*    Refr. 1,4691    St. kw. 1,6 [30.I]

L. met. 1,36 [29.XII]

1,38 [29.XII]

- 6) Nabyty w 1929 r. w sklepie kolonialnym.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 82,8 [30.IV]    Refr. 1,4690    St. kw. 1,8 [30.I]

L. met. 1,36 [29.XII]

1,36 [30. IV]

- 7) Nabyty w 1930 r. w hurtowni olejowej z naczynia oryg. firmy Sieg).

Barwa jasno-żółta.

L. j. 85.1 [30.IV]    Refr. 1,4694    St. kw. 1,8 [30.I]

L. met. 1,40 [30. I]

1,40 [30.IV]

Olej dosyć mocno zjełczały.

- 8) Nabyty w 1928 r. od Mercka.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 81,7 [30.IV]    Refr. 1,4692    St. kw. 3,2 [30.I]

L. met. 1,40 [29. IV]

1,40 [29. V]

1,39 [29. V]

1,41 [29.XII]

- 9) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa blado-żółta.

L. j. 82,9 [30.IV]    Refr. 1,4694    St. kw. 2,1 [30.I]

L. met. 1,42 [29. X]

1,44 [29.XII]

Olej mocno zjełczały; w próbie Kreisa wkrótce po skłóceniu występuje mocne fioletowo-czerwone zabarwienie.

- 10) Nabyty w 1929 r. w aptece.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 84,1 [30.IV] Refr. 1,4693 St. kw. 1,8 [30.I]  
L. met. 1,34 [29.XII]

11) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 84,0 [30.IV] Refr. 1,4692 St. kw. 2,6 [30.V]  
L. met. 1,36 [30.IV]  
1,37 [30.IV]

12) Nabyty w 1930 r. w sklepie kolonialnym (etykieta firmy Gal).

Barwa jasno-żółta.

L. j. 84,2 [30.V] Refr. 1,4692 St. kw. 1,0 [30.V]  
L. met. 1,36 [30.IV]

### *Zestawienie rezultatów otrzymanych z oliwą.*

Nr. próbki	L. met.	Pochodzenie	Uwagi
3	1,33—1,36	handlowy (Merck)	
10	1,34	"	
6	1,36	"	
12	1,36	" (Gal)	
11	1,36—1,37	"	
5	1,36—1,38	" (Gal)	
4	1,39	" (Gal)	
2	1,35—1,40	"	
7	1,40	" (Sieg)	Olej dosyć mocno zjełczały
8	1,39—1,41	" (Merck)	
9	1,42—1,44	"	Olej mocno zjełczały
1	1,50—1,63	" (Sieg)	Olej bardzo mocno zjełczały

Na zasadzie otrzymanych rezultatów przyjmuję dla oliwy  
l. met. 1,33 — 1,44.

Próbki Nr. 1 nie biorę pod uwagę, gdyż duża i zwiększająca się liczba metanolowa jest następstwem bardzo silnego zjełczenia tego oleju, wskutek czego olej ten wykazuje również dosyć znaczny spadek liczby jodowej.

Roztwory oliwy w acetonie były klarowne przez cały czas wykonywania oznaczenia aż do chwili wystąpienia nieznikającego zmętnienia.



Należy również zwrócić uwagę na małe wahania liczby metanolowej, wskutek czego niezjełczała oliwa może służyć jako norma dla sprawdzania i porównywania odczynników.

### OLEJ MIGDAŁOWY.

Normy podawane w literaturze dla liczby jodowej wahają się w granicach 93—102, przyczem większość farmakopei wymaga 93—100; niektóre farmakopee jeszcze bardziej zwężają te granice, więc na przykład farmakopea niemiecka wyd. VI podaje 95—100, a farmakopea francuska z 1920 r. tylko 95—98. Refrakcja ( $n_{D 20^{\circ}}$ ) przez wszystkie źródła jest zgodnie podawana około 1,471, przyczem najszersze granice nie przekraczają 1,4702—1,4715.

#### 1) Nabyty w 1928 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 94,6 [30.IV]      Refr. 1,4707      St. kw. 6,9 [30.I]

L. met. 1,70 [29. IV]

1,74 [29. V]

1,72 [29.XII]

#### 2) Nabyty w 1923 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 96,3 [25. V]

95,6 [30.III]      Refr. 1,4704      St. kw. 5,2 [30.I]

L. met. 1,70 [29.XII]

1,68 [29.XII]

Należy zwrócić uwagę, że olej ten w ciągu pięciu lat tak mało się zmienił.

#### 3) Wytłoczony w 1924 r. z migdałów gorzkich w pracowni.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 94,4 [26. X]

93,8 [30.III]      Refr. 1,4705      St. kw. 2,5 [30.I]

L. met. 1,60 [29.IV]

1,60 [29. V]

1,62 [30. I]

Olej był przechowywany w ciemnym miejscu w zamkniętym naczyniu. Nie wykazuje ani znaczniejszej zmiany liczby jodowej ani dużego stopnia kwasowości, pomimo że próba Kreisa wskazywała na dość znaczne zjełczenie.

## 4) Nabyty w 1926 r. w hurtowni aptecznej

Barwa blado-żółta.

L. j. 98,7 [26.XI]

St. kw. 8,2 [26.XI]

96,8 [30.III]

Refr. 1,4712

9,9 [30. I]

L. met. 1,90 [29. IV]

1,90 [29. V]

1,98 [29.XII]

Olej już w chwili nabycia wykazywał duży stopień kwasowości; przy przechowaniu proces kwaśnienia nieco postąpił; obserwuje się również niewielki spadek liczby jodowej. Próba Kreisa dodatnia.

## 5) Nabyty w 1929 r. od Mercka.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 96,8 [30.III]

Refr. 1,4707

St. kw. 3,0 [30.I]

L. met. 1,60 [29. IV]

1,57 [29. V]

1,62 [29.XII]

1,67 [30. V]

1,66 [30. V]

Olej w acetonie jest klarowny, lecz przy dodawaniu alkoholu metylowego dosyć wczesnie występuje słaba opalizacja, która jednakże nie potęguje się aż do chwili wystąpienia nieznikającego zmętnienia, które jest końcem oznaczenia.

## 6) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 97,4 [30.III]

Refr. 1,4706

St. kw. 5,7 [30.I]

L. met. 1,70 [29.XII]

1,70 [29.XII]

Olej słabo zjełczały.

## 7) Wytłoczony w 1929 r. w laboratorium mag. J. Gessnera.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 93,7 [30.III]

Refr. 1,4703

St. kw. 2,2 [30.I]

L. met. 1,55 [29.XII]

1,55 [30.I]

1,58 [30.I]

Olej wytłoczony na zimno z migdałów słodkich nieobieranych; podczas wykonywania prób był niezjełczały.

## 8) Wytłoczony w 1929 r. w Zakładzie Farmacji Stosowanej Uniwersytetu Warszawskiego.

Barwa blado-żółta (prawie bezbarwny).

L. j. 91,6 [30.III] Refr. 1,4705 St. kw. 1,0 [30.I]

L. met. 1,56 [30.I]

1,55 [30.I]

Olej wytłoczony z obranych migdałów słodkich miał bardzo niski stopień kwasowości, lecz wykazywał dosyć mocne zjełczenie. W próbie Kreisa natychmiast po zmieszaniu z roztworem floroglucyny występowało czerwone zabarwienie, dosyć szybko przechodzące w fioletowo-czerwone.

9) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 99,7 [30.IV] Refr. 1,4709 St. kw. 6,6 [30.V]

L. met. 1,60 [29. V]

1,64 [30.IV]

Roztwór oleju w acetonie słabo opalizował, co mogło wpłynąć na wcześniejsze wystąpienie zmętnienia roztworu, czyli na obniżenie liczby metanolowej.

10) Nabyty przed 1928 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa blado-żółta (prawie bezbarwny).

L. j. 90,4 [30.IV] Refr. 1,4715 St. kw. 7,0 [30.I]

L. met. 2,20 [29.XII]

Olej mocno zjełczały: ma silny zapach, zbyt małą liczbę jodową i daje dodatnią próbę Kreisa.

11) Nabyty w 1928 r. w hurtowni aptecznej (pochodzi z firmy J. Gazan).

Barwa jasno-żółta.

L. j. 96,7 [30.III] Refr. 1,4706 St. kw. 7,0 [30.I]

L. met. 1,70 [30. I]

1,74 [30.IV]

12) Nabyty w 1928 r. w hurtowni aptecznej (pochodzi z firmy J. Gazan).

Barwa jasno-żółta.

L. j. 99,3 [30.III] Refr. 1,4711 St. kw. 3,5 [30.I]

L. met. 1,42 [30. I]

1,44 [30.IV]

Olej był dosyć mocno zjełczały i dawał z acetonem opalizujący roztwór, przyczem opalizacja stopniowo się wzmacniała, przechodząc w zmętnienie. Mogło to wpłynąć na znaczne obniżenie liczby metanolowej.



- 13) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej (pochodzi z firmy J. Gazan).

Barwa jasno-żółta.

L. j. 96,6 [30.III] Refr. 1,4707 St. kw. 4,2 [30.I]

L. met. 1,64 [30.I]

Przy dodawaniu alkoholu metylowego dosyć wcześniej występowała słaba opalizacja.

- 14) Nabyty w 1928 r. w hurtowni aptecznej (pochodzi z firmy R. Bertrand).

Barwa jasno-żółta.

L. j. 97,5 [30.III] Refr. 1,4706 St. kw. 13,0 [30.I]

L. met. 1,84 [30. I]

1,88 [30.IV]

Przy dodawaniu alkoholu metylowego dosyć wcześniej występowała słaba opalizacja.

- 15) Nabyty w 1927 r. w hurtowni aptecznej (pochodzi z firmy R. Bertrand).

Barwa blado-żółta.

L. j. 93,7 [30.IV] Refr. 1,4711 St. kw. 8,4 [30.I]

L. met. 1,94 [30. I]

1,98 [30.IV]

Olej dosyć mocno skwaśniały. Przy dodawaniu alkoholu metylowego wcześniej występowała słaba opalizacja, która stopniowo przechodziła w mocną opalizację, wskutek czego było nieco utrudnione ściśle określenie końca oznaczenia.

- 16) Nabyty przed 1927 r. w hurtowni aptecznej (pochodzi z firmy R. Bertrand).

Barwa blado-żółta.

L. j. 75,2 [30.IV] Refr. 1,4723 St. kw. 29,5 [30.I]

L. met. 3,06 [30.I]

Olej bardzo mocno zjełczał: ma silny zapach, wykazuje bardzo duże obniżenie liczby jodowej, znaczne zwiększenie refrakcji i daje dodatnią próbę Kreisa. Przy próbie Hauchecorna barwi się żółto-pomarańczowo (normalnie występuje jasno-żółte zabarwienie) i w ciągu 24 godzin nie krzepnie (kontrolna próbka z olejem migdałowym pewnym skrzepła).

- 17) Nabyty przed 1927 r. w hurtowni aptecznej (pochodzi z firmy P. Dhumez).

Barwa blado-żółta.

L. j. 83,3 [30.IV] Refr. 1,4723 St. kw. 10,4 [30.I]

L. met. 2,60 [30.I]

Olej bardzo mocno zjełczał: ma silny zapach, wykazuje duże obniżenie liczby jodowej, znaczne zwiększenie refrakcji i daje dodatnią próbę Kreisa; prócz tego ma duży stopień kwasowości. Przy próbie Hauchecorna olej zabarwiał się na żółto-pomarańczowo i w ciągu 24 godzin skrzepł częściowo.

18) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej (pochodzi z firmy J. B. Selin).

Barwna blado-żółta.

L. j. 97,6 [30.IV] Refr. 1,4703 St. kw. 36,0 [30.I]

L. met. 2,50 [30. I]

2,60 [30.IV]

Olej bardzo mocno skwaśniał, natomiast liczba jodowa i refrakcja zmianie nie uległy. Próba Kreisa dodatnia. Przy próbie Hauchecorna barwił się żółto (zamiast jasno-żółto) i w ciągu 24 godzin prawie całkowicie skrzepł. Przy dodawaniu alkoholu metylowego bardzo wcześnie występowała początkowo słaba, następnie mocniejsza opalizacja.

19) Otrzymany w 1929 r., wytłoczony w 1925 r. z migdałów słodkich.

Prawie bezbarwny.

