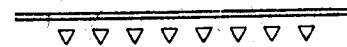


190385

**КЪ ВОПРОСУ
О КРИОСКОПИИ КОРОВЬЯГО
МОЛОКА.**



КЪ ВОПРОСУ
О КРИОСКОПИИ КОРОВЬЯГО
МОЛОКА.

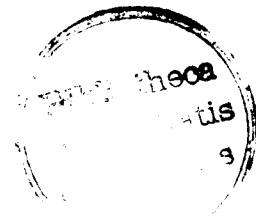
ДИССЕРТАЦІЯ
НА СТЕПЕНЬ
МАГИСТРА ВЕТЕРИНАРНЫХЪ НАУКЪ.

КОНСТАНТИНА ТИХОМИРОВА.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:

ПРОФЕССОРЫ:

И. О. ВАЛЬДМАНЪ, К. К. ГАППИХЪ и С. В. ДАВИДЪ.



№ 2242.

Печатать разрешается. г. Юрьевъ, 3 декабря 1905 г.
Директоръ Юрьевского Ветеринарнаго Института Л. Кундашъ.

Къ вопросу о кріоскопіи коровьяго молока.



Оглавление.

Введение.

Литература.

Методика съ описаніемъ аппарата.

Собственные опыты:

а) нормальн. молоко.

б) мол. отъ туберкулезныхъ животныхъ.

в) вліяніе фальсиф.

Заключение.

Поддѣлка молока въ большихъ населенныхъ центрахъ принадлежитъ къ постоянно наблюдаемымъ явленіямъ. Производится она чаще всего посредствомъ разбавленія водой, чѣмъ сильно понижается питательное значеніе молока, а если принять во вниманіе, что вода для этой цѣли часто берется сомнительнаго качества, то значеніе этого рода поддѣлки выступаетъ достаточно рѣзко. Кромѣ того встрѣчается часто прибавленіе къ молоку консервирующихъ веществъ, которыя также не могутъ быть совершенно индифферентными для организма. Обнаруживаніе подобныхъ подмѣсей, какъ-то: воды и консервирующихъ веществъ — соды, буры, салициловой кислоты и пр., если послѣднія не переходятъ извѣстныхъ границъ, трудно и хлопотливо, и несмотря на значительное количество работъ, посвященныхъ изученію способовъ опредѣленія фальсификаціи молока, вопросъ этотъ не можетъ считаться вполне исчерпаннымъ, почему время отъ времени и теперь предлагаются для этой цѣли различные методы.

Одинъ изъ предложенныхъ въ послѣднее время способовъ, привлекающій вниманіе заинтересованныхъ лицъ по простотѣ техническихъ приемовъ и быстротѣ выполненія, есть криоскопія молока, т. е. опредѣленіе точки его замерзанія.

Многоуважаемый г-нъ профессоръ К. К. Гаппихъ обратилъ мое вниманіе на этотъ способъ, и предложилъ мнѣ разсмотрѣть:

- 1) на сколько криоскопія цѣлесообразна при опредѣленіи фальсификаціи молока, и
- 2) попытаться выяснить, не можетъ ли криоскопія указывать на общее заболѣваніе животнаго.



Кріоскопией медицина пользуется для изслѣдованій жидкостей животнаго происхожденія, какъ-то: мочи, сыворотки крови, выпотовъ и т. д., физическая же химія — при опредѣленіи осмотического давленія растворовъ. Основаніемъ этого метода служитъ теорія растворовъ van 't Hoff'a ¹⁾ подтвержденная опытами Lewis'a ²⁾ и Wildermann'a ³⁾, по которой какое-либо тѣло, растворенное въ какомъ-либо растворителѣ, производитъ осмотическое давленіе равное давленію, еслибы то же тѣло въ газообразномъ состояніи выполняло пространство, занимаемое растворомъ; изъ этого вытекаетъ, что существующіе законы для газовъ примѣнимы и къ растворамъ.

Въ данномъ случаѣ изъ нихъ важны слѣдующіе:

1) законъ Boyle-Mariotte'a ⁴⁾ по которому осмотическое давленіе при постоянной T° пропорціоально концентраціи раствора;

2) законъ Шарля-Гей-Люссака ⁴⁾, по которому осмотическое давленіе при неизмѣнной концентраціи нарастаетъ пропорціоально температурѣ;

3) по закону Henry-Dalton'a ⁴⁾, осмотическое давленіе раствора, въ которомъ растворено нѣсколько тѣлъ — суммѣ тѣхъ давленій, которыя производили бы данныя тѣла, будучи растворены въ данномъ растворителѣ каждое въ отдѣльности;

¹⁾ Van 't Hoff. „Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie zwischen Lösungen und Gasen“. Zeitschr. für physikal. Chemie 1887, Bd. 1, pag. 481. Hamburger Osmotischer Druck 1902, Bd. 1, pag. 28—35.

²⁾ Lewis. „Methode zur Bestimmung der Gefrierpunkte von sehr verdünnten Lösungen“. Zeitschr. für physikal. Chemie 1894, Bd. 15, pag. 366.

³⁾ Wildermann. „Zur Bestimmung des Gefrierpunktes des Wassers“. Zeitschr. für physikal. Chemie 1894, Bd. 15, pag. 359.

⁴⁾ В. Оствальдъ. „Основныя начала теоретич. химіи“, пер. съ нѣмецк. подъ редакц. Каблукова, 1891 г

4) законъ (гипотеза) Авогадро-Ампера ¹⁾, по которому равные объемы растворовъ при равныхъ условіяхъ осмотического давленія и температуры заключаютъ одинаковое число молекулъ.

На основаніи приведенныхъ законовъ и вычисляется осмотическое давленіе растворовъ.

Точка замерзанія растворовъ, служащая въ химіи для опредѣленія осмотического давленія въ извѣстныхъ случаяхъ подвержена колебаніямъ: Blagden ²⁾ и Rüdorf ²⁾ нашли, что температура замерзанія солевыхъ растворовъ пропорціоальна ихъ концентраціи. De Coppet ²⁾ указалъ кромѣ того, что тѣла, сходныя по своимъ свойствамъ, будучи растворены въ водѣ, въ количествахъ, относящихся какъ ихъ молекулярные вѣса, производятъ одинаковое пониженіе точки замерзанія. Raoult ³⁾, при изслѣдованіяхъ растворовъ органическихъ тѣлъ, пришелъ къ выводу, что 1) пониженіе точки замерзанія растворовъ, напр., растворъ Na Cl, содержащій на 100 ч. воды 1 ч. соли, замерзаетъ при — 0,6° C, а содержащій 2 ч. соли — при — 1,2° C; 2) пониженія точки замерзанія растворовъ, производимыя 1 грам. различныхъ растворенныхъ тѣлъ въ 100 гр. одного и того же растворителя, будутъ приблизительно обратно пропорціоальны молекулярнымъ вѣсамъ растворенныхъ тѣлъ. Отсюда слѣдуетъ, что молекулярное пониженіе *) точки замерзанія раствора одинаково для всѣхъ растворенныхъ тѣлъ въ одномъ и томъ же растворителѣ.

¹⁾ Ив. Каблуковъ. „Основныя начала неорганич. химіи“, стр. 18, 19.

²⁾ Цит. по Рейтеръ. „Кріоскопія мочи и ея клинич. значеніе сравнительно съ опредѣл. удѣльн. вѣса“. Дисс. Военно-Мед. Ак. С.-Пет. 1903 г., стр. 3.

³⁾ Цит. по Каблукову. „Основн. начала неорганической химіи“, стр. 226.