L. j. 73,4 [30.IV] Refr. 1,4731 St. kw. 12,5 [30.I]

L. met. 3,20 [30.I]

3,12 [30.I]

Olej był przechowywany na półce niezastłoniętej od światła, skwaśniał i bardzo mocno zjełczał: ma silny zapach, wykazuje bardzo duże zmniejszenie liczby jodowej, duże zwiększenie refrakcji, a w próbie Kreisa natychmiast po dodaniu roztworu floroglucyny bez zmieszania występowało czerwone zabarwienie, które zaraz po skłóceniu przechodziło w mocne fioletowo-czerwone. Przy próbie Hauchecorna olej zabarwiał się na żółto i w ciągu 24 godzin nie skrzepł.

20) Otrzymany w 1929 r., wytłoczony w 1925 r. z migdałów gorzkich.

Barwa blado-żółta.

L. j. 88,6 [30.IV] Refr. 1,4730 St. kw. 1,2 [30.I]

L. met. 2,12 [30. I]

2,14 [30.IV]

Olej był przechowywany na półce niezastłoniętej od światła i bardzo mocno zjełczał: ma silny zapach, wykazuje znaczne obniżenie liczby jodowej i duże zwiększenie refrakcji, natomiast bardzo mały stopień kwasowości; przy próbie Kreisa natychmiast po dodaniu roztworu floroglucyny bez zmieszania występowało czerwone zabarwienie, które po skłóceniu zaraz przechodziło w mocne fioletowo-czerwone. Przy próbie Hauchecorna olej zabarwiał się na pomarańczowo, a po 24 godzinach skrzepł niecałkowicie.

21) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 96,9 [30.IV]    Refr. 1,4708    St. kw. 6,4 [30.I]

L. met. 1,76 [29. X]

1,78 [29.XII]

22) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa blado-żółta.

L. j. 94,4 [30.IV]    Refr. 1,4713    St. kw. 11,5 [30.I]

L. met. 1,98 [29. X]

1,97 [29.XII]

Olej zjełczały i skwaśniały. Przy dodawaniu alkoholu metylowego dosyć wcześnie występuje początkowo słaba następnie mocniejsza opalizacja.

23) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 96,4 [30.IV]    Refr. 1,4707    St. kw. 8,4 [30.I]

L. met. 1,65 [29. X]

1,60 [29.XII]

Roztwór oleju w acetonie słabo opalizował, co mogło wpłynąć na obniżenie liczby metanolowej.

24) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 96,9 [30.IV]    Refr. 1,4709    St. kw. 1,3 [30.I]

L. met. 1,60 [29. X]

1,58 [29.XII]

Przy dodawaniu alkoholu metylowego olej dosyć wcześnie słabo opalizował.

25) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej (pochodzi z firmy R. Bertrand).

Barwa jasno-żółta.

L. j. 98,8 [30.IV] Refr. 1,4711 St. kw. 8,9 [30.I]  
L. met. 1,90 [29. X]  
1,96 [29.XII]

Olej dosyć mocno skwaśniały.

26) Nabyty w 1929 r. w aptece.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 96,5 [30.IV] Refr. 1,4707 St. kw. 8,2 [30.I]  
L. met. 1,55 [29. X]  
1,57 [29.XII]

Olej dosyć mocno skwaśniały. Roztwór w acetonie słabo opalizował, co mogło wpłynąć na obniżenie liczby metanolowej

27) Wytłoczony w 1930 r. w laboratorium mag. J. Gessnera.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 96,0 [30.V] Refr. 1,4704 St. kw. 1,3 [30.V]  
L. met. 1,54 [30.V]  
1,52 [30.V]

Olej był wytłoczony na zimno z migdałów słodkich nieobieranych. Próby wykonywano ze świeżo otrzymanym zupełnie niezjełczalym olejem.

28) Wytłoczony w 1930 r. w laboratorium mag. J. Gessnera.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 97,7 [30.V] Refr. 1,4707 St. kw. 0,5 [30.V]  
L. met. 1,53 [30.V]  
1,54 [30.V]

Olej był wytłoczony na zimno z migdałów gorzkich. Próby wykonywano ze świeżo otrzymanym zupełnie niezjełczalym olejem.

29) Nabyty w 1930 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 97,2 [30.V] Refr. 1,4706 St. kw. 7,2 [30.V]  
L. met. 1,66 [30.V]  
1,64 [30.V]

### *Zestawienie rezultatów otrzymanych z olejem migdałowym.*

Tutaj zrobiono pewien wyjątek od podawania rezultatów według wzrastającej liczby metanolowej; mianowicie najpierw podano pięć olejów wytłoczonych i niezepsutych wskutek przechowywania; następne oleje są ułożone według wzrastającej liczby metanolowej.



Kursywą oznaczono cyfry, których wielkości nie odpowiada ją przyjętym normom.

Nr. próbki	L. met.	Pochodzenie	L. j.	Refr. ( $n_{D20}$ )	St. kw.	Roztwór w acetonie
27	1,52—1,54	wytł. pewny	96,0	1,4704	1,3	
28	1,53—1,54	„ pewny	97,7	1,4707	0,5	
8	1,55—1,56	„	91,6	1,4705	1,0	
7	1,55—1,58	„ pewny	93,7	1,4703	2,2	
3	1,60—1,62	„ pewny	93,8	1,4705	2,5	
12	1,42—1,44	handlowy	99,3	1,4711	3,5	opalizuje
26	1,55—1,57	„	96,5	1,4707	8,2	sł. opalizuje
24	1,58—1,60	„	96,9	1,4709	1,3	
9	1,60—1,64	„	99,7	1,4709	6,6	sł. opalizuje
13	1,64	„	96,6	1,4707	4,2	
23	1,60—1,65	„	96,4	1,4707	8,4	sł. opalizuje
29	1,64—1,66	„	97,2	1,4706	7,2	
5	1,62—1,67	„	96,8	1,4707	3,0	
2	1,68—1,70	„	95,6	1,4704	5,2	
6	1,70	„	97,4	1,4706	5,7	
1	1,70—1,74	„	94,6	1,4707	6,9	
11	1,70—1,74	„	96,7	1,4706	7,0	
21	1,76—1,78	„	96,9	1,4708	6,4	
14	1,84—1,88	„	97,6	1,4706	13,0	
25	1,90—1,96	„	98,8	1,4711	8,9	
4	1,90—1,98	„	96,8	1,4712	9,9	
15	1,94—1,98	„	93,7	1,4711	8,4	
22	1,97—1,98	„	94,4	1,4713	11,5	
20	2,12—2,14	wytłoczony	88,6	1,4730	1,2	
10	2,20	handlowy	90,4	1,4715	7,0	
18	2,50—2,60	„	97,6	1,4703	36,0	
17	2,60	„	83,3	1,4723	10,4	
16	3,06	„	75,2	1,4723	29,5	
19	3,12—3,20	wytłoczony	73,4	1,4731	12,5	

Na zasadzie otrzymanych rezultatów przyjmuję dla oleju migdałowego o stopniu kwasowości nieprzekraczającym 7 (jak to podaje projekt farmakopei polskiej) *l. met.* 1,52 — 1,78; przy-

czem oleje wytłoczone pewne miały liczbę metanolową w znacznie węższych granicach, a mianowicie 1,52 — 1,62.

Olej migdałowy z zasady rozpuszcza się klarownie w acetonie, dlatego należy odrzucić próbkę Nr. 12, która daje opalizujący roztwór, i trzeba uważać za niepewne rezultaty otrzymane z próbkami Nr. 9, 23 i 26, ponieważ te oleje dają z acetonem słabo opalizujące roztwory. Oleje z *l. met.* 1,84 — 1,98 mają zbyt duży stopień kwasowości, chociaż liczba jodowa i refrakcja pozostają w granicach przyjętych norm. Oleje z *l. met.* 2,12 — 3,20 są mocno rozłożone i wykazują głębokie zmiany w składzie chemicznym, na co wskazuje duże obniżenie się liczby jodowej i podwyższenie refrakcji; większość tych olejów była również skwaśniała. Próbka Nr. 18, która ma normalną liczbę jodową i refrakcję, ma jednakże bardzo duży stopień kwasowości (36). Liczba metanolowa utrzymuje się w określonych granicach dla próbek oleju nierozłożonego; natomiast jeżeli olej jest bądź to skwaśniały, bądź też zjełczały, wskutek czego nastąpiły zmiany w jego składzie chemicznym, to we wszystkich takich wypadkach liczba metanolowa jest podwyższona.

### OLEJE Z PESTKOWCÓW: BRZOSKWINIOWY, MORELOWY I ŚLIWKOWY.

Normy podawane w literaturze:

*Olej brzoskwiniowy:* L. j. 93—109; Refr. 1,471—1,472.

*Olej morelowy:* L. j. 96—108; Refr. 1,471—1,472.

*Olej śliwkowy:* L. j. 93—100; Refr. 1,471—1,472.

Oleje te zwykle służą do zafałszowania lub nawet do całkowitej zamiany oleju migdałowego. Zazwyczaj jest sprzedawana mieszanina olejów brzoskwiniowego i morelowego pod nazwą *oleum amygdalarum gallicum* lub *oleum amygdalarum persicarum*; te dwa ostatnie oleje wprowadzone zostały do farmakopei niemieckiej wyd. VI pod nazwą *oleum persicarum*. przyczem liczba jodowa podana jest w granicach 95—100.

1) Nabyty w 1925 r. w hurtowni aptecznej (ol. amygd. gall.).

Barwa blado-żółta.

L. j. 101,0 [26.IV]

89,1 [30.IV]      Refr. 1,4725      St. kw. 17,7 [30.I]

L. met. 2,55 [29.IV]

2,50 [29. V]

Olej skwaśniał i mocno zjełczał, przyczem nastąpił duży spadek liczby jodowej.

2) Nabyty w 1923 r. w hurtowni aptecznej (ol. amygd. gall.).

Olej bezbarwny.

L. j. 97,5 [26.IX]

90,6 [30.IV]      Refr. 1,4719      St. kw. 10,2 [30.I]

L. met. 2,20 [29.IV]

2,25 [29. V]

2,42 [30.IV]

2,48 [30.IV]

Olej skwaśniał i mocno zjełczał, przyczem nastąpił znaczny spadek liczby jodowej.

3) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej (ol. amygd. persic.).

Barwa jasno-żółta.

L. j. 100,9 [30.IV]      Refr. 1,4711      St. kw. 6,6 [30.I]

L. met. 1,80 [29.XII]

1,76 [29.XII]

4) Nabyty w 1928 r.; był przysłany przez jedną z firm niemieckich, jako próbka oleju morelowego.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 100,2 [28. II]

98,4 [30.IV]      Refr. 1,4703      St. kw. 60,5 [30.I]

L. met. 2,60 [29.IV]

2,64 [29. V]

Olej nadzwyczajnie skwaśniały.

5) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej (ol. amygd. persic.).

Barwa jasno-żółta.

L. j. 99,9 [30.IV]      Refr. 1,4711      St. kw. 6,5 [30.I]

L. met. 1,84 [29.IX]

1,80 [30.IV]

6) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej (ol. amygd. gall.).

Prawie bezbarwny.

L. j. 92,5 [30.IV]      Refr. 1,4713      St. kw. 7,0 [30.I]

L. met. 2,00 [29. IX]

2,02 [29.XII]

7) Wytłoczony w 1929 r. z nasion śliwkowych w Zakładzie Farmacji Stosowanej Uniw. Warsz.

Barwa żółta.

L. j. 99,5 [30.IV]    Refr. 1,4713    St. kw. 0,5 [30.I]

L. met. 1,64 [30. I]

1,66 [30.IV]

Nadmieniam, że oleju śliwkowego w handlu nabyć nie mogłem.

Nie mając możliwości z powodu braku odpowiedniej ilości próbek olejów pewnych wyprowadzić wniosków, co do ich liczb metanolowych, mogę stwierdzić, że oleje te dosyć łatwo jełczeją i kwaśnieją, a wtedy, podobnie jak to ma miejsce z olejem migdałowym, liczba metanolowa znacznie wzrasta. O tem można sądzić chociażby z próbek Nr. Nr. 1, 2 i 4.

### OLEJ ŁOGOWY (sezamowy).

Normy podawane w literaturze dla liczby jodowej wahają się w granicach 103—116, farmakopee podają 103—112 i 103—114; najwyższe granice zakreśla dla liczby jodowej *Hold e*, a mianowicie 102—106. Refrakcja ( $n_{D20}$ ) jest podawana w granicach 1,472—1,475 i 1,472—1,474; podług danych *Lew k o w i t s c h a* wynosi ona 1,473 — 1,475, jedynie *Marcusson* podaje wyższą refrakcję 1,475 — 1,476.

1) Nabyty w 1922 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 111,8 [22. V]

111,2 [26. X]

109,5 [30.IV]    Refr. 1,4733    St. kw. 5,0 [30.I]

L. met. 1,90 [29.IV]

1,90 [29. V]

1,93 [30.IV]

Próba *B a u d o u i n a* mniej wyraźna. Od 1922 r. do 1926 r. olej stał w ciemnym miejscu, od 1926 r. był często wyjmowany i otwierany i nieraz dłużej stał w świetle; olej zjełczał; ma mocny zapach, jednakże liczba jodowa obniżyła się nieznacznie.

2) Nabyty w 1922 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa blado-żółta.

L. j. 106,0 [25. V]

105,1 [30.IV]    Refr. 1,4733    St. kw. 2,6 [30.I]



L. met.	2,00	[29.IV]
	2,00	[29. V]
	2,08	[30. I]
	2,13	[30.IV]
	2,12	[30.IV]

Próba B a u d o u i n a wyraźna. Olej zjełczał: ma dosyć mocny zapach, przyczem liczba jodowa pozostała prawie bez zmiany.

3) Nabyty w 1928 r. od Mercka.

Barwa blado-żółta.

L. j.	105,9	[30.IV]	Refr.	1,4732	St. kw.	0,8	[30.I]
L. met.	1,90	[29. V]					
	1,90	[29. V]					
	1,92	[29.XII]					
	1,91	[30. IV]					

Próba B a u d o u i n a wyraźna.

4) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j.	102,3	[30.IV]	Refr.	1,4722	St. kw.	0,3	[30.I]
L. met.	1,66	[29.XII]					
	1,66	[29.XII]					
	1,68	[30. V]					

Próba B a u d o u i n a bardzo mało wyraźna.

5) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

L. j.	110,6	[30.IV]	Refr.	1,4734	St. kw.	0,3	[30.I]
L. met.	1,96	[30. I]					
	1,98	[30.IV]					

Próba B a u d o u i n a wyraźna.

6) Nabyty w 1923 r. w aptece.

Barwa blado-żółta.

L. j.	105,3	[30.IV]	Refr.	1,4732	St. kw.	7,6	[30.I]
L. met.	2,05	[29.XII]					
	2,05	[29.XII]					
	2,08	[30. IV]					

Próba B a u d o u i n a wyraźna.

7) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j.	110,4	[30.IV]	Refr.	1,4733	St. kw.	0,7	[30.I]
-------	-------	---------	-------	--------	---------	-----	--------

L. met. 2,06 [29. V]  
2,04 [29.XII]

Próba B a u d o u i n a wyraźna.

- 8) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa blado-żółta.

L. j. 110,0 [30.IV] Refr. 1,4733 St. kw. 1,0 [30.I]

L. met. 2,06 [29. V]

2,04 [29.XII]

2,06 [30. IV]

Próba B a u d o u i n a wyraźna.

- 9) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 109,9 [30.IV] Refr. 1,4733 St. kw. 0,7 [30.I]

L. met. 2,04 [29.XII]

2,04 [30.I]

Próba B a u d o u i n a wyraźna.

- 10) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 110,0 [30.IV] Refr. 1,4737 St. kw. 0,7 [30.I]

L. met. 2,26 [29. V]

2,24 [29.XII]

Próba B a u d o u i n a mniej wyraźna.

- 11) Nabyty w 1929 r. w aptece.

Barwa blado-żółta.

L. j. 109,6 [30.IV] Refr. 1,4731 St. kw. 0,6 [30.I]

L. met. 2,00 [29. V]

1,98 [29.XII]

Próba B a u d o u i n a wyraźna.

- 12) Otrzymany w 1930 r. z apteki Kasy Chorych na prowincji.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 111,6 [30.V] Refr. 1,4735 St. kw. 0,5 [30.V]

L. met. 1,90 [30.V]

1,92 [30.V]

Próba B a u d o u i n a wyraźna.

*Uwaga.* Próbę B a u d o u i n a na tożsamość oleju łożowego wykonywałem z 2 kroplami oleju i 3 cm<sup>3</sup> świeżo przyrządzanego odczynnika: 1% roztworu sacharozy w kwasie solnym dymiącym. Po 1-minutowym skłócaniu powinno wystąpić wyraźne różowe zabarwienie, przechodzące następnie w różowo-karminowe.

## Zestawienie rezultatów otrzymanych z olejem łogowym.

Nr. próbki	L. met.	Pochodzenie	Uwagi.
4	1,66—1,68	handl.	Próba Baudouina b. mało wyraźna.
3	1,90—1,92	„	
12	1,90—1,92	„	
1	1,90—1,93	„	Próba Baudouina mniej wyraźna.
5	1,96—1,98	„	
11	1,98—2,00	„	
9	2,04	„	
7	2,04—2,06	„	
8	2,04—2,06	„	
6	2,05—2,08	„	
2	2,00—2,13	„	
10	2,24—2,26	„	Próba Baudouina mniej wyraźna.

Na zasadzie otrzymanych rezultatów przyjmuję dla oleju łogowego *l. met.* 1,90—2,13 (2,26).

Próbki Nr. 4 nie biorę pod uwagę, gdyż ma ona nietylko nieco mniejszą od normalnej liczbę jodową i niską refrakcję, ale co najważniejsze próba Baudouina była bardzo mało wyraźna.

Roztwory oleju łogowego w acetonie były klarowne, i podczas dodawania alkoholu metylowego zazwyczaj dopiero pod koniec oznaczenia występowała opalizacja, która nie utrudniała określenia końca reakcji.

Należy zwrócić uwagę, że olej łogowy miał zwykle mały stopień kwasowości i podczas przechowywania mało się zmieniał jego skład, gdyż stałe chemiczne nie ulegały większym zmianom. Refrakcja badanych olejów była w wąskich granicach: 1,473—1,474.

Oprócz tego muszę wspomnieć o trzech próbkach, które mi sprzedano za olej łogowy. Badanie tych próbek rozpocząłem od oznaczenia liczby metanolowej i znalazłem dla nich wartości następujące: 2,66; 2,70 i 2,80. Te rezultaty skłoniły mnie do przypuszczenia, że nie mam właściwie oleju łogowego. Rzeczywiście wszystkie próbki wykazały zwiększoną liczbę jodową: około 125, zwiększoną refrakcję: około 1,475 i wcale nie dawały próby Baudouina albo dawały ją mało wyraźnie; czyli oznaczenie liczby metanolowej pozwoliło

w krótkim czasie zdyskwalifikować badane próbki jako olej łogowy, a scharakteryzować je raczej jako olej sojowy; przypuszczenie to potwierdziły również inne dane analityczne.

### OLEJ BAWELNIANY.

Normy podawane w literaturze dla liczby jodowej wahają się w granicach 102—117, farmakopea amerykańska wyd. X żąda 105—114. Dla refrakcji podawane są niezgodne normy. Według Benedikta - Ulzera, Lewkowitscha i Ubbelohdego refrakcja ( $n_{D20}$ ) oleju bawelnianego wynosi 1,472—1,474; według Holdego, Löwego i Marcussona powinno być 1,474—1,476.

1) Otrzymany w 1921 r. ze składnicy wojskowej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 102,8 [21. V]

102,8 [27. V]

100,6 [30.IV] Refr. 1,4721 St. kw. 3,7 [30.I]

Nadmieniam, że ten olej miał niewielki osad i dlatego ozna-  
czałem liczbę metanolową raz w oleju z osadem, drugi raz w ole-  
ju przezroczystym, otrzymanym przez dekantację w temp. 12°.

a) Olej z osadem.

L. met. 2,25 [29. V]

2,25 [29. V]

2,26 [30.IV]

b) Olej bez osadu w temp. 12°.

L. met. 2,42 [30.IV]

2,41 [30. V]

2,42 [30. V]

Próba Halphena wyraźna. Od 1921 r. do 1927 r. olej był przechowywany w ciemnym miejscu, od 1927 r. był często wyjmowany i otwierany i nieraz dłużej stał w świetle; olej zjełczał; ma dosyć silny zapach, pomimo to wykazuje tylko nie-  
wielkie obniżenie liczby jodowej.

2) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 110,5 [30.IV] Refr. 1,4731 St. kw. 0,7 [30.I]



L. met. 2,55 [29.V]

2,50 [30. I]

Próba H a l p h e n a wyraźna.

## 3) Nabyty w 1923 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

Ponieważ ten olej miał duży osad, dlatego oznaczałem liczbę metanolową raz w oleju z osadem, drugi raz w oleju przezroczystym, otrzymanym przez dekantację w temp. 12°.

a) Olej z osadem.

L. j. 101,5 [30.IV]

L. met. 2,18 [29.XII]

2,20 [30. V]

b) Olej bez osadu w temp. 12°.

L. j. 102,2 [30.IV] Refr. 1,4719 St. kw. 1,1 [30.I]

L. met. 2,28 [29.XII]

2,30 [30. I]

2,36 [30. V]

Próba H a l p h e n a wyraźna. Olej dosyć mocno zjełczał: ma dosyć silny zapach.

## 4) Otrzymany w 1920 r. ze składnicy wojskowej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 113,0 [23. V]

110,7 [30.IV] Refr. 1,4728 St. kw. 0,9 [30.I]

L. met. 2,40 [29.V]

2,45 [29.V]

2,46 [30. I]

2,46 [30.V]

Próba H a l p h e n a wyraźna. Olej mocno zjełczał: ma silny zapach, przyczem wykazuje tylko niewielkie obniżenie liczby jodowej.

## 5) Nabyty w 1928 r. od Mercka.

Barwa jasno-żółta. Olej z bardzo dużym osadem (galearetowa konsystencja).

L. j. 105,3 [30.IV] Refr. 1,4722 St. kw. 0,5 [30.I]

L. met. 2,10 [29.IV]

2,10 [29. V]

2,09 [30. V]

Próba H a l p h e n a wyraźna.

## 6) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 109,1 [30.IV] Refr. 1,4729 St. kw. 0,3 [30.I]

L. met. 2,50 [29.XII]

2,47 [30. I]

2,51 [30. V]

Próba H a l p h e n a wyraźna .

*Zestawienie rezultatów otrzymanych z olejem bawełnianym.*

Nr. próbki	L. met.	Pochodzenie	Uwagi.
5	2,09—2,10	handlowy	Olej z osadem w temp. 15°
3 a)	2,18—2,20	"	" " " "
1 a)	2,25—2,26	"	" " " "
3 b)	2,28—2,36	"	Olej bez osadu w temp. 12°
1 b)	2,41—2,42	"	" " " "
4	2,40—2,46	"	" " " "
6	2,47—2,51	"	" " " "
2	2,50—2,55	"	" " " "

Na zasadzie otrzymanych rezultatów przyjmuję dla oleju bawełnianego *l. met.* 2,09 — 2,55, przyczem dla oleju bawełnianego klarownego (bez osadu w temp. 12°) *l. met.* wynosi 2,28 — 2,55.

Olej bawełniany, nawet gdy ma osad, rozpuszcza się klarownie w acetonie, i podczas dodawania alkoholu metylowego opalizacja nie występuje wcale lub co najwyżej przy końcu oznaczenia, bezpośrednio przed wystąpieniem nieznikającego zmętnienia.

Należy zwrócić uwagę na mały stopień kwasowości nawet starych próbek i małe zmiany w składzie oleju przy przechowywaniu: małe obniżenie liczby jodowej w próbce Nr. 1 po 9 latach i w próbce Nr. 4 po 7 latach.

*OLEJ SOJOWY.*

Normy podawane w literaturze dla liczby jodowej wahają się w granicach 115 — 137. Refrakcja ( $n_{D20^\circ}$ ) jest podawana w wąskich granicach 1,475 — 1,476.

## 1) Nabyty w 1923 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j.	126,2	[23. V]		
	125,1	[26.VIII]		
	122,3	[30. IV]	Refr. 1,4750	St. kw. 1,8 [30.I]
		L. met.	2,65 [29.IV]	
			2,60 [29. V]	
			2,70 [30. I]	

Od 1923 r. do 1926 r. olej stał w ciemnym miejscu, od 1926 r. był częściej wyjmowany i otwierany i nieraz dłużej stał w świetle; olej dosyć mocno zjełczał: ma mocny zapach i wykazuje obniżenie liczby jodowej.

2) Nabyty w 1925 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j.	134,0	[26.IX]		
	127,6	[30.IV]	Refr. 1,4761	St. kw. 2,0 [30.I]
		L. met.	3,10 [29.V]	
			3,10 [29.V]	

Olej mocno zjełczał: ma mocny zapach i wykazuje znaczne obniżenie liczby jodowej.

3) Nabyty w 1928 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa żółta.