*) Примѣчаніе: Молекулярнымъ пониженіемъ называется произведеніе изъ пониженія точки замерзанія, произведеннаго 1 гр. раствореннаго тѣла въ 100 гр. растворителя, на молекулярный вѣсъ раствореннаго тѣла.

Такимъ образомъ растворы, имѣющіе одну и ту же точку замерзанія, заключаютъ въ равныхъ объемахъ одинаковое число молекулъ, т. е. они эквимолекулярны, и такіе растворы, по приведенному выше закону Авогадро, имѣютъ одинаковое осмотическое давленіе, слѣдовательно опредѣленной точкѣ замерзанія будетъ соответствовать и опредѣленное осмотическое давленіе.

Раньше чѣмъ коснуться своихъ собственныхъ опытовъ надъ криоскопией молока, позволю себѣ изложить что по литературнымъ, мнѣ доступнымъ даннымъ, уже было сдѣлано въ этой области до начала моихъ опытовъ.

Dreser ¹⁾ въ 1892 г. первый занялся криоскопией *) мочи, изучая измѣненіе молекулярной концентрации мочи подъ вліяніемъ мочегонныхъ средствъ. Koganуі ²⁾, воспользовавшись мыслью Dreser'a, примѣнялъ уже криоскопию мочи для клиническихъ цѣлей. Въ настоящее время, касательно этого вопроса, въ Россіи уже имѣется рядъ работъ, какъ-то: Рейтера ³⁾, Буйневича ⁴⁾, Усова ⁵⁾ и др.

¹⁾ H. Dreser. „Ueber Diuresis und ihre Beeinflussung durch pharmakol. Mittel“. Arch. für experiment. Patholog. und Pharmakol. 1892, Bd. 29, pag. 203.

²⁾ A. v. Koganуі. „Untersuchungen über d. Harnabsonder. bei Gesunden u. Kranken“. Jahresbericht über Tierchemie 1894, Bd. 24, pag. 264.

³⁾ Рейтеръ. „Криоскопія мочи и ея клинич. знач. сравн. съ удѣлн. вѣсомъ“. Дисс. Военно-Мед. Акад. 1903 г.

⁴⁾ Буйневичъ. „Криоскопическій методъ въ вопросѣ объ опред. функц. способ. почекъ“. Дисс. Москва 1902.

⁵⁾ Усовъ. „Криоскопія мочи какъ клин. спос. изслѣд.“. Русск. Арх. п. в. М. и б. 1902 г.

*) Примѣчаніе: Для сокращенія криоскопическая точка замерзанія обозначается знакомъ Δ

Въ 1893 году Beckmann ^{1 и 2)} предложилъ воспользоваться криоскопией для обнаруживанія подмѣси воды къ молоку. По наблюденіямъ послѣдняго свѣжее нормальное смѣшанное молоко замерзаетъ въ предѣлахъ отъ — 0,54° до — 0,58° C: при изслѣдованіи молока, полученнаго отъ коровъ при ихъ настѣпномъ содержаніи онъ же получилъ криоскопическую точку въ предѣлахъ отъ — 0,532° до — 0,580° C, а зимой отъ коровъ, содержащихся на сухомъ корму, криоскопическая точка молока равнялась — 0,586° C. Этими же авторомъ замѣчено, что при разбавленіи молока водой точка его замерзанія рѣзко повышается (при прибавленіи 10% воды на 0,055° C), что ясно видно изъ приводимой имъ таблицы:

% воды въ 100 ч. смѣси	При перегнанной водѣ	При колодезной водѣ
Молоко чистое	— 0,586°	— 0,586°
„ + 10 %	— 0,535°	— 0,537°
„ + 20 %	— 0,465°	— 0,477°
„ + 30 %	— 0,408°	— 0,420°
„ + 40 %	— 0,365°	— 0,365°

¹⁾ Beckmann. „Beitrag zur Milchanalyse“. Jahresbericht für Tierchemie 1894, Bd. 24, pag. 225.

²⁾ Beckmann. „Ueber die Anwendung neuer physikalischer Methoden zur Beurtheilung von Milch“. Jahresb. für Tierchemie 1896, Bd. 26, pag. 293.

По опытамъ ученика Beckmann'a Jordis'a ¹⁾, точка замерзанія нормальнаго молока — 0,532° до — 0,565° С, въ среднемъ — 0,554° С. По предположенію послѣдняго точка замерзанія молока находится въ зависности отъ присутствія въ немъ растворимыхъ солей, почему разбавленіе молока водой и должно соответственно измѣнять криоскопическую точку; свое предположеніе онъ доказываетъ слѣдующимъ опытомъ:

	Точка замерзанія.
Молоко чистое	— 0,555°
Тоже, разбавл. пополамъ перегнанной водой	— 0,260°
Тоже, разбавл. до 1/4 (3 ч. воды)	— 0,129°
Тоже, разбавл. до 1/8 (7 ч. воды)	— 0,065°

Примѣсь консервирующихъ къ молоку средствъ по предположенію Jordis должна болѣе или менѣе понизить точку замерзанія молока, что дѣйствительно и подтвердилось на опытахъ, такъ при Δ молока въ — 0,525°, примѣсь 1% буры дала $\Delta = -0,685^\circ$, а примѣсь 1% NaHCo дала $\Delta = -0,940^\circ$ С. При скисаніи молока у того же автора получилось такое колебаніе:

въ 1 день	$\Delta = -0,554^\circ$ С.
„ 2 „	$\Delta = -0,669^\circ$ С.
„ 3 „	$\Delta = -0,750^\circ$ С.

Такимъ образомъ, по словамъ названнаго ученаго, черезъ прибавленіе воды къ молоку уменьшается его молекулярная концентрація, а при прибавленіи консервирующихъ веществъ и при скисаніи, наоборотъ, увеличивается, чѣмъ и объясняется, что въ первомъ случаѣ Δ повышалась, а во второмъ понижалась. Образование кислотъ

¹⁾ Цит. по K. Schnorf. „Physikal.-chem. Untersuchungen physiolog. und patholog. Kuhmilch“. Inaug.-Diss. Zürich 1904, pag. 16.

вліяетъ также какъ и примѣсь двууглекислой соды и буры. Winter ¹⁾, работая надъ криоскопией жидкостей животнаго происхожденія, первоначально замѣтилъ, что кровяная сыворотка и молоко замерзаютъ при одной и той же t^0 — криоскопическая точка получается въ предѣлахъ отъ — 0,55° до — 0,57° С. Убѣдившись, что точка замерзанія нормальнаго молока постоянна, Winter составилъ двѣ формулы для вычисленія объема прибавленій воды, содержащейся въ данномъ объемѣ разведеннаго молока:

$$I \quad E \quad VD \quad \frac{100(a - \Delta)}{100a + \Delta R}$$

$$II \quad E \quad V \quad \frac{a - \Delta}{a}$$

въ которыхъ E — объему прибавленной воды, V — 100 кс. (объемъ изслѣдуемаго молока), D — уд. вѣсъ молока (при удѣльномъ вѣсѣ воды = 1), R — сух. ост. въ %, a — средн. t^0 замерзанія молока (0,55°) и Δ = точка замерзанія изслѣдуемаго молока. Онъ подтверждаетъ приведенныя формулы слѣдующей таблицей:

Взято молока	Прибавлено перегнанной воды	Получилось смѣси	Δ найдена	Вычисл. по II форм. количество прибавл. воды
30 кс.	3 кс.	33 кс.	— 0,50° С	2,9 кс.
30 кс.	6 кс.	36 кс.	— 0,45° С	6,51 кс.
30 кс.	10 кс.	40 кс.	— 0,40° С	10,8 кс.
20 кс.	10 кс.	30 кс.	— 0,35° С	10,8 кс.
37 кс.	10 кс.	47 кс.	— 0,42° С	11,09 кс.
10 кс.	20 кс.	30 кс.	— 0,15° С	21,8 кс.