L. j.	134,5	[30.IV]	Refr. 1,4749	St. kw. 1,0 [30.I]
		L. met.	2,85 [29.V]	
			2,88 [30. I]	

4) Nabyty w 1926 r. w aptece.

Barwa jasno-żółta.

L. j.	132,6	[30.IV]	Refr. 1,4753	St. kw. 0,5 [30.I]
		L. met.	2,82 [29.V]	
			2,76 [30. I]	
			2,80 [30. I]	

5) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j.	131,2	[30.IV]	Refr. 1,4753	St. kw. 0,4 [30.I]
		L. met.	2,63 [29.XII]	
			2,65 [29.XII]	

6) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa jasno-żółta.

L. j.	105,5	[30.IV]	Refr. 1,4741	St. kw. 10,7 [30.I]
		L. met.	3,06 [30,I]	

Olej mocno zjełczały i skwaśniały.

- 7) Nabyty w 1929 r. w hurtowni olejowej.  
Barwa jasno-żółta.  
L. j. 135,1 [30.IV] Refr. 1,4755 St. kw. 1,6 [30.I]  
L. met. 2,80 [30.I]
- 8) Nabyty przed 1928 r. w hurtowni aptecznej.  
Barwa jasno-żółta.  
L. j. 123,7 [30.IV] Refr. 1,4757 St. kw. 1,5 [30.I]  
L. met. 3,00 [29.V]  
3,10 [29.V]  
Olej mocno zjełczały: ma silny zapach.
- 9) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.  
Barwa jasno-żółta.  
L. j. 128,7 [30.IV] Refr. 1,4755 St. kw. 0,6 [30.I]  
L. met. 2,90 [29.V]
- 10) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.  
Barwa jasno-żółta.  
L. j. 131,0 [30.IV] Refr. 1,4755 St. kw. 3,0 [30.I]  
L. met. 2,95 [29.V]
- 11) Nabyty w 1928 r. w hurtowni aptecznej.  
Barwa jasno-żółta.  
L. j. 125,5 [30.IV] Refr. 1,4749 St. kw. 1,3 [30.V]  
L. met. 2,70 [29. V]  
2,66 [30.IV]

*Zestawienie rezultatów otrzymanych z olejem sojowym.*

Nr. próbki	L. met.	Pochodzenie	Uwagi
5	2,63—2,65	handlowy	
1	2,60—2,70	"	Olej mocno zjełczały
11	2,66—2,70	"	
7	2,80	"	
4	2,76—2,82	"	
3	2,85—2,88	"	
9	2,90	"	
10	2,95	"	
8	3,00—3,10	"	Olej mocno zjełczały
2	3,10	"	Olej mocno zjełczały
6	3,06	"	Olej mocno zjełczały i skwaśniały.



Na zasadzie otrzymanych rezultatów przyjmuję dla oleju sojowego *l. met.* 2,60 — 3,10, przyczem dla olejów niezejętch liczba metanolowa nie przekraczała 3,00.

Próbki Nr. 6 nie biorę pod uwagę, gdyż już w chwili nabycia olej był zjętchły i skwaśniały, prócz tego jego stałe chemiczne, jak liczba jodowa i refrakcja są niższe od norm przyjętych dla oleju sojowego; również podczas dodawania alkoholu metylowego w tej próbce dosyć wczesnie występowała opalizacja, podczas gdy w innych próbkach oleju sojowego opalizacja zjawiała się w przezroczystych roztworach dopiero przy końcu oznaczenia.

Należy zwrócić uwagę na mały stopień kwasowości badanego oleju sojowego, nie wykluczając i długo przechowywanych próbek.

### OLEJ SŁONECZNIKOWY.

Normy podawane w literaturze dla liczby jodowej najczęściej wahają się w granicach 120 — 135, farmakopea rosyjska wyd. VII przyjmuje 118 — 138. Refrakcja ( $n_{D20}$ ) podawana jest w granicach 1,475 — 1,476.

1) Wytłoczony w 1929 r. w laboratorium mag. J. Gessnera.

Barwa żółta.

L. j. 136,1 [30.IV]    Refr. 1,4755    St. kw. 2,7 [30.I]

L. met. 2,78 [29.XII]

2,87 [29.XII]

2,90 [30. I]

Roztwór oleju w acetonie przezroczysty, przyczem podczas dodawania alkoholu metylowego pozostawał klarowny prawie do samego końca.

2) Nabyty w 1930 r. w hurtowni olejowej (pochodzenia rosyjskiego.

Barwa żółta.

L. j. 129,0 [30.IV]    Refr. 1,4747    St. kw. 4,7 [30.I]

L. met. 1,36 [30. I]

1,46 [30.IV]

Olej ma dosyć mocny zapach, co pozwala przypuszczać, że został on wytłoczony na gorąco; roztwór oleju w acetonie opalizuje, a podczas dodawania alkoholu metylowego występuje stopniowo coraz mocniejsze zmętnienie, wskutek czego nie można za-

obserwować końca oznaczenia. Wobec tego próbki tej nie mogą wziąć pod uwagę.

Nadmieniam, że w handlu trudno było nabyć olej słonecznikowy. Wobec tego pozostaje mi tylko jedna analiza oleju słonecznikowego pewnego, na zasadzie której przyjmuję *l. met.* około 2,8 — 2,9.

### OLEJ MAKOWY.

Normy podawane w literaturze dla liczby jodowej wahają się w granicach 131 — 157, najczęściej jest przyjmowane 133 — 143; farmakopea francuska z 1920 r. podaje 130 — 140. Normy dla refrakcji nie są zgodne. Podczas gdy według Holdego, Löwego i Marcussona refrakcja ( $n_{D20}^{\circ}$ ) wynosi 1,478, to Benedikt-Ulzer, Lewkowitsch i Ubbelohde podają ją w granicach 1,475 — 1,476; farmakopea francuska z 1920 r. w temp. 15° wymaga 1,4773, co przeliczone na temp. 20° daje 1,4755.

1) Nabyty w 1925 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa blado-żółta.

*L. j.* 138,8 [25.IV]

131,9 [30.III]    Refr. 1,4772    St. kw. 11,0 [30.II]

*L. met.* 1,00 [29.V] ?

Olej mocno zjełczał: znacznie obniżyła się liczba jodowa; prócz tego jest dosyć duży stopień kwasowości. Roztwór oleju w acetonie opalizuje, wskutek czego nie można oznaczyć liczby metanolowej.

2) Nabyty w 1928 r. od Mercka.

Barwa żółta.

*L. j.* 139,4 [30.III]    Refr. 1,4758    St. kw. 6,0 [30.II]

*L. met.* 3,10 [29.IV]

3,14 [30. I]

3,12 [30. V]

3) Wytłoczony w 1929 r. z maku białego w laboratorium mag

J. Gessnera.

Barwa jasno-żółta.

*L. j.* 138,8 [30.III]    Refr. 1,4755    St. kw. 4,5 [30.II]

*L. met.* 3,17 [29.XII]

3,17 [30.I]

- 4) Wytłoczony w 1929 r. z maku ciemnego w laboratorium mag.  
J. Gessnera.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 137,6 [30.III] Refr. 1,4753 St. kw. 3,7 [30.II]

L. met. 3,16 [29.XII]

3,15 [30. I]

- 5) Nabyty w 1928 r. od Mercka.

Barwa żółta.

L. j. 139,2 [30.III] Refr. 1,4757 St. kw. 6,5 [30.II]

L. met. 3,12 [30.I]

3,12 [30.I]

- 6) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa blado-żółta.

L. j. 128,1 [30.III] Refr. 1,4771 St. kw. 21,0 [30.II]

L. met. 2,04 [29.IX]

2,20 [29.IX]

Olej zjełczały i mocno skwaśniały; ma zbyt niską liczbę jodową. Podczas dodawania alkoholu metylowego dosyć wcześniej występuje opalizacja, która stopniowo się wzmacnia, wskutek czego nie można zaobserwować końca oznaczenia.

### *Zestawienie rezultatów otrzymanych z olejem makowym.*

Nr. próbki	L. met.	Pochodzenie	Uwagi
1	1,00	handlowy	Olej zjełczały w acetonie opal.
6	2,04—2,20	"	" "
5	3,12	"	
2	3,10—3,14	"	
4	3,15—3,16	wytłoczony	Olej pewny
3	3,17	"	" "

Na zasadzie otrzymanych rezultatów przyjmuję dla oleju makowego *l. met.* 3,10 — 3,17.

Próbek Nr. 1 i Nr. 6 nie biorę pod uwagę, gdyż są one skwaśniałe i zjełczałe, przyczem mają obniżone liczby jodowe; prócz tego próbka Nr. 1 daje już z samym acetonem opalizujący roztwór.

Próbki oleju makowego niezjełczałe dawały z acetonem przezroczyste roztwory; przyczem przy dodawaniu alkoholu metylowego w próbkach świeżo wytłoczonego oleju Nr. 3 i Nr. 4 opalizacja występowała przy końcu oznaczenia na krótko przed

wystąpieniem nieznikającego zmętnienia, a w próbkach handlowych Nr. 2 i Nr. 5 opalizacja występowała znacznie wcześniej.

### OLEJ KONOPNY.

Normy podawane w literaturze dla liczby jodowej wahają się w granicach 140 — 166. Normy dla refrakcji nie są podawane. Jedynie Hold e i Lö w e podają refrakcje ( $n_{D20^{\circ}}$ ) 1,4517. Jest tu widoczny błąd, gdyż w temp.  $20^{\circ}$  oleje mają znacznie większe współczynniki załamania światła, przyczem dla oleju konopnego powinien on wynosić około 1,480.

1) Wytłoczony w listopadzie 1929 r. z owoców konopi w laboratorjum mag. J. Gessnera.

Barwa zielono-żółta.

L. j. 160,6 [30.III] Refr. 1,4785 St. kw. 23,0 [30.II]

L. met. 4,40 [29.XII]

4,42 [30. I]

4,48 [30. II]

Olej skwaśniał prawdopodobnie już w surowcu, gdyż w trzy miesiące po wytłoczeniu miał wyżej podany duży stopień kwasowości. Obecność tak znacznej ilości wolnych kwasów tłuszczowych mogła wpłynąć na zwiększenie liczby metanolowej.

Roztwór oleju w acetonie był przezroczysty; przy dodawaniu alkoholu metylowego opalizacja występowała nieco wcześniej, nie przeszkadzając określeniu końca oznaczenia.

Nadmieniam, że w handlu oleju konopnego nie było.

### OLEJ LNIANY.

Normy podawane w literaturze dla liczby jodowej wahają się w granicach 170 — 202; farmakopee przyjmują 170 — 190 i 170 — 200, farmakopea amerykańska wyd. X i farmakopea angielska z 1914 r. żądają najmniej 170; najniższe normy dla liczby jodowej podają farmakopea włoska (wyd. V) 164—194 i farmakopea austriacka (wyd. VIII) 160 — 187. Dla refrakcji oleju lnianego podawane są niezgodne normy. Więc na przykład Hold e, Lö w e i Marcusson podają refrakcję ( $n_{D20^{\circ}}$ ) w granicach 1,484 — 1,487, a według danych Benedikta-Ul z e r a, L e w k o w i t s c h a i U b b e l o h d e g o wynosi ona 1,480 — 1,484; farmakopea szwajcarska wyd. IV podaje w temp.  $40^{\circ}$  refrakcję 1,4729 — 1,4778,



co w temp. 20° wynosi 1,4803 — 1,4852; farmakopea angielska z 1914 r. podaje w temp. 40° refrakcję w wąskich granicach 1,4725 — 1,4748, co przeliczone na temp. 20° daje 1,4799 — 1,4822.

1) Otrzymany w 1920 r. ze składnicy wojskowej.

Barwa żółta.

L. j. 173,0 [21. V]

169,8 [26. V]

158,0 [30.IV] Refr. 1,4814 St. kw. 17,0 [30.II]

L. met. 5,00 [29.V]

5,00 [29.V]

5,00 [30. I]

4,98 [30.V]

Od 1921 r. do 1926 r. olej stał w ciemnym miejscu; od 1926 r. był częściej wyjmowany i otwierany i stał dłużej w świetle. Olej bardzo mocno zjełczał i skwaśniał, przyczem wykazuje również duży spadek liczby jodowej.

2) Nabyty w 1928 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa brunatno-żółta.

L. j. 192,0 [30.IV] Refr. 1,4828 St. kw. 10,6 [30.II]

L. met. — [29.IV]

Olej ma dosyć mocny swoisty zapach i jego roztwór w acetonie mocno opalizuje, wskutek czego nie można oznaczyć liczby metanolowej.

3) Nabyty w 1929 r. od Mercka.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 181,2 [30.IV] Refr. 1,4808 St. kw. 7,0 [30.II]

L. met. 4,30 [29.IV]

4,30 [29. V]

4,30 [30. I]

4,34 [30. V]

4) Nabyty w 1929 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa brunatno-żółta.

L. j. 190,3 [30.IV] Refr. 1,4822 St. kw. 4,3 [30.II]

L. met. —

Olej ma dosyć mocny swoisty zapach, a jego roztwór w acetonie jest słabo mętny.

5) Wyłoczony na zimno w 1929 r. z nasion lnianych w laboratorium mag. J. Gessnera.

Barwa ciemno-żółta.

L. j. 185,8 [30.IV] Refr. 1,4814 St. kw. 7,0 [30.II]  
 L. met. 4,74 [29.XII]  
 4,76 [30. I]  
 4,80 [30. V]  
 4,78 [30. V]

6) Nabyty w 1928 r. od Mercka.

Barwa jasno-żółta.

L. j. 176,7 [30.IV] Refr. 1,4805 St. kw. 11,0 [30.II]  
 L. met. 4,30 [29.IV]  
 4,35 [29. V]  
 4,37 [30. I]  
 4,38 [30. V]

7) Nabyty w 1929 r. w aptece.

Barwa ciemno-żółta.

L. j. 180,2 [30.IV] Refr. 1,4815 St. kw. 8,5 [30.II]  
 L. met. 2,80 [29.XII] ?  
 3,20 [29.XII] ?

Roztwór w acetonie opalizuje, przyczem zmętnienie stopniowo się zwiększa podczas dodawania alkoholu metylowego, wskutek czego nie można zaobserwować końca oznaczenia.

8) Nabyty przed 1928 r. w hurtowni aptecznej.

Barwa brunatno-żółta.

L. j. 183,6 [30.IV] Refr. — St. kw. —  
 L. met. 1,00 [29.V] ?  
 1,50 [29.V] ?

Olej miał dosyć mocny zapach i jego roztwór w acetonie opalizował, wskutek czego podobnie jak w próbce Nr. 7 nie można było oznaczyć liczby metanolowej.

*Zestawienie rezultatów otrzymanych z olejem lnianym.*

Nr. próbki	L. met.	Pochodzenie	Uwagi			
4	—	handlowy	Roztwór w acetonie słabo mętny			
2	—	"	"	"	"	mocno opal.
8	1,00—1,50	?	"	"	"	opalizuje
7	2,80—3,20	?	"	"	"	"
3	4,30—4,34	"				
6	4,30—4,38	"				
5	4,74—4,80	wytłoczony				
1	4,98—5,00	handlowy	Olej mocno zjełczały			

Na zasadzie otrzymanych rezultatów przyjmuję dla oleju lnianego *l. met.* 4,30 — 5,00, przyczem oleje niezjełczałe miały *l. met.* 4,30 — 4,80. Oleje o zabarwieniu brunatno-żółtem miały również mocniejszy zapach; te ich własności pozwalają przypuszczać, że zostały one wytłoczone na gorąco; oleje te nie rozpuszczały się klarownie w acetonie i nie można było w nich oznaczyć liczby metanolowej. Oleje rafinowane jasno-żółte, jak również ciemno-żółto zabarwiony olej wytłoczony na zimno, rozpuszczały się klarownie w acetonie i opalizacja zjawiała się dopiero przy końcu oznaczenia. W zjełczalej próbce Nr. 1 podczas dodawania alkoholu metylowego opalizacja zjawiała się znacznie wcześniej.

### OGÓLNE ZESTAWIENIE REZULTATÓW OTRZYMANYCH Z BADANEMI OLEJAMI.

Nazwa oleju	Oleje handlowe		Oleje pewne (wytłoczone)	
	L. met.	Ilość próbek	L. met	Ilość próbek
<b>Gorczyczny</b> (z gorczycy białej)			0,37—0,40	1
<b>Rzepakowy</b>	0,25—0,43	2	0,55—0,56	1
<b>Arachidowy</b>	1,14—1,45	8		
<b>Oliwa</b>	1,33—1,44	11		
<b>Migdałowy</b>	1,55—1,78	12	1,52—1,62	5
nierozłożony (st. kw. do 7, liczba jodowa i refrakcja niezmi- nione)				
<b>Migdałowy</b>	1,84—1,98	5		
rozłożony (ze st. kw. do 13)				
<b>Migdałowy</b>	2,20—3,06	4	2,12—3,20	2
mocno rozłożony (moc- no skwaśniały lub sil- nie zjełczały: nastąpiło zmniejszenie liczby jo- dowej i zwiększenie re- frakcji)				
<b>Śliwkowy</b>			1,64—1,66	1
<b>Łogowy</b>	1,90—2,13	10		
(próba Baudouina wyraźna)				

<i>Łogowy</i>	2,24—2,26	1		
(próba Baudouina mniej wyraźna)				
<i>Bawełniany</i>	2,09—2,26	3		
(z osadem w 15°)				
<i>Bawełniany</i>	2,28—2,55	5		
(bez osadu w 12°)				
<i>Sojowy</i>	2,63—2,95	8		
<i>Sojowy</i>	3,00—3,10	2		
(mocno zjełczały)				
<i>Słonecznikowy</i>			2,78—2,90	1
<i>Makowy</i>	3,10—3,14	2	3,15—3,17	2
<i>Konopny</i>			4,40—4,48	1
(skwaśniały)				
<i>Lniany</i>	4,30—4,38	2	4,74—4,80	1
<i>Lniany</i>	4,98—5,00	1		
(mocno zjełczały i skwaśniały)				

*Uwaga.* Nie uwzględniono w tem zestawieniu próbek olejów, których stałe fizyczne i chemiczne nie odpowiadały normom przyjętym dla badanego gatunku oleju (były to oleje innego pochodzenia lub też oleje zmienione, wskutek silnego zjełczenia). Wyjątek stanowi olej migdałowy, którego próbki zostały podane bez względu na stopień rozkładu.

Jak widać z powyższego zestawienia liczba metanolowa dla każdego oleju waha się w pewnych określonych granicach, przy czem zwiększa się w miarę wzrostu liczby jodowej i refrakcji i jest największą dla olejów schnących. Jednakże są tu pewne wyjątki. Więc naprzykład olej gorczyczny i olej rzepakowy mają najmniejsze liczby metanolowe, chociaż ich liczby jodowe (około 100) i refrakcja ( $n_{D20^\circ} = 1,472 - 1,474$ ) są zbliżone do norm olejów łogowego i bawełnianego. Również olej arachidowy ma zazwyczaj mniejszą liczbę metanolową, niż oliwa, podczas gdy jego liczba jodowa (83—100) i refrakcja ( $n_{D20^\circ} = 1,469 - 1,472$ ) są równe lub nawet wyższe, niż odpowiednie liczby oliwy (l. j. 80 — 88 i refr. 1,468 — 1,470). Wreszcie olej łogowy ma mniejszą liczbę metanolową, niż olej bawełniany, chociaż liczby jodowe i refrakcja tych olejów znajdują się w jednakowych granicach (olej łogowy: l. j. 103—116, refr. 1,472—1,475, olej bawełniany: l. j. 102—117, refr. 1,472—1,474).



Powyższe fakty dowodzą, że wielkość liczby metanolowej pozostaje w zależności od składu olejów, to jest od stopnia rozpuszczalności w alkoholu metylowym poszczególnych składników. W alkoholu metylowym jak również w etylowym glicerydy kwasu linolowego i linolenowego rozpuszczają się dosyć łatwo, gliceryd kwasu olejowego rozpuszcza się trudniej, a glicerydy wyższych nasyconych kwasów tłuszczowych rozpuszczają się w bardzo małym stopniu, przyczem rozpuszczalność zmniejsza się w miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego kwasów; gliceryd kwasu erukowego jest nierozpuszczalny w alkoholach. Dlatego oleje gorczyczny i rzepakowy, w których skład wchodzi ostatnio wymieniony gliceryd, mają bardzo małe liczby metanolowe; odwrotnie największe liczby metanolowe mają oleje schnące, zawierające dużo glicerydu kwasu linolowego, a zwłaszcza linolenowego, jak olej lniany. Również nieco za mała w stosunku do oliwy liczba metanolowa oleju arachidowego pozostaje z pewnością w zależności od obecności w tym oleju glicerydu kwasu arachidowego.

Należy zwrócić uwagę na małe wahania liczby metanolowej w olejach, o ile one nie uległy rozkładowi. Osobliwie występuje to przy oliwie, która dla jedenastu próbek dała liczby metanolowe 1,33—1,44. O ile olej jest rozłożony, to widocznie produkty rozkładu są łatwiej rozpuszczalne w alkoholu metylowym, niż nierozłożone glicerydy, i wskutek tego oleje takie wykazują zwiększenie liczby metanolowej. Jak widać z podanego wyżej ogólnego zestawienia, szczególnie wyraźnie występuje to przy oleju migdałowym.

Pragnąc wyjaśnić ten fakt, zająłem się bliżej sprawą rozkładu tłuszczów.

### ROZKŁAD TŁUSZCZÓW.

Przy przechowywaniu tłuszcze ulegają rozkładowi. Z jednej strony wobec chociażby niewielkich ilości wody następuje hydroliza tłuszczów z wytwarzaniem się wolnych kwasów tłuszczowych; z drugiej znów strony pod wpływem światła, powietrza i wilgoci (wody) zachodzi utlenienie tłuszczów, wskutek czego występuje nieprzyjemny zapach i smak i zmienia się ich skład chemiczny. Te zmiany w składzie tłuszczów bywają nieraz tak znaczne, że wskutek tego ulegają również zmianie stałe fizyczne i chemiczne tłuszczów. Naprzykład zwiększa się refrakcja

a jednocześnie obniża się liczba jodowa. Tłuszcze rozłożone nazywano tłuszczami zjełczałymi. Jednakże z czasem zauważono, że nie każdy zjełczały tłuszcz, który miał nieprzyjemny zapach i smak, miał również dużo wolnych kwasów tłuszczowych; na odwrót wiele tłuszczów o dużym stopniu kwasowości — o ile nie zawierały lotnych kwasów tłuszczowych, które ma na przykład masło — nie miało nieprzyjemnego zapachu i smaku. Okazało się więc, że rozkład tłuszczów może iść w dwóch różnych kierunkach: kwaśnienia i utleniania, chociaż bardzo często obydwa te procesy występują jednocześnie. Dla odróżnienia tłuszczów o dużym stopniu kwasowości, lecz bez zjełczałego zapachu i smaku, nazwano *tłuszczami skwaśniałymi*, zachowując nazwę *zjełczanych tłuszczów* dla produktów utlenionych o nieprzyjemnym, t. zw. zjełczalym, zapachu i smaku, bez względu na to, czy zawierają one dużo, czy też mało wolnych kwasów tłuszczowych.

Wobec przytoczonego powyżej nasuwało się przypuszczenie, że wskutek jełczenia olejów mogą się również zmieniać (zwiększać) i ich liczby metanolowe; potwierdzały to przypuszczenie rezultaty, otrzymane przy badaniu oliwy Nr. 1, oleju arachidowego Nr. 1 i oleju migdałowego, zwłaszcza próbek Nr. 19 i Nr. 20. Również i kwaśnienie olejów powinno powodować zwiększanie się ich liczb metanolowych, ponieważ wolne kwasy tłuszczowe znacznie łatwiej rozpuszczają się w alkoholach, niż odpowiadające im glicerydy.

Historycznie kwestja rozkładu tłuszczów przedstawia się w sposób następujący. Już dawno, bo od końca XVIII wieku zaczęto zajmować się sprawą jełczenia tłuszczów, starając się wyjaśnić jego przyczynę; przyczem jedni uważali jełczenie jako skutek procesów czysto chemicznych, inni za przyczynę jełczenia uważali procesy biologiczne, zachodzące pod wpływem bakteryj, pleśniaków, fermentów i t. p. Pierwszy zwrócił na jełczenie uwagę Scherer<sup>6)</sup>, który w 1795 r. pisał, że wskutek długiego przechowywania tłuszcze jełczeją, to znaczy pod wpływem powietrza nabierają nieprzyjemnego ostrego i palącego smaku. Jak z powyższego wynika, stanął on na gruncie przemian czysto chemicznych. Inaczej zapatrywał się na tę sprawę

---

<sup>6)</sup> Ubbelohdes Handb. d. Oele u. Fette I, 194 (1829).