¹⁾ Winter. „Constanz des Gefrierpunkts einiger Flüssigkeiten des Organismus. Anwendung auf die Analyse d. Milch“. Ref. Jahresbericht über Tierchemie 1896, Bd. 26, pag. 294.

Опредѣляя Δ кнелаго молока, авторъ также находитъ, что на 4—5 день она понижается до $-0,80^{\circ}\text{C}$. Въ заключеніе онъ говоритъ, что криоскопія имѣетъ преимущество передъ другими способами изслѣдованія въ томъ, что точку замерзанія молока гораздо труднѣе поддѣлать, чѣмъ его сухой остатокъ или удѣльный вѣсъ. Результаты изслѣдованія, полученные Winter'омъ, вызвали возраженіе со стороны Bordas и Génin¹⁾.

Означенные ученые взяли для опытовъ съ надлежащими предосторожностями 50 пробъ молока отъ коровъ различныхъ породъ; проба бралась изъ всего тщательно перемѣшаннаго удою. Результаты ихъ изслѣдованій таковы: въ 22 пробахъ $\Delta = -0,52^{\circ}\text{C}$, въ 11 — $-0,53^{\circ}$ и въ 17 колебалась между $-0,44^{\circ}$ до $-0,56^{\circ}\text{C}$. Эти довольно значительныя колебанія криоскопической точки молока Bordas и Génin объясняютъ зависимостью отъ суммы плотныхъ веществъ (растворенныхъ и эмульсированныхъ) молока: чѣмъ болѣе находится въ молокѣ плотныхъ веществъ, тѣмъ ниже точка замерзанія, и наоборотъ. Ввиду такихъ большихъ колебаній криоскопической точки, послѣдняя, по заключенію авторовъ не можетъ служить вѣрнымъ способомъ для изслѣдованій качества молока; кромѣ того они не нашли способъ этотъ достаточно простымъ. Winter²⁾, желая подтвердить свое заявленіе, о которомъ выше уже упомянуто, произвелъ новый рядъ изслѣдованій. Для этой цѣли онъ взялъ 51 пробу молока отъ различныхъ коровъ въ началѣ, серединѣ и концѣ удою, причемъ точка замерзанія въ 27 пробахъ равнялась

1) Bordas et Génin. „Sur le point de congélation du lait de vache“. Compt. rend. de séances de l'Académie des Sciences. CXXIII, 1896, pag. 425—427.

2) Winter. „Du point de congélation du lait“. Réponse à une note de M. M. Bordas et Génin. Compt. rend. de séances de l'Académie des Sciences CXXXIII, 1896, pag. 1298—1301.

— $0,55^{\circ}\text{C}$, въ 14 пробахъ — $0,56^{\circ}$, въ 5 пробахъ — $0,54^{\circ}$, въ 3-хъ пробахъ — $0,545^{\circ}$, въ одной — $0,555^{\circ}\text{C}$ и еще въ одной — $0,57^{\circ}\text{C}$. Крайнія колебанія точки замерзанія молока ($-0,54^{\circ}$ и $-0,37^{\circ}$) встрѣчаются лишь въ молокѣ, взятомъ отъ отдѣльныхъ коровъ, въ смѣшанномъ же $\Delta = -0,55^{\circ}$ до $-0,56^{\circ}\text{C}$. Періодъ удою оказалъ весьма незначительное вліяніе на Δ ($0,00$ — $0,01^{\circ}$); одновременно Winter опредѣлялъ во всѣхъ пробахъ сухой остатокъ и удѣльный вѣсъ молока, и находилъ, что въ концѣ удою сухой остатокъ на $2,75$ — $7,30\%$ больше, а удѣльный вѣсъ на $0,0024$ — $0,0061$ менѣе чѣмъ въ началѣ удою.

Такимъ образомъ въ этомъ рядѣ опытовъ Winter получилъ новое подтвержденіе своего заключенія о постоянствѣ Δ нормальнаго молока. Противорѣчивые результаты, полученные Bordas и Génin, онъ объясняетъ тѣмъ, что часть изслѣдованныхъ ими пробъ молока была, несмотря на предосторожности, разбавлена водой.¹⁾

Вслѣдствіе возраженія Winter'a, Bordas и Génin²⁾ произвели новый рядъ изслѣдованій надъ 11 пробами молока, полученными при соблюденіи всѣхъ необходимыхъ предосторожностей. Эти пробы дали Δ въ тѣсныхъ предѣлахъ между $-0,512^{\circ}$ до $-0,529^{\circ}\text{C}$, что всетаки гораздо менѣе данной Winter'омъ средней Δ въ $-0,55^{\circ}\text{C}$. Поэтому Bordas и Génin высказались вторично противъ исключительнаго примѣненія криоскопіи, не считая этотъ способъ ни надежнымъ, ни простымъ. Наконецъ Winter³⁾

1) Winter. „La cryoscopie du lait et son application à la recherche du mouillage“. Revue Internat. des falsifications. 1903, pag. 152.

2) Bordas et Génin. „Sur l'emploi de la cryoscopie dans l'analyse du lait. Réponse à une Note de M. Winter“. Compt. rend. de séances de l'Académie des Sciences. CXXIV, 1897, pag. 508—509.

3) Winter. „Observations concernant la température de la congélation du lait. Réponse à M. M. Bordas et Génin. Тамъ-же, pag. 777—778.

разъяснилъ, что средняя Δ , полученная Bordas et Génin вполиѣ равна указанной имъ криоскопической точкѣ; разница же только кажущаяся, вслѣдствіе того, что Bordas и Génin приводятъ цифры послѣ поправокъ по Ponsot ¹⁾ (на переохлажденіе).

Hamburger ²⁾ въ своихъ работахъ также пришелъ къ заключенію, что точка замерзанія молока почти постоянна, вслѣдствіе чего онъ рѣшилъ попытаться воспользоваться криоскопией для обнаруживанія примѣси въ молокѣ воды. Онъ изучилъ колебаніе точки замерзанія нефальсифицированного молока въ зависмости отъ индивидуальныхъ особенностей животныхъ, момента удоя (начала или конца), времени доенія (утромъ и вечеромъ). Изъ 32 пробъ цѣльнаго молока, полученнаго отъ четырехъ коровъ, и въ 6 пробахъ цѣльнаго продажнаго, приобрѣтеннаго въ лавкахъ, и полученнаго отъ разныхъ коровъ, точка замерзанія колебалась между $-0,551^{\circ}$ и $-0,574^{\circ}$, и равнялась въ среднемъ $-0,561^{\circ}$ С. Колебаніе точки замерзанія отъ индивидуальныхъ особенностей у четырехъ коровъ находилось по среднимъ даннымъ для каждой изъ нихъ между $-0,51^{\circ}$ и $-0,568^{\circ}$; въ началѣ удоя Δ молока на 0,002—0,009 выше, чѣмъ въ концѣ удоя; въ утреннемъ молокѣ Δ на 0,0—0,013 выше, чѣмъ въ вечернемъ; въ снятомъ молокѣ Δ выше на 0,003—0,01, чѣмъ въ цѣльномъ, и на 0,018—0,031 выше, чѣмъ въ сливкахъ. Зная среднюю цифру точки замерзанія нормальнаго молока, авторъ и рекомендуетъ воспользоваться криоскопией для открытія прибавки воды.

¹⁾ Ponsot. „Ueber die Kryoscopie der Milch“. Ref. Jahresber. über Tierchemie, 1897. Bd. 27, pag. 233.

²⁾ Hamburger. „La détermination du point de congélation du lait, comme moyen de découvrir ou d'évaluer la dilution par l'eau“. Le Moniteur Scientifique XI. 1897, pag. 462—464; Hamburger. „Osmotischer Druck, 1904, Bd. II., pag. 448—462.

Parmentier ¹⁾ провѣряя въ свою очередь заявленіе Winter'a относительно постоянства криоскопической точки нормальнаго молока, пришелъ къ заключенію, что на послѣднюю не имѣетъ никакого вліянія ни время удоя (начало и конецъ), ни возрастъ животнаго, ни лактаціонный періодъ. При изслѣдованіи молока, взятаго отъ коровы съ больнымъ выменемъ, авторъ нашелъ $\Delta = -0,60^{\circ}$ С; проба молока отъ истощенной туберкулезомъ коровы, взятая нѣсколько часовъ спустя послѣ времени обычнаго доенія, показала $\Delta = -0,48^{\circ}$ С, но проба, взятая отъ той-же коровы во время обычнаго удоя, дала снова нормальную $\Delta = -0,545^{\circ}$ С. Въ другихъ случаяхъ онъ наблюдалъ у больныхъ животныхъ, особенно туберкулезныхъ, значительное колебаніе Δ , а именно отъ $-0,55^{\circ}$ до $-0,85^{\circ}$ С.

Van der Laan ²⁾ даетъ границы для Δ нормальнаго молока отъ $-0,556^{\circ}$ до $-0,583^{\circ}$ С, а въ среднемъ $\Delta = -0,572^{\circ}$ С.

Hotz ³⁾ указываетъ, что послѣ кипяченія молока въ закрытыхъ сосудахъ, криоскопическая точка его уменьшается; при произвольномъ скисаніи молока Δ увеличивается соотвѣтственно увеличенію кислотности, и даже еще на II-ой день замѣчается увеличивающееся пониженіе криоскопической точки.

Carlifanti ⁴⁾ считаетъ, что Δ нормальнаго молока колеблется въ предѣлахъ отъ $-0,55^{\circ}$ до $-0,59^{\circ}$ С, и

¹⁾ Parmentier cit. d'après Winter. „La cryoscopie du lait et son applicat. à la recherche du mouillage“. Revue Internat. des falsifications. 1903, pag. 158.

²⁾ Van der Laan. „Physikal. chem. Onderzoekungen von Milch. Cit. nach Schnorf. In.-Diss. Zürich 1903, pag. 18.

³⁾ Hotz. Physik.-chem. Untersuchungen d. Milch. Diss. Zürich 1902. Cit. nach Schnorf. In.-Diss. Zürich 1903, pag. 19.

⁴⁾ Carlifanti. „La crioscopia applicata all'analisi del latte“. Gaz. chim. italiana 27, I. 460—466. Ref. Jahresbericht für Tierchemie, 1897. Bd. 27, pag. 268.

не зависит ни отъ содержанія жира, ни отъ количества бѣлковъ, содержащихся въ немъ; при прибавленіи 10% воды Δ повышается на — 0,05° до — 0,065°.

Schnorf ¹⁾, въ своей работѣ, нашелъ, что Δ молока, добытаго изъ разныхъ четвертей вымени животнаго, почти одинакова (— 0,550° до — 0,559°); послѣ отела, за исключеніемъ перваго удоя ($\Delta = -0,560^\circ$), молоко давало Δ болѣе низкую (до — 0,585°) и только дней черезъ 6 Δ возвратилась къ нормѣ; молоко, взятое отъ больныхъ животныхъ, въ однихъ случаяхъ дало Δ неизмѣненную, въ другихъ же, весьма впрочемъ рѣдкихъ, нѣсколько увеличенную.

Изъ работъ касательно криоскопій молока, появившихся въ Россіи, существуетъ на сколько мнѣ извѣстно, только двѣ: Neneki и Podezaski ²⁾ въ Варшавѣ и Бомштейнъ ³⁾ въ Москвѣ. Первые находятъ Δ молока въ предѣлахъ отъ — 0,55° до — 0,57° С, при чемъ, по ихъ мнѣнію, порода животныхъ, возрастъ, время удоя существеннаго вліянія на точку замерзанія не имѣютъ. Въ противоположность заявленію Hotz'a, эти авторы утверждаютъ, что криоскопическая точка, нагреваемого въ закрытомъ сосудѣ молока, не измѣняется; если же нагреваніе происходитъ въ открытомъ, то, въ зависимости отъ количества испарившейся воды, Δ соответственно понижается. Бомштейнъ, изслѣдовавъ продажное молоко въ Москвѣ, пришелъ къ заключенію, что криоскопическій способъ даетъ возможность легко и скоро опредѣлить разбавленное молоко.

¹⁾ C. Schnorf. „Physik.-chem. Untersuchungen physiolog. u. pathol. Kuh-Milch. Inaug.-Diss. Zürich 1903, pag. 55 u. 100.

²⁾ Neneki u. Podezaski. „Zur Kryoskopie der Milch“. Zeitschrift für Untersuchungen der Nahrungs- und Genussmittel. Цитир. по Schnorf'у. Diss. Zürich 1903, pag. 20.

³⁾ Бомштейнъ. „Криоскопія молока и ея практическое значеніе“. Русскій Врачъ, 1904 г., т. III, № 3, стр. 90.

Онъ считаетъ, что Δ является болѣе постоянной величиной, чѣмъ величины, получаемыя химическимъ изслѣдованіемъ молока; найденная имъ средняя $\Delta = -0,55^\circ$ до — 0,57° С, и онъ полагаетъ даже необходимымъ присоединить къ обычнымъ нормамъ, предъявленнымъ къ молоку, требованіе, чтобы точка замерзанія колебалась въ предѣлахъ не болѣе — 0,55° до — 0,57° С.

Для опредѣленія точки замерзанія существуютъ особые аппараты — криоскопы ¹⁾. Аппаратъ, которымъ я пользовался при своей работѣ, былъ системы Векманна ²⁾. Онъ состоитъ изъ стекляннаго цилиндрическаго сосуда вышиной 20 сант. и въ окружности 38 сант., служащаго для помѣщенія охлаждающей смѣси. Сосудъ закрывается деревянной крышкой съ тремя отверстіями. Два боковыхъ отверстія меньшихъ размѣровъ: одно изъ нихъ служитъ для вставленія термометра, по которому слѣдятъ за t° охлаждающей смѣси, а въ другое вставляютъ толстую мѣдную проволоку, согнутую кольцомъ на концѣ и служащую для помѣшиванія охлаждающей смѣси. Въ третье, большое отверстіе, находящееся по срединѣ крышки, вставляется широкая толстостѣнная пробирка длиною 18½ сант. и въ окружности 13 сант. Вторая пробирка укрѣпляется въ первой посредствомъ пробки, и въ нее вливается изслѣдуемая жидкость. Жидкости должно быть столько, чтобы она вполне закрывала ртутный шарикъ термометра, опущеннаго чрезъ середину пробки почти до дна пробирки. Для моей пробирки длиною 17 сант. и въ окружности 8 сант. было достаточно 15 кс. жидкости, каковое количество я всегда и бралъ. Кромѣ термометра,

¹⁾ Названіе „Криоскопъ“ дано было извѣстнымъ русскимъ химикомъ Бутлеровымъ изобрѣтенному имъ аппарату.

²⁾ Аппаратъ приобрѣтенъ въ Москвѣ въ оптическомъ магазинѣ Швабе и стоитъ на мѣстѣ 20 руб. См. рисунокъ въ концѣ.