Liebig<sup>7)</sup>, który w 1843 r. utrzymywał, że jełczenie odbywa się pod wpływem ciał ubocznych, podobnie jak fermentacja cieczy zawierających cukier. Podobnego zdania jak Liebig byli Loewig<sup>8)</sup> i Fehling<sup>9)</sup>. Niektórzy badacze, jak Virchow i Gottstein<sup>10)</sup> uważali, że jełczenie zachodzi pod wpływem bakteryj. Rzeczywiście, w zjełczałym maśle bakterje znaleźli Lafar<sup>11)</sup>, Sigismund<sup>12)</sup> i Klecki<sup>13)</sup>. W 1900 r. Reinmann<sup>14)</sup> uważał za przyczynę jełczenia fermenty. Jednakże badania Späth<sup>15)</sup>, ogłoszone w roku 1896, postawiły pod znakiem zapytania przypuszczenie, że przyczyną jełczenia tłuszczów są drobnoustroje względnie enzymy. Znalazł on, że tłuszcze ogrzane uprzednio do 140° łatwo jełczały pod wpływem światła i powietrza, a bakterje wprowadzone do czystego tłuszczu wieprzowego lub stopionego i przesączonego masła nietylko nie rozmnażały się, lecz w krótkim czasie ginęły. W maśle nie-topionem bakterje mogą mieć pożywkę wskutek obecności domieszek nietłuszczowych, jak sernik, cukier i inne. Podobnie jak Späth również i inni badacze, jak na przykład Duclaux<sup>16)</sup>, Hefter<sup>17)</sup>, Ritsert<sup>18)</sup> i Nikitin<sup>19)</sup> uważali jełczenie za skutek czysto chemicznych procesów, zachodzących pod wpływem światła i powietrza. Duclaux stwierdził, że w bezpośrednim świetle słonecznym jełczenie następuje bardzo szybko, w świetle rozproszonym wolniej, a w ciemności bardzo powoli, i że następuje ono tem szybciej, im większa jest powierzchnia zetknięcia tłuszczu z powietrzem. Nikitin

<sup>7)</sup> J. Liebig, Handb. d. organ. Chemie (1843); Ubbelohdes Handb. I, 194 (1929).

<sup>8)</sup> Loewig, Organ. Chemie. 115 (1847); Ubbelohdes Handb. I, 194 (1929).

<sup>9)</sup> Fehling, Handb. d. organ. Chemie (1878); Ubbelohdes Handb. I, 194 (1929).

<sup>10)</sup> Benedikt-Ulzer, Analyse d. Fette u. Wachsarten 31 (1908).

<sup>11)</sup> Ubbelohdes Handb. d. Oele u. Fette I, 148 (1908).

<sup>12)</sup> ibidem.

<sup>13)</sup> ibidem.

<sup>14)</sup> Reinmann, Centr. Bakt. 6, Nr. 5, 6 i 7 (1900).

<sup>15)</sup> Späth, Z. anal. Chem. 35, 473 (1896).

<sup>16)</sup> Ubbelohdes Handb. I. 146 (1908).

<sup>17)</sup> idem I, 195 (1929).

<sup>18)</sup> idem I, 146 (1908).

<sup>19)</sup> idem I, 146 (1908).



znalazł zależność stopnia zjełczenia tłuszczu nie tylko od czasu działania światła i powietrza, ale również od siły światła i od temperatury. Ritsert określał stopień zjełczenia tłuszczów nie tylko na podstawie zapachu i smaku, ale również oznaczał ich kwasowość. Byli również i tacy, którzy jak Schädler<sup>20)</sup> uważali, że jełczenie tłuszczów jest następstwem współdziałania dwóch procesów: biologicznego i chemicznego. Przypuszczał on, że najpierw pod wpływem bakterij, fermentów i t. p. w obecności wody tłuszcze rozpadają się na kwasy tłuszczowe i glicerynę, i że następnie z tych produktów rozpadu wskutek utleniania się powstają różne lotne kwasy, które powodują charakterystyczny dla zjełczałych tłuszczów zapach i smak.

Wielu zwolenników czysto chemicznego poglądu na przyczynę jełczenia tłuszczów, jak na przykład Späth<sup>21)</sup> i Ritsert<sup>22)</sup>, uważało za konieczne współdziałanie tylko dwóch czynników: światła i powietrza. Jednakże inni jak na przykład Berthelot<sup>23)</sup>, Beilstein<sup>24)</sup> i Gröger<sup>25)</sup> stwierdzili, że już w temperaturze pokojowej pod wpływem wody tłuszcze rozpadają się na kwasy tłuszczowe i glicerynę, a następnie według Grögera te produkty rozpadu pod wpływem tlenu powietrza utleniają się. Również według Geitla<sup>26)</sup> jełczenie polega na stopniowej hydrolizie tłuszczów pod wpływem wody (wystarczają ślady zawarte w tłuszczu lub powietrzu) i na zachodzących jednocześnie procesach utlenienia. Jeżeli przeważa utlenianie, występuje zjełczały zapach i smak; jeżeli przeważa hydroliza, powstaje dużo wolnych kwasów tłuszczowych, przy czym tłuszcz może nie mieć zjełczałego zapachu i smaku.

Początkowo za miarę zjełczenia tłuszczów uważano ilość wolnych kwasów w nich zawartych. Jednakże, jak zauważył

---

<sup>20)</sup> Schädler, Technologie d. Fette u. Öle 13 (1883); Ubbelohdes Handb. d. Öle u. Fette I, 194 (1929).

<sup>21)</sup> Ubbelohdes Handb. I, 147 (1908).

<sup>22)</sup> ibidem.

<sup>23)</sup> Berthelot, J. pharm. chem. (3), 27, 96; Ubbelohdes Handb. I, 146 (1908).

<sup>24)</sup> Beilstein, organ. Chem. 3 Aufl., I, 450.

<sup>25)</sup> Gröger, Z. angew. Chem. 61 (1889); Ubbelohdes Handb. I, 146 (1908).

<sup>26)</sup> Geitel, J. prakt. Chem. (2), 55, 417 (1897); Benedikt-Ulzer, Analyse d. Fette u. Wachsarten 31 (1908).



Ballantyne<sup>27)</sup>, wyżej wspomniany Geitel i inni, wiele zjełczałych tłuszczów nie zawierało większej ilości wolnych kwasów tłuszczowych, to znów trafiały się nawet mocno skwaśniałe tłuszcze, które nie miały zjełzłego zapachu i smaku. W ostatnich latach zajmował się tą sprawą Azadian<sup>28)</sup>, który badał oliwę i również stwierdził, że między kwasowością i zjełczeniem nie było żadnego widocznego związku; prawie obojętne i mocno kwaśne oleje pod względem zjełczenia zachowywały się jednakowo. Dlatego starano się w inny sposób wyjaśnić powstawanie zjełzłego zapachu i smaku. W 1899 r. Marx<sup>29)</sup> wypowiedział pogląd, że zjełczały zapach i smak powodują związki o charakterze aldehydów. Schmid<sup>30)</sup> za przyczynę jełczenia uważał aldehydy lub ketony, które powstają wskutek utleniania się gliceryny, i uważał, że można stopień zjełczenia tłuszczów zmierzyć zapomocą odczynników na aldehydy. Kreis<sup>31)</sup> wprowadził badanie zjełczałych tłuszczów zapomocą skłócania ich z kwasem solnym o cięż. wł. 1,19 i 1% eterowym roztworem flo-roglucyny; o ile tłuszcz jest zjełczały, występuje czerwone zabarwienie, które według badacza wywołują aldehydy lub ketony. Według Klimonta<sup>32)</sup> zjełczały zapach i smak oprócz aldehydów mogą również powodować i pewne alkohole, etery i kwasy. Podczas gdy niektórzy badacze jak Schmid<sup>33)</sup> uważali, że jełczenie następuje wskutek utleniania się gliceryny, Späth<sup>34)</sup> przyjął, że jełczenie jest spowodowane przez utlenianie się kwasów tłuszczowych, a przede wszystkim kwasu olejowego.

W ostatnich latach prowadzili badania nad jełczeniem tłuszczów Tschirch i Barben<sup>35)</sup>. Wykluczają oni wpływ

---

<sup>27)</sup> Ballantyne, J. Soc. Chem. Ind. 29 (1891); Benedikt-Ulzer, Analyse d. Fette u. Wachsarten 30 (1908).

<sup>28)</sup> A. Azadian, Chem. Zentr. II, 1905 (1925).

<sup>29)</sup> E. Marx, Chem. Ztg., 23, 704 (1899).

<sup>30)</sup> A. Schmid, Chem. Ztg., 23, 891 (1899).

<sup>31)</sup> Kreis, Chem. Ztg., 28, 956 (1904).

<sup>32)</sup> J. Klimont, Benedikt-Ulzer, Analyse d. Fette u. Wachsarten 30 (1908).

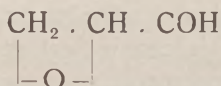
<sup>33)</sup> A. Schmid, Chem. Ztg., 23, 891 (1899).

<sup>34)</sup> Ubbelohdes Handb. d. Oele u. Fette, I, 150 (1908).

<sup>35)</sup> A. Tschirch i A. Barben, Chem. Umschau, Fette Oele, Wachse, Harze 31, 141 (1924).

drobnoustrojów i enzymów i stwierdzają, że jełczenie tłuszczów następuje wskutek współdziałania trzech czynników: światła, powietrza i wody (zawartej w tłuszczu lub powietrzu), przytem ma ono miejsce tylko wtedy, jeżeli tłuszcz zawiera kwasy nienasycone. Tłuszcze jełczeją w tym większym stopniu, im więcej zawierają nienasyconych kwasów tłuszczowych. Według tych badaczy tworzą się najpierw peroksydy, z nich pod wpływem wody powstaje dwutlenek wodoru i ozon, który następnie z nową cząsteczką kwasu daje ozonid, a ten ostatni rozpada się od wody, wytwarzając aldehydy. Według przypuszczenia badaczy odbarwienie się olejów podczas jełczenia może być spowodowane przez powstający dwutlenek wodoru.

Następnie Firz - David <sup>36)</sup> badał olej kokosowy i znalazł, że prawie wszystkie kwasy tłuszczowe (nasycone) mogą dawać odpowiadające im ketony, które będą powodować jełczenie. Przyjmuje on, jak niektórzy dawniejsi badacze, że drobnoustroje (pleśniaki) powodują hydrolizę tłuszczów, poczem następuje utlenienie. Przeciw tym poglądom wypowiedział się Tschirch <sup>37)</sup>, a Pritzker <sup>38)</sup> stwierdził, że otrzymane przez Fierz - Davida ketony nie dają dodatniej próby Kreisa. Tę ostatnią próbę według Powicka <sup>39)</sup> wykazują tylko niektóre aldehydy, przede wszystkim aldehyd epihydrynowy.



Aldehyd ten otrzymuje się przez utlenianie akroleiny za pomocą dwutlenku wodoru i według doświadczeń Powicka wytworza się on przy utlenianiu kwasu olejowego.

Wskutek jełczenia zachodzą różne zmiany w składzie tłuszczów, w następstwie czego ulegają również zmianom ich stałe fizyczne i chemiczne. Späth <sup>40)</sup>, Lewkowitsch <sup>41)</sup> i inni stwierdzili w zjełczałych tłuszczach zwiększanie się liczby ace-

<sup>36)</sup> Firz - David, Z. Angew. Chem., 38, 6 (1925).

<sup>37)</sup> Tschirch, Schweiz. Apoth. Ztg., 273 (1925).

<sup>38)</sup> Pritzker, Schweiz. Apoth. Ztg., 73 (1928).

<sup>39)</sup> Powick, J. Soc. Chem. Ind. 43, 302 (1924); Ubbelohdes Handb. d. Oele u. Fette I, 200 (1929).

<sup>40)</sup> Späth, Z. anal. Chem., 35, 491 (1896).

<sup>41)</sup> Ubbelohdes Handb. d. Oele u. Fette I, 152 (1908).

tylowej, co Marcusson<sup>42)</sup> objaśnił tworzeniem się oksykwasów, laktonów i t. p. związków; Holde<sup>43)</sup> zauważył zwiększanie się ciężaru właściwego i zmniejszanie się liczby jodowej i tłomaczył te fakty polimeryzowaniem się kwasów tłuszczowych. Również jako następstwo polimeryzowania się nienasyconych kwasów tłuszczowych uważał Späth<sup>44)</sup> zwiększanie się refrakcji zjełczałych tłuszczów. Podobnie Scherman i Falk<sup>45)</sup> stwierdzili, że wskutek utleniania się na powietrzu tłuszcze stałe i oleje nie tylko nabierają zjełzłego zapachu i smaku, ale że również mogą zachodzić duże zmiany w ich składzie chemicznym, co wpływa na obniżenie liczby jodowej i liczby Hehnera, a na zwiększenie ciężaru właściwego, refrakcji, stopnia kwasowości, liczby acetylowej i liczby Reicherta-Meißla.