чрезъ другое отверстіе, находящееся сбоку, опускается въ пробирку еще тонкая мѣдная проволока, также согнутая на концѣ кольцомъ ¹⁾. Кольцо должно обхватывать шарикъ термометра такъ, чтобы свободно можно было подниманіемъ и опусканіемъ проволоки мѣнять содержимое пробирки. Для охлажденія я пробовалъ прибѣгнуть къ смѣси снѣга съ солью, но долженъ былъ скоро снѣгъ замѣнить толченымъ льдомъ, такъ какъ вся охлаждающая смѣсь приобрѣтала не равномерную t^0 , а главнымъ образомъ, потому, что процессъ замораживанія былъ очень продолжителенъ — около 30 мин., вмѣсто 10—15 мин., каковыхъ вполне достаточно при употребленіи льда. При составленіи охлаждающей смѣси я придерживался такого порядка: положивъ въ сосудъ слой толченнаго льда, я посыпалъ его солью, затѣмъ насыпалъ опять слой льда, посыпавъ его снова солью и т. д. Льду помѣщался въ сосудѣ около 1000 грм., каковое количество я смѣшивалъ съ 120 гр. соли. По моимъ наблюденіямъ такая смѣсь вела къ весьма быстрому замораживанію. T^0 охлаждающей смѣси колебалась въ предѣлахъ отъ -4^0 до -6^0 С.

Затѣмъ среди работы, я замѣнилъ стеклянный цилиндръ для помѣщенія охлаждающей смѣси цинковымъ такового же размѣра, но съ краномъ внизу, къ которому была прикрѣплена резиновая трубка для спуска воды.

Давая стекать образовавшейся отъ таянія льда водѣ, не открывая крышки, я замѣтилъ, что t^0 охлаждающей смѣси бываетъ болѣе равномерна.

Самой существенной частью прибора является термометръ, служащій для опредѣленія точки замерзанія. Термометръ Beckmann'a, который былъ въ моемъ распоряженіи,

¹⁾ Beckmann употребляетъ малую мѣшалку сдѣланную изъ платины. Hamburger. Osmotischer Druck 1902, т. I, стр. 89. — Полагаю съ своей стороны, что металлъ не можетъ имѣть значенія ввиду частаго вытиранія и обмыванія проволоки.

длиною въ 51 сант. и имѣеть шкалу, длиною $21\frac{1}{2}$ сант., показывающую t^0 отъ $+1^0$ до $-4,3^0$ С. Каждый градусъ раздѣленъ на 10 частей, изъ которыхъ каждая, слѣдовательно, равна $1\frac{1}{2}$ мм. Части десятыхъ частей градуса, т. е. тысячныя приходится отсчитывать уже съ приближительной точностью „на глазъ“; для меня онѣ, впрочемъ, не имѣли особаго значенія. Термометръ этотъ не особенно удобенъ тѣмъ, что не имѣеть постоянной нулевой точки, и она должна быть опредѣлена передъ каждымъ изслѣдованіемъ посредствомъ замораживанія перегнанной воды, что мною каждый разъ и производилось. Кромѣ того, время отъ времени, для контроля я отдавалъ провѣрить термометръ въ спеціальную мастерскую ¹⁾. Слѣдуетъ обращать большое вниманіе на то, чтобы термометръ находился всегда болѣе или менѣе въ вертикальномъ положеніи, и при обращеніи съ нимъ нужно дѣлать плавныя движенія, въ противномъ случаѣ частички ртути отдѣляются отъ общаго столбика, и термометръ начинаетъ показывать невѣрно.

Термометръ, служащій для опредѣленія T^0 охлаждающей смѣси длиною 20 сант. со шкалой, показывающей отъ $+6^0$ до -12^0 С; на верхнемъ концѣ у него находится резиновое кольцо, служащее для закрѣпленія его въ деревянной крышкѣ. Самый процессъ изслѣдованія несложенъ: сначала цилиндръ наполняется охлаждающей смѣсью, и накрывается крышкой, въ которую вставляется большая пробирка; затѣмъ меньшая пробирка съ налитой въ нее жидкостью и вставленнымъ термометромъ помѣщается въ большую пробирку; такимъ образомъ изслѣдуемая жидкость оказывается окруженной слоемъ воздуха, что служитъ къ болѣе равномерному ея охлажденію.

¹⁾ Мастерская термометровъ Апеля въ Ригѣ, Колюшенина улица (Marstall-Strasse) № 22.

Термометръ для измѣренія t^0 охлаждающей смѣси иногда проходитъ на свое мѣсто съ трудомъ, если ледъ слишкомъ плотно набитъ, поэтому приходится предварительно рачистить ему мѣсто стеклянной палочкой. Для того, чтобы охлажденіе испытуемой жидкости сдѣлать еще болѣе равномернымъ, рекомендуется не переставая мѣшать ее находящейся въ жидкости мѣшалкой, отнюдь не вынимая ее выше поверхности, во избѣжаніе образованія пузырьковъ воздуха. По моимъ наблюденіямъ, для полученія правильной точки замерзанія, постоянное помѣшиваніе не имѣетъ большого значенія: оно только ускоряетъ замораживаніе; тотъ же результатъ получается, если къ помѣшиванію приступить въ концѣ процесса — когда ртутный столбикъ начнетъ опускаться замѣтнымъ образомъ.

По мѣрѣ охлажденія жидкости ртуть сначала начинаетъ опускаться и падаетъ значительно ниже искомой точки замерзанія (при замерзаніи молока иногда до -3^0 C), что объясняется переохлажденіемъ, но затѣмъ, когда начинается выдѣленіе ледяныхъ кристалловъ, ртутный столбикъ, вслѣдствіе освобожденія скрытой теплоты, довольно быстро начинаетъ подниматься вверхъ и, достигнувъ известной высоты — за 5—10 сотыхъ градуса до точки замерзанія, — поднимается уже гораздо медленнѣе, и наконецъ останавливается совершенно на нѣсколько секундъ: здѣсь и есть искомая точка замерзанія. Если пробирку оставить на болѣе продолжительное время въ аппаратѣ, то ртуть въ термометрѣ начинаетъ опять падать, и изслѣдуемая жидкость принимаетъ t^0 окружающей смѣси. Для большей точности результатовъ рекомендуется брать среднее изъ трехъ опредѣленій; поэтому послѣ перваго опредѣленія вынимаютъ пробирку съ жидкостью, и, оттаивъ ее въ рукѣ, продѣлываютъ опредѣленіе вновь. Когда пробирка съ начавшей замерзатъ жидкостью вынута, то послѣдняя

представляется довольно густой консистенціи, такъ что мѣшалкой возможно приподнять частички замороженной массы.

Основаніемъ въ моихъ работахъ должна была служить истинная криоскопическая точка нормального молока, добытаго отъ здоровыхъ животныхъ, притомъ находящихся въ нормальныхъ гигиеническихъ условіяхъ. Для этой цѣли мною было произведено изслѣдованіе пробъ молока, взятаго отъ 5 коровъ фермы „Rigaer Molkeerei“, находящейся въ г. Ригѣ, и служащей для приготовленія спеціально дѣтскаго молока (Kindermilch). Всѣ 5 коровъ — ангельской породы, прекраснаго питанія, находятся въ хорошемъ помѣщеніи, и пользуются хорошимъ уходомъ и кормомъ. При изслѣдованіи всѣхъ животныхъ клинически (но безъ туберкулинизации) не было никакихъ данныхъ предполагать заболѣваніе кагого-нибудь изъ нихъ ни туберкулезомъ, ни другой какой-либо болѣзью. Скотъ, по словамъ владѣльца, находится подъ постояннымъ ветеринарнымъ надзоромъ; кромѣ того всѣ коровы родились въ его имѣніи, въ которомъ не наблюдалось туберкулеза. По заведенному владѣльцемъ молочнаго заведенія порядку, коровы всегда находятся въ полномъ лактаціонномъ періодѣ, что достигается тѣмъ, что уменьшающія свою удоилivость коровы немедленно замѣняются другими изъ имѣнія, на мѣсто которыхъ отправляются обратно переставшія давать молоко. Молоко бралось отъ каждой коровы отдѣльно, иногда въ присутствіи довѣреннаго лица (ветеринарнаго фельдшера); 2 раза были взяты пробы послѣ обѣденнаго удоя (въ 11 час. дня) и одинъ разъ послѣ утренняго (въ 5 час. утра). До изслѣдованія молоко находилось въ помѣщеніи примѣрно при $+1^0$ до $+5^0$ R, а изслѣдованіе производилось не позднѣе 5—6 часовъ послѣ полученія молока,

за исключеніемъ случаевъ, когда я нарочито откладывалъ изслѣдованіе на болѣе большой срокъ времени. Проба молока бралась изъ ведра послѣ полного выдаиванія коровъ.

Т а б л и ц а 1.

№№ коровъ	Порода.	Возрастъ	Найденная Δ молока.		
			отъ утренн. удои	отъ обѣденн. удои	отъ обѣденн. удои
1	Ангельская	7л.	— 0,555° С	— 0,56° С	— 0,55° С
2		6л.	— 0,55° С	— 0,55° С	— 0,56° С
3		8л.	— 0,55° С	— 0,55° С	— 0,57° С
4		7л.	— 0,56° С	— 0,57° С	— 0,55° С
5		4л.	— 0,60° С	— 0,56° С	— 0,56° С
Въ среднемъ			— 0,573° С	— 0,558° С	— 0,558° С

Сливая пробы отъ всѣхъ 5 коровъ, я получилъ въ среднемъ для смѣшаннаго молока

$$\begin{aligned} \text{утр. удои } \Delta &= - 0,56^{\circ} \text{ С.} \\ \text{обѣд. ,, } \Delta &= - 0,56^{\circ} \text{ С.} \\ \text{обѣд. ,, } \Delta &= - 0,56^{\circ} \text{ С.} \end{aligned}$$

Замораживаніе каждой пробы производилось по три раза; исключеніе составляетъ проба отъ коровы № 5: вследствие полученной низкой точки замерзанія, замораживаніе продѣлано 5 разъ. Отъ той же коровы въ послѣдующихъ 2 пробахъ Δ не выдѣлялась, поэтому я склоненъ думать, что первое изслѣдованіе было ошибочно, вследствие какихъ-либо упуцвеній съ моей стороны.

Въ нижеслѣдующей таблицѣ показано изслѣдованіе криоскопической точки молока, полученнаго отъ 11 коровъ

различныхъ владѣльцевъ, проживающихъ на окраинѣ города Риги, и занимающихся торговлею молокомъ.

Коровы разныхъ породъ, хорошаго питанія, но условія ихъ содержанія, какъ-то: хлѣба, кормъ — оставляютъ желать многого. Коровы находились большей частью, въ полномъ лактаціонномъ періодѣ. При осмотрѣ ни одна корова не дала подозрѣнія на заболѣванія.

Т а б л и ц а 2.

№№ коровъ	Порода	Возрастъ	Найденная Δ молока				
			утренн. удои	обѣденн. удои	вечерн. удои	смѣшанн. молока	
1	помѣсь голланд.	5л.	— 0,54° С	—	— 0,56° С	} утр. удои — 0,56° С } веч. удои — 0,575° С	
2	мѣстной	4г.	— 0,55° С	—	— 0,56° С		
о. одного влад.	3	ангельск.	8л.	— 0,57° С	— 0,56° С		—
	4	ангельск.	9л.	— 0,55° С	— 0,56° С		—
о. дв. влад.	5	помѣсь голланд.	6л.	— 0,56° С	—		— 0,56° С
	6	голландск.	7л.	— 0,54° С	— 0,57° С		—
	7	голландск.	6л.	— 0,55° С	— 0,56° С		—
	8	мѣстной	4г.	— 0,56° С	— 0,55° С		—
9	помѣсь ангелы.	9л.	— 0,55° С	— 0,58° С	— 0,57° С		
10	тоже	10л.	— 0,55° С	— 0,54° С	— 0,55° С		
11	тоже	3г.	— 0,55° С	— 0,56° С	— 0,56° С		
Среднее			— 0,552° С	— 0,56° С	— 0,56° С		

Слѣдующія 37 пробъ я получилъ отъ 12 коровъ изъ подгороднаго имѣнія. Коровы — голландской породы, хорошо содержатся, и состоятъ подъ ветеринарнымъ надзоромъ. Всѣ животныя здоровы; туберкулезъ въ имѣніи хотя и наблюдался, но весьма рѣдко.

Таблица 3.

№№ коровъ	Порода	Возрастъ	Найденная Δ молока			
			утреннего удою	утреннего удою	объденнаго удою	смѣшанное молоко
1	Всѣ голландской породы	6л.	— 0,56° С	— 0,57° С	— 0,56° С	— 0,56° С
2		7л.	— 0,555° С	— 0,55° С	— 0,57° С	
3		4г.	— 0,54° С	— 0,555° С	— 0,56° С	
4		4г.	— 0,57° С	— 0,56° С	— 0,555° С	
5		5л.	— 0,565° С	— 0,555° С	— 0,55° С	
6		7л.	— 0,56° С	— 0,55° С	— 0,56° С	
7		8л.	— 0,55° С	— 0,56° С	— 0,56° С	
8		8л.	— 0,57° С	— 0,56° С	— 0,57° С	
9		4г.	— 0,56° С	— 0,57° С	— 0,58° С	
10		5л.	— 0,565° С	— 0,58° С	— 0,57° С	
11		6л.	— 0,555° С	— 0,56° С	— 0,56° С	
12		9л.	— 0,54° С	— 0,56° С	— 0,55° С	
Среднее			— 0,555° С	— 0,56° С	— 0,56° С	
Общее среднее			— 0,56° С			

Съ фермы „Neushoeken“, находящейся вблизи г. Туккума, мною были получены пробы отъ 8-ми коровъ. Коровы вполне здоровы; пользуются хорошимъ уходомъ и кормомъ.

Таблица 4.

№№ коровъ	Порода	Возрастъ	Полученная Δ молока		
			утреннего удою	смѣшанное молоко	объденнаго удою
1	Всѣ коровы ангельск. породы	6л.	— 0,56° С	— 0,56° С	— 0,55° С
2		6л.	— 0,56° С		— 0,57° С
3		4г.	— 0,55° С		— 0,56° С
4		8л.	— 0,57° С		— 0,56° С
5		10л.	— 0,58° С	— 0,55° С	— 0,57° С
6		5л.	— 0,54° С		— 0,55° С
7		6л.	— 0,55° С		— 0,55° С
8		7л.	— 0,55° С		— 0,56° С
Среднее			— 0,558° С	— 0,555° С	— 0,56° С

Кромѣ того, я изслѣдовалъ 2 пробы молока, полученные съ Рижской городской бойни отъ 2-хъ коровъ мѣстной породы, какъ клинически, такъ и послѣ осмотра тушъ ихъ, оказавшихся вполне здоровыми:

1-ая проба дала $\Delta = - 0,56^{\circ} \text{C}$.

2-ая „ „ $\Delta = - 0,57^{\circ} \text{C}$.