Rozpatrując w badanych przeze mnie olejach zależność między zjełczeniem i skwaśnieniem zauważyłem, że niektóre oleje jak lniany, makowy, migdałowy i oleje z pestkowców (brzoskwinowy, morelowy), o ile były zjełczone, zazwyczaj miały również duży stopień kwasowości; inne znów oleje jak arachidowy, bawełniany, łogowy, oliwa i sojowy miały przeważnie niewielki stopień kwasowości i to nawet wtedy, gdy były mocno zjełczone. Oczywiście i tu są wyjątki; więc na przykład olej migdałowy Nr. 20 był bardzo zjełczony, a miał bardzo mały stopień kwasowości (1,2).

Wpływ zjełczenia i skwaśnienia olejów na wielkość liczby metanolowej jest widoczny. W miarę wzrastania stopnia zjełczenia olejów i następującego wskutek tego obniżania się liczby jodowej liczba metanolowa stale wzrasta. Jako przykład mogą służyć oliwa Nr. 1, olej arachidowy Nr. 1 i olej migdałowy Nr. 10, 16, 17, 19 i 20. W skwaśnionych olejach była również znacznie zwiększona liczba metanolowa, co wyraźnie widać z tablicy oleju migdałowego: na przykład bardzo dużą liczbę metanolową miała próbka Nr. 18 o bardzo dużym stopniu kwasowości (36), przyczem liczba jodowa i refrakcja tego oleju były zupełnie normalne.

---

<sup>42)</sup> Ubbelohdes Handb. d. Oele u. Fette I, 152 (1908).

<sup>43)</sup> idem I, 150 (1908).

<sup>44)</sup> idem I, 150 (1908).

<sup>45)</sup> Scherman i Falk, J. Am. Chem. Soc. 25, 711 (1903); Benedikt-Ulzer, Analyse d. Fette u. Wachsarten 30 (1908).



Ponieważ z pośród zbadanych przeze mnie olejów największe wahania liczby metanolowej wykazywał olej migdałowy i ponieważ, jak wynikało ze zbadanych przeze mnie próbek, skład tego oleju podczas jełczenia ulegał bardzo dużym zmianom, uważałem za wskazane zajęcie się sprawą jełczenia właśnie oleju migdałowego. Chodziło mi o wykazanie możliwości tak wielkich zmian, zachodzących w stałych tego oleju, szybkości ich powstawania w zależności od różnych warunków, wreszcie o wyjaśnienie stopnia wpływu tych przemian na liczbę metanolową. Należy dodać, że wypowiedane są różne poglądy na łatwość jełczenia oleju migdałowego. Naprzykład *Lewkowitsch*<sup>46)</sup> uważa za błędne mniemanie, że olej migdałowy łatwo jełczeje, przyczem swoje twierdzenie opiera na tem, że dobre oleje, przechowywane w jego pracowni w ciągu 12 — 18 miesięcy, miały mały stopień kwasowości (0,79—3,1). Według innych jak *Villavecchia*<sup>47)</sup> i *Benedikt-Ulzer*<sup>48)</sup> olej migdałowy ulega łatwo jełczeniu.

Celem wykazania zmian, zachodzących podczas jełczenia oleju migdałowego, przeprowadziłem następujące doświadczenia.

Cztery próbki jasno-żółtego oleju migdałowego Nr. 5 badałem w różnych warunkach. Próbkę *A* (kontrolną) we flaszce zamkniętej korkiem i próbkę *B* we flaszce otwartej pozostawiłem w zaciemnionem miejscu; próbkę *C* we flaszce zamkniętej i próbkę *D* w otwartym słoiku postawiłem na oknie od strony południowo-wschodniej, gdzie w dni bezchmurne do 4 godzin dziennie stały w świetle słonecznem.

Próbka *D* już po 2 tygodniach odbarwiła się, a po 2½ tygodniach wykazywała już nieco zwiększony współczynnik załamania światła  $n_{D20^\circ} = 1,4710$  (próbka *A* — 1,4707) i liczbę metanolową 1,72 (kontrolna próbka *A* — 1,66). Liczba jodowa była 95,9 (w próbce *A* — 96,8), a st. kwas. 3,2 (w próbce *A* — 3,0). Dalsze zmiany zamieszczam w tablicy.

<sup>46)</sup> *Lewkowitsch*, Chem. Technol. u. Anal. d. Oele, Fette u. Wachse II, 159 (1905).

<sup>47)</sup> *Ubbelohdes Handb. d. Oele u. Fette* II, 104 (1920).

<sup>48)</sup> *Benedikt-Ulzer*, Analyse d. Fette u. Wachsarten 776 (1908).



*Próbki po 1 miesiącu.*

	Barwa	L. met.	L. j.	Refr. ( $n_{D20^{\circ}}$ )	St. kw.
A	jasno-żółta . .	1,67	96,5	1,4707	
B	jasno-żółta . .	1,68	96,1	1,4707	
C	blado-żółta . .	1,70	95,5	1,4708	
D	bezbarwna . .	1,80	92,9	1,4714	

W próbce D po upływie 1 miesiąca widoczne zmiany.

*Próbki po 5 miesiącach.*

	Barwa	L. met.	L. j.	Refr. ( $n_{D20^{\circ}}$ )	St. kw.
A	jasno-żółta . .	1,70	96,2	1,4707	3,2
B	jasno-żółta . .	1,72	95,7	1,4708	3,5
C	bezbarwna . .	2,14	87,6	1,4722	5,2
D	bezbarwna . .	3,02	75,6	1,4740	11,6

Próbki stojące w cieniu pozostały prawie bez zmiany; próbki stojące w świetle wykazują duże zmiany, szczególnie próbka otwarta: oleje odbarwiły się i wykazują znaczne zwiększenie liczby metanolowej, refrakcji i stopnia kwasowości, a duże zmniejszenie liczby jodowej.

### LICZBA METANOLOWA MIESZANIN OLEJÓW ROŚLINNYCH.

Poniżej podaję oznaczenia liczby metanolowej kilku mieszanin olejów.

Mieszan.	Olej	Zawartość		L. met.	
		L. met.	w mieszaninie	obliczona	otrzymana
A	Łogowy Nr. 3	1,90	50%	2,30	2,30
	Sojowy Nr. 1	2,70	50%		
B	Łogowy Nr. 3	1,90	25%	2,50	2,52
	Sojowy Nr. 1	2,70	75%		
C	Oliwa Nr. 3	1,34	50%	2,02	2,00
	Sojowy Nr. 1	2,70	50%		
D	Oliwa Nr. 3	1,34	50%	1,44	1,47
	Migdałowy Nr. 27	1,54	50%		

Jak widać z powyższego zestawienia otrzymane wielkości liczby metanolowej mieszanin olejów są prawie zupełnie zgodne z obliczonemi.

### OZNACZENIE TEMPERATURY ZMĘTNIENIA.

Liczba metanolowa jest właściwie oznaczeniem temperatury zmętnienia, zjawiającego się w mieszaninie oleju, acetonu i alkoholu metylowego przy zachowaniu pewnych warunków doświadczenia — 2 g oleju, 10 cm<sup>3</sup> acetonu i temp. 20°. Można zmienić to oznaczenie w ten sposób, żeby przyrządzać początkowo pewną określoną mieszaninę oleju, acetonu i alkoholu metylowego; następnie doprowadzać ją do takiej temperatury, w której otrzyma się przezroczysty roztwór; wreszcie oziębiając tę mieszaninę oznaczać temperaturę, w której występuje zmętnienie.

Dla upewnienia się o stałości rezultatów, otrzymanych przy oznaczaniu liczby metanolowej, przeprowadzałem szereg oznaczeń temperatur, w których występują zmętnienia. Postępowałem w sposób następujący. Przyrządzałem mieszaninę 4 objętości acetonu i 1 objętości alkoholu metylowego, biorąc te same odczynniki, które stosowałem przy oznaczaniu liczby metanolowej. W 10 cm<sup>3</sup> tej mieszaniny rozpuszczałem na zimno lub przy ogrzaniu 2 g oleju, odważonego z dokładnością do 0,01 g, i wstawiałem zamkniętą korkiem próbkówkę do zlewki z wodą, posiadającą odpowiednią temperaturę, to jest taką, w której mieszanina była przezroczysta. Obok próbkówki jednej lub kilku, bo jednocześnie można prowadzić w tych warunkach kilka oznaczeń, umieszczałem termometr i odpowiednie mieszkadło służące do wyrównywania temperatur. Rezultaty oznaczeń zestawiam w poniższej tablicy, dodając wielkości liczby metanolowej.

Nazwa oleju	L. met.	Temp. zmętnienia
<i>Arachidowy</i> . . . . .	1,14—1,45	30,5°—32,6°
<i>Oliwa</i> . . . . .	1,33—1,44	30,2°—31,1°
<i>Migdałowy</i> . . . . .	1,52—1,78	27,3°—30,0°
<i>Migdałowy</i> . . . . .	1,84—1,98	24,9°—25,6°
(skwaśniały)		

Łogowy . . . . .	1,90—2,26	23,4 <sup>0</sup> —26,3 <sup>0</sup>
(sezamowy)		
Bawełniany . . . . .	2,28—2,55	20,8 <sup>0</sup> —22,8 <sup>0</sup>
(bez osadu w 12')		
Sojowy . . . . .	2,63—2,95	17,8 <sup>0</sup> —18,8 <sup>0</sup>
Sojowy . . . . .	3,10	15,1 <sup>0</sup>
(zjełczały)		
Makowy . . . . .	3,12	15,1 <sup>0</sup>
Konopny . . . . .	4,40—4,48	4,5 <sup>0</sup>
Lniany. . . . .	4,30—4,38	5,8 <sup>0</sup> — 5,9 <sup>0</sup>
Lniany. . . . .	4,98—5,00	2,0 <sup>0</sup>
(zjełczały)		

Jak widać z powyższej tablicy istnieje w temperaturach zmętnienia taka sama prawidłowość, jak w oznaczeniach liczby metanolowej. Należy zaznaczyć, że granice temperatur, w których występują zmętnienia przy różnych olejach miały rozpiętość od 32,6<sup>0</sup> do 2<sup>0</sup>. Niektóre zjełczałe oleje schnące wykazywały temperaturę zmętnienia nawet poniżej 0<sup>0</sup>. W mieszaninie acetonu i alkoholu metylowego o podanym składzie olej gorczyczny i olej rzepakowy nawet przy znacznem ogrzaniu nie rozpuszczają się.

Podane wartości temperatur mają znaczenie względne, gdyż dotyczą pewnej określonej mieszaniny acetonu i alkoholu metylowego. Nadmieniam, że oznaczenie temperatury zmętnienia wymaga zazwyczaj więcej czasu, niż oznaczenie liczby metanolowej.

### WPŁYW CZYSTOŚCI ODCZYNNIKÓW: ACETONU I ALKOHOLU METYLOWEGO NA WIELKOŚĆ LICZBY METANOLOWEJ.

Wszystkie powyższe oznaczenia zostały wykonane z acetonem z oznaczeniem do celów analitycznych, otrzymanym od firmy Kahlbaum w jednej przesyłce w trzech flaszczkach z ciemnego szkła, po 2 kg, zamykanych zwykłymi szczelnymi korkami. Alkohol metylowy z oznaczeniem do celów analitycznych pochodził z firmy Merck i był nadesłany w ilości 2½ kg w jednej flasce,

zamkniętej zwykłym korkiem. W doświadczeniach swoich używałem zawsze te same naczynia: biuretę i cylinderek miarowy.

Oznaczając w ciągu dłuższego czasu liczby metanolowe, otrzymywałem naogół zgodne wyniki, gdyż pewne niewielkie wahania ( $0,01 - 0,05 \text{ cm}^3$  alkoholu metylowego) należy uważać za normalne błędy doświadczenia, zwłaszcza, że olej odważałem tylko z dokładnością do  $0,01 \text{ g}$ , a aceton odmierzałem zwykłym cylinderkim miarowym. Jednakże już zgóry można było przypuszczać, że stopień czystości odczynników, a przede wszystkim domieszka nawet małych ilości wody będzie mieć duży wpływ na rozpuszczalność olejów, a zatem na wielkość oznaczanej liczby metanolowej. Dlatego zrobiłem szereg oznaczeń liczby metanolowej, biorąc po kilka próbek acetonu i alkoholu metylowego różnego pochodzenia.