Для опредѣленія вліянія момента доенія (начала и конца) на кріоскопическую точку молока, мною было взято 10 пробъ отъ коровъ, означенныхъ въ таблицѣ I. Для этой цѣли молоко бралось въ самомъ началѣ и въ концѣ доенія. Результаты, полученные мною при изслѣдованіи, показаны въ слѣдующей таблицѣ:

Таблица 5.

№№ коровъ	Порода	Возрастъ	Время удою	Найденная Δ молока		
				первая порція	послѣдняя порція	объ порціи смѣшанн.
1	Ангельск.	7л.	объден.	— 0,55° С	— 0,56° С	— 0,56° С
2		6л.	объден.	— 0,55° С	— 0,555° С	
3		8л.	вечерн.	— 0,56° С	— 0,565° С	
4		7л.	вечерн.	— 0,57° С	— 0,57° С	
5		4г.	вечерн.	— 0,55° С	— 0,56° С	
Въ среднемъ				— 0,556° С	— 0,562° С	

По отношенію къ возрасту коровъ (возрастъ 2-хъ коровъ изъ 38 неизвѣстенъ), молоко которыхъ изслѣдовалось, получаютъ слѣдующіе результаты:

Таблица 7.

Возрастъ коровъ	Количество коровъ	Порода	Δ молока въ среднемъ		
			утрени. удоя	обѣд. удоя	вечери. удоя
3г.	1	Помѣсь голланд.	— 0,55° С	— 0,56° С	— 0,56° С
Всего	1		— 0,55° С	— 0,56° С	— 0,56° С
4г.	3	Голландск. . . .	— 0,56° С	— 0,565° С	—
	2	Мѣстной.	— 0,555° С	— 0,56° С	—
	2	Ангельск.	— 0,575° С	— 0,56° С	—
Всего	7		— 0,56° С	— 0,56° С	—
5л.	2	Голландск. . . .	— 0,565° С	— 0,56° С	—
	1	Ангельск.	— 0,54° С	— 0,55° С	—
	1	Помѣсь голланд.	— 0,54° С	—	— 0,56° С
Всего	4		— 0,55° С	—	—
6л.	3	Голландск. . . .	— 0,55° С	— 0,56° С	—
	4	Ангельск.	— 0,56° С	— 0,56° С	—
	1	Помѣсь голланд.	— 0,56° С	—	— 0,56° С
Всего	8		— 0,56° С	—	—
7л.	3	Голландск. . . .	— 0,55° С	— 0,56° С	—
	3	Ангельск.	— 0,56° С	— 0,56° С	—
Всего	6		— 0,555° С	— 0,56° С	—
8л.	2	Голландск. . . .	— 0,56° С	— 0,565° С	—
	3	Ангельск.	— 0,565° С	— 0,56° С	—
Всего	5		— 0,56° С	— 0,56° С	—
9л.	1	Голландск. . . .	— 0,54° С	— 0,55° С	—
	1	Помѣсь ангельск.	— 0,55° С	— 0,57° С	— 0,57° С
Всего	2		— 0,545° С	— 0,56° С	—
10л.	1	Ангельск.	— 0,58° С	— 0,57° С	—
	1	Помѣсь ангельск.	— 0,55° С	— 0,54° С	— 0,55° С
Всего	2		— 0,565° С	— 0,555° С	—

По нижеслѣдующей таблицѣ видно какое вліяніе на криоскопическу точку молока оказываетъ порода животнаго:

Таблица 6.

Порода животнаго	Колич. коровъ	НАЙДЕННАЯ Δ МОЛОКА			Средняя Δ молока отъ всѣхъ коровъ одной и той же породы		
		утреннаго удоя	обѣденнаго удоя	вечернаго удоя	утр. удоя	обѣд. удоя	веч. удоя
Ангельскыя	15	— 0,60° С — 0,54° С	— 0,57° С — 0,55° С	—	— 0,554° С — 0,56° С	—	—
Голландскыя	14	— 0,57° С — 0,54° С	— 0,58° С — 0,55° С	—	— 0,556° С — 0,56° С	—	—
Помѣсь ангельск.	3	— 0,55° С — 0,55° С	— 0,58° С — 0,54° С	— 0,56° С	— 0,55° С — 0,56° С	— 0,56° С	— 0,56° С
Помѣсь голландск.	2	— 0,56° С — 0,54° С	—	—	— 0,56° С — 0,56° С	—	— 0,56° С
Мѣстная	4	— 0,57° С — 0,55° С	—	—	— 0,55° С	—	—

Такимъ образомъ мною изслѣдовано всего 102 пробы нормальнаго молока, взятаго отъ 38 коровъ, каковыя дали криоскопическую точку въ среднемъ — 0,56° С. Если число пробъ, по полученнымъ отъ нихъ Δ расположить въ нисходящемъ порядкѣ, то получается слѣдующее:

41	проба дала $\Delta = -0,56^{\circ}$ С.
26	„ „ $\Delta = -0,55^{\circ}$ С.
16	„ „ $\Delta = -0,57^{\circ}$ С.
7	„ „ $\Delta = -0,555^{\circ}$ С.
6	„ „ $\Delta = -0,54^{\circ}$ С.
3	„ „ $\Delta = -0,58^{\circ}$ С.
1	„ „ $\Delta = -0,60^{\circ}$ С.
1	„ „ $\Delta = -0,575^{\circ}$ С.
1	„ „ $\Delta = -0,565^{\circ}$ С.

Какъ видно по этой таблицѣ, криоскопическая точка ниже — 0,57° получила только у 4-хъ пробъ (1 проба съ $\Delta = -0,60^{\circ}$ и 3 пробы съ $\Delta = -0,58^{\circ}$), криоскопическую же точку выше — 0,55° дали 6 пробъ, а именно Δ ихъ — 0,54° С; большинство же пробъ, а именно 83 пробы изъ 102 дали $\Delta =$ отъ — 0,55° до — 0,57° С. На основаніи такого преобладающаго количества я бы предполагалъ, что криоскопическая точка нормальнаго молока можетъ считаться довольно постоянной величиной, колеблющейся въ границахъ отъ — 0,55° до — 0,57° С, тѣмъ болѣе, что эти же цифры, какъ раньше мною уже упомянуто, опредѣлены авторитетами въ лицѣ Beckmann'a, Jordis'a, Winter'a (см. эту раб. стр. 9—11).

Молоко отъ больныхъ коровъ я получалъ съ Рижской городской бойни. По моей просьбѣ тамъ коровы выдаивались, и если послѣ убоя было констатировано заболѣваніе

туберкулезомъ, то молоко поступало ко мнѣ для изслѣдованія. Въ нѣсколькихъ случаяхъ я получалъ молоко, выдавленное изъ вымени уже послѣ убоя коровъ, оказавшихся больными. Къ крайнему моему сожалѣнію, я могъ получить только молоко отъ туберкулезныхъ коровъ, — ящурныхъ же, или страдающихъ какими-либо другими общими заболѣваніями среди предназначеннаго къ убою скота не наблюдалось. Всего пробъ было получено 42. Изъ нихъ 37 пробъ отъ больныхъ туберкулезомъ легкихъ и серозныхъ оболочекъ, остальные 5 пробъ получены отъ коровъ, имѣвшихъ, кромѣ того, туберкулезное пораженіе вымени. Результаты изслѣдованія показаны въ слѣдующихъ таблицахъ:

Т а б л и ц а 8.