Przedewszystkiem zbadałem aceton. Do tych oznaczeń brałem oliwę Nr. 3 i zawsze ten sam alkohol metylowy Mercka.

	Aceton	L. met.
A	Kahlbauma, używany do wszystkich doświadczeń	1,34
B	„ z bisulfitu . . . . .	1,90
C	Mercka do celów analitycznych . . . . .	2,00
D	„ „ „ „ . . . . .	1,84

Próbki C i D acetonu Mercka pochodziły z jednej przesyłki, jednak dały rezultaty różne. Okazało się z tych oznaczeń, że najniższą liczbę metanolową dał aceton stale przeze mnie używany. Niejednakowy wynik doświadczenia wskazywał na to, że próbki acetonu zawierały niejednakowy stopień wilgoci, dlatego zacząłem wszystkie próbki odwadniać. Mianowicie do naczynia z acetonem dodawałem około  $\frac{1}{6}$  objętości suchego żarnistego chlorku wapniowego, naczynie zamykałem korkiem i często skłócałem mieszaninę. Po odstaniu zlewałem aceton i szybko sączyłem do suchej flaszki. Poniżej podaję wyniki, jakie otrzymałem z temi samemi próbkami acetonu, susząc je najpierw jedną dobę, a następnie jeszcze jedną dobę, czyli razem dwie doby.

Do oznaczeń brałem oliwę Nr. 3 i ten sam co poprzednio alkohol metylowy Mercka.



Aceton		L. met. po 1 dobie	L. met. po 2 dobach
A	Kahlbauma stale używany	1,99	2,07—2,08
B	„ z bisulfitu . .	2,08—2,09	2,09—2,11
C	Mercka . . . . .	2,10—2,11	2,10—2,12
D	„ . . . . .	2,06	2,09—2,11

Z tych wyników widać, że ze wszystkimi próbkami acetonu, suszonymi dwie doby, otrzymałem prawie identyczne rezultaty; małe różnice są w granicach błędu obserwacji. Natomiast po jednym dniu suszenia takiej zgodności nie było, gdyż aceton, który zawierał więcej wilgoci, dał liczbę mniejszą. Wogóle, zauważyłem, że o ile aceton zawiera nieco więcej wody, suszenie idzie bardzo powoli, dlatego należy suszyć dwie doby. Dłuższe suszenie żadnych różnic nie wykazywało.

Co się tyczy alkoholu metylowego, to próbki różnego pochodzenia wykazały mniejsze różnice. Do podanych niżej oznaczeń używałem wysuszony aceton i tę samą oliwę Nr. 3.

Alkohol metylowy		L. met.
A	Mercka do celów analitycznych . . . .	2,10—2,11
B	Kahlbauma „ „ . . . .	1,96—1,98
C	„ zwykły . . . . .	1,98
D	Hajnówka . . . . .	1,94

Alkohol metylowy można odvodnić zapomocą destylacji z tlenkiem wapniowym.

Liczbę metanolowe, które wyżej przytoczyłem w zestawieniach rezultatów otrzymanych dla poszczególnych olejów, wymagają pewnej poprawki, jeżeli je mamy przeliczyć na aceton wysuszony. W tym celu wykonałem cały szereg porównawczych doświadczeń, przyczem brałem dla każdego oleju przynajmniej po dwie próbki, dla których uprzednio z acetonem niesuszonym otrzymałem wartości najniższą i najwyższą. W tych oznaczeniach znalazłem, że przy użyciu acetonu wysuszonego liczba metanolowa zwiększyła swoją wartość od 0,64 przy olejach, dla których ta liczba jest małą, do 0,90 przy oleju lnianym.

Na zasadzie tych dodatkowych obserwacyj *liczba metanolowa dla różnych olejów z wysuszonym acetonem i czystym alkoholem metylowym ma wielkości niżej podane.*

## LICZBA METANOLOWA OLEJÓW ROŚLINNYCH.

Nazwa oleju	Oleje handlowe		Oleje pewne (wytłoczone)	
	L. met.	Ilość próbek	L. met.	Ilość próbek
<b>Gorczyczny</b> (z gorczycy białej)			1,02—1,04	1
<b>Rzepakowy</b>	0,90—1,10	2	1,22—1,24	1
<b>Arachidowy</b>	1,86—2,24	8		
<b>Oliwa</b>	2,08—2,22	11		
<b>Migdałowy</b> nierozłożony (st. kw. do 7, liczba jodowa i refrakcja niezmiennione)	2,30—2,56	12	2,28—2,38	5
<b>Migdałowy</b> rozłożony (ze st. kw. do 13)	2,60—2,76	5		
<b>Migdałowy</b> mocno rozłożony (moc- no skwaśniały lub sil- nie zjełczały: nastąpi- ło zmniejszenie liczby jodowej i zwiększenie refrakcji)	2,98—3,88	4	2,90—4,02	2
<b>Śliwkowy</b>			2,40—2,44	1
<b>Łogowy</b> (próba Baudouina wy- raźna)	2,66—2,90	10		
<b>Łogowy</b> (próba Baudouina mniej wyraźna)	3,00—3,04	1		
<b>Bawełniany</b> (z osadem w 15°)	2,86—3,04	3		
<b>Bawełniany</b> (bez osadu w 12°)	3,06—3,34	5		
<b>Sojowy</b>	3,40—3,78	8		
<b>Sojowy</b> (mocno zjełczały)	3,90—3,96	2		
<b>Ślonecznikowy</b>			3,68—3,72	1
<b>Makowy</b>	3,96—4,00	2	4,00—4,02	2
<b>Konopny</b> (skwaśniały)			5,28—5,34	1
<b>Lniany</b>	5,18—5,28	2	5,66—5,70	1
<b>Lniany</b> (mocno zjełczały i skwaśniały)	5,88—5,90	1		

## WNIOSKI.

1. Liczba metanolowa dla każdego rodzaju oleju waha się w pewnych określonych granicach; dlatego oznaczenie liczby metanolowej w próbce nieznanego nierozłożonego oleju ma takie samo znaczenie, jak wszelkie inne oznaczenia, używane do charakterystyki olejów.

2. Wielkość liczby metanolowej zależy w znacznej mierze od stopnia rozkładu oleju, bądź to jego skwaśnienia, bądź też zjełczenia. Szczególnie wyraźnie zaobserwowałem wzrost liczby metanolowej przy badaniu różnych próbek oleju migdałowego. Na zasadzie licznych wyżej przytoczonych oznaczeń znalazłem ścisły związek między zwiększeniem liczby metanolowej a stopniem rozkładu tego oleju.

Analogiczne zjawiska obserwowałem i w innych olejach, jak arachidowy, oliwa, sojowy, lniany, a zwłaszcza brzoskwinowy i morelowy.

3. Wielkość liczby metanolowej mieszaniny olejów roślinnych o różnych liczbach metanolowych odpowiada wartości, jaką otrzymuje się z obliczenia.

4. Oznaczenie liczby metanolowej nie jest trudne w wykonaniu, nie wymaga specjalnych przyrządów ani też dużej ilości kosztownych odczynników i można je wykonać szybko, zazwyczaj w 15 — 30 minut; przytem otrzymuje się rezultat, na zasadzie którego można wyprowadzić wniosek, co do rodzaju lub też dobroci oleju roślinnego.

Oczywiście, jeżeli chodzi o dokładne zbadanie oleju, nie można ograniczać się tylko oznaczeniem liczby metanolowej, lecz należy wykonać i inne badania.

---

Składam serdeczne podziękowanie Panu Profesorowi Dr. Janowi Zaleskiemu za cenne rady i wskazówki i stałe życzliwe interesowanie się postępami niniejszej pracy.

Również wyrażam podziękowanie Panu Mag. farm. Janowi Gessnerowi za łaskawe wytlóczenie dla mnie kilkunastu olejów w Jego laboratorium.

---

BOLESLAS BRONISLAS OLSZEWSKI.

**Etudes sur la distinction des huiles végétales d'après leur degré de solution dans les mélanges d'acétone et d'alcool méthylique.**

*Résumé.*

L'auteur dans son travail décrit la méthode suivante pour distinguer les huiles végétales.

On dissout 2 g d'huile dans 10 cm<sup>3</sup> d'acétone dans un tube à essai et on y ajoute, par petites portions, l'alcool méthylique d'une microburette jusqu'au moment où on observe un trouble qui ne disparaît plus à la température de 20°. L'auteur tenait la température de 20° toujours au même niveau, en se servant de deux becherglas, remplis d'eau.

Il a démontré, que chaque espèce d'huile nécessite, dans les mêmes conditions, une quantité d'alcool méthylique tout à fait différente. Le nombre de centimètres cubes d'alcool méthylique employé est donc alors le signe caractéristique pour distinguer les huiles végétales.

L'auteur a nommé *indice méthanolique (ind. méth.)* cette quantité de centimètres cubes d'alcool méthylique qui provoque le trouble de la solution de 2 g d'huile dans 10 cm<sup>3</sup> d'acétone à la température de 20°.

Pour le dosage de cet indice il faut se servir de réactifs extrêmement purs: ce sont l'acétone et l'alcool méthylique. L'auteur a deshydraté l'acétone au moyen de chlorure de calcium sec.



*Indices méthanologiques des huiles végétales.*

Huiles	Huiles commerciales		Huiles sûres (pressées)	
	Ind. méth.	Nombres des essais	Ind. méth.	Nombre des essais
<i>de moutarde blanche</i>			1,02—1,04	1
<i>de colza</i>	0,90—1,10	2	1,22—1,24	1
<i>d'arachide</i>	1,86—2,24	8		
<i>d'olive</i>	2,08—2,22	11		
<i>d'amande</i>	2,30—2,56	12	2,28—2,38	5
non décomposée (degré d'acidité jusqu'à 7, in- dix d'iode et réfraction invariables)				
<i>d'amande</i>	2,60—2,76	5		
décomposée (degré d'acidité jusqu'à 13)				
<i>d'amande</i>	2,98—3,88	4	2,90—4,02	2
fortement décomposée (très acide ou fortement rancie, composition changée: indice d'iode diminué, réfraction augmentée)				
<i>de prune</i>			2,40—2,44	1
<i>de sésame</i>	2,66—2,90	10		
<i>de sésame</i>	3,00—3,04	1		
(réaction de Baudouin peu distincte)				
<i>de coton</i>	2,86—3,04	3		
(avec précipité à 15°)				
<i>de coton</i>	3,06—3,34	5		
(sans précipité à 12°)				
<i>de soja</i>	3,40—3,78	8		
<i>de soja</i>	3,90—3,96	2		
(très rancie)				
<i>de tournesol</i>			3,68—3,72	1
<i>d'oeillette</i>	3,96—4,00	2	4,00—4,02	2
<i>de chanvre</i>			5,28—5,34	1
(acidifiée)				
<i>de lin</i>	5,18—5,28	2	5,66—5,70	1
<i>de lin</i>	5,88—5,90	1		
(très rancie et acide)				

On voit par le tableau ci-dessus, que l'indice méthanolique varie plus ou moins avec l'indice d'iode et de réfraction. C'est pourquoi les huiles siccatives et surtout l'huile de lin ont l'indice méthanolique le plus élevé. Evidemment il y a certaines déviations: ce sont alors les huiles contenant l'acide érucique comme l'huile de moutarde et l'huile de colza qui ont les indices méthanoliques les plus bas.

En dosant l'indice méthanolique dans les huiles décomposées, l'auteur a constaté une augmentation continue de cet indice au fur et à mesure de la décomposition de l'huile. C'est en étudiant les diverses prises d'essai d'huile d'amande qu'on observe l'augmentation de l'indice méthanolique d'une façon très visible. Dans le cas d'acidification, l'indice méthanolique augmente toujours, quoique d'autres constants (indice d'iode, réfraction) restent stables. Dans le cas de rancissement (oxydation) de l'huile, l'indice méthanolique s'augmentait visiblement, quand les autres constants physiques (réfraction) et chimiques (indice d'iode) changeaient fortement.

L'auteur décrit également les expériences exécutées dans des conditions différentes. Il dissolvait l'huile dans un mélange d'acétone et d'alcool méthylique pris d'une proportion constante et il observait à quelle température se produisait le trouble de l'huile. Evidemment on observe ici la même régularité que dans le dosage de l'indice méthanolique, et dans les températures les plus basses on voit se troubler les solutions des huiles siccatives.

*Institut de Chimie Pharmaceutique et Toxicologique  
de l'Université de Varsovie.*

---