№№ коровъ по порядку	П о р о д а	В о з р а с т	С о с т о я н і е шлнжн	Найденная Δ	Результаты осмотра тушъ
1	мѣстная . . .	8 л.	хорош.	—0,56° С	Въ легкихъ находятся млліарные бугорки и туберкулезные узлы, частью творожисто перерожденные обызвествленные; медиастинальныя железы затвердѣвшія; пораженныя части уничтожены.
2	мѣстная . . .	9 л.	хорош.	—0,555° С	
3	помѣсь голл.	9 л.	отличн.	—0,56° С	
4	ангельск. . .	10 л.	отличн.	—0,57° С	Въ легкихъ, кромѣ бугорковъ находятся творожистыя гнѣзда; медиастинальн. бронхіальн. железы также творожисто перерождены; пораженныя части уничтожены.
5	мѣстная . . .	7 л.	хорош.	—0,545° С	
6	мѣстная . . .	7 л.	хорош.	—0,57° С	
7	мѣстная . . .	8 л.	отличн.	—0,59° С	Въ легкихъ и на плеврѣ туберкулезныя бугорки; бронхіальн. железы творожисто перерождены; грудныя полости уничтожены.
8	голландск. . .	11 л.	отличн.	—0,58° С	
9	помѣсь голл.	6 л.	отличн.	—0,60° С	
10	мѣстная . . .	7 л.	удовлетв.	—0,58° С	Въ легкихъ творожистыя гнѣзда; на костальной плеврѣ „жемчужины“; бронхіальн. и медиасти. железы уплотнены; грудныя полости уничтожены.
11	мѣстная . . .	8 л.	хорош.	—0,57° С	
12	ангельск. . .	9 л.	хорош.	—0,56° С	
13	мѣстная . . .	8 л.	удовлетв.	—0,58° С	На костальн. плеврѣ жемчужины; въ легкихъ узелки; грудныя полости уничтожены.
14	мѣстная . . .	7 л.	хорош.	—0,55° С	
15	мѣстная . . .	6 л.	хорош.	—0,62° С	Медиастинальныя и бронхіальн. железы творожисто перерождены; въ легкихъ узлы; пораженныя части уничтожены.
16	мѣстная . . .	6 л.	удовлетв.	—0,58° С	
17	мѣстная . . .	8 л.	хорош.	—0,56° С	

№№ коровъ по порядку	Порода	Возрастъ	Состояніе питания	Найденная Δ	Результаты осмотра тушъ.
18	помѣсь анг.	10 л.	отлич.	-0,555° C	Въ легкихъ бугорки и творожистыя гнѣзда. Бронхіалы, железы увеличены, пронизаны бугорками: пораженныя части уничтожены.
19	тоже	8 л.	отлич.	-0,57° C	
20	мѣстная . . .	8 л.	хорош.	-0,56° C	
21	мѣстная . . .	6 л.	хорош.	-0,57° C	На костальн. плеврѣ жемчужины; въ легкихъ, грудн. железахъ узелки; грудная полость уничтожена.
22	помѣсь голл.	9 л.	отлич.	-0,565° C	
23	тоже	10 л.	отлич.	-0,55° C	Въ легкихъ бугорки и творожистыя гнѣзда; бронхіалы, железы затвердѣвшія; легкія уничтожены.
24	мѣстная . . .	6 л.	хорош.	-0,55° C	
25	тоже	7 л.	хорош.	-0,58° C	
26	ангельск. . .	10 л.	отлич.	-0,56° C	Въ легкихъ бугорки и творожистыя гнѣзда; бронхіалы, железы затвердѣвшія; легкія уничтожены.
27	ангельск. . .	9 л.	отлич.	-0,59° C	
28	мѣстная . . .	6 л.	хорош.	-0,54° C	Въ легкихъ гнѣзда съ творожистымъ содержимымъ; бронхіалы и медиастиналы, железы перерождены; легкія уничтожены.
29	голландск. . .	10 л.	отлич.	-0,57° C	
30	тоже	9 л.	отлич.	-0,56° C	На костальной плеврѣ „жемчужины“; въ легкихъ творожистыя гнѣзда; железы перерождены; грудная полость уничтож.
31	мѣстная . . .	6 л.	хорош.	-0,59° C	
32	тоже	6 л.	хорош.	-0,55° C	Въ легкихъ творожист. гнѣзда; бронхіалы и медиасти. железы перерождены; пораженныя части уничтожены.
33	голландск. . .	9 л.	удовлетв.	-0,55° C	
34	тоже	8 л.	хорош.	-0,60° C	Въ легкихъ творожист. гнѣзда; бронхіалы и медиасти. железы перерождены; пораженныя части уничтожены.
35	мѣстная . . .	6 л.	хорош.	-0,59° C	
36	тоже	8 л.	удовлетв.	-0,58° C	
37	тоже	9 л.	отлич.	-0,57° C	
Среднее				-0,57° C	

Примѣчаніе: Молоко отъ коровъ № 32, 33 и 36 получено чрезъ выдавливаніе изъ вымени послѣ убоя.

Таблица 9.

№№ коровъ по порядку	Порода	Возрастъ	Состояніе питания	Найденная Δ	Результаты осмотра тушъ.
1	мѣстная . . .	8 л.	удовлетв.	-0,58° C	Задняя четверть вымени уплотнена и припухла, въ ней находятся творожистые узелки; въ легкихъ творожистыя гнѣзда; бронхіалы и медиасти. железы увеличены, съ узелками: пораженныя части уничтожены.
2	голландск. . .	9 л.	удовлетв.	-0,58° C	
3	ангельск. . .	8 л.	хорош.	-0,555° C	Въ одной задней и одной передней четвертяхъ вымени плотные узлы, въ которыхъ творожистое содержимое; на костальн. плеврѣ „жемчужины“; въ легкихъ творожистые узлы; гортанныя, грудныя, пахов. железы поражены; туши уничтожены.
4	помѣсь голл.	11 л.	отлич.	-0,58° C	
5	мѣстная . . .	6 л.	хорош.	-0,56° C	
Среднее				-0,57° C	

Изъ послѣднихъ 2-хъ таблицъ явствуетъ, что Δ молока, получаемого отъ туберкулезныхъ животныхъ, нѣсколько ниже таковой нормального молока: въ 4 случаяхъ изъ 42 получилась $\Delta = -0,59^\circ$, 2 пробы дали $\Delta = -0,60^\circ$, а 2 пробы даже $\Delta = -0,62^\circ$ C; Сверхъ ожиданія криоскопическая точка молока отъ коровъ съ пораженнымъ выменемъ, не выдѣляется.

Въ дальнѣйшемъ мною было испытано нормальное молоко подъ влияніемъ прибавленныхъ къ нему воды и встрѣчающихся чаще всего консервирующихъ веществъ: соды, буры и салициловой кислоты.

Вода бралась какъ дистиллированная, такъ и водопроводная.

Таблица 10.

Количество молока и воды въ смѣси	Δ нормального молока	Найденная Δ смѣси	
		Разбавлен. дистиллиров. водой	Разбавлен. водой изъ водопровода
Пополамъ	-0,56° C	-0,27° C	-0,28° C
1 ч. молока	-0,56° C	-0,19° C	-0,20° C
2 ч. воды			
1 ч. молока	-0,56° C	-0,14° C	-0,14° C
3 ч. воды			
1 ч. молока	-0,56° C	-0,11° C	-0,11° C
4 ч. воды			

Количество молока и воды въ смѣси	Δ нормального молока	Найденная Δ смѣси	
		Разбавлен. дистиллиров. водой	Разбавлен. водой изъ водопровода
1 ч. молока } 5 ч. воды }	— 0,56° C	— 0,9° C	— 0,8° C
1 ч. молока } 6 ч. воды }	— 0,56° C	— 0,8° C	— 0,9° C
6 ч. молока } 1 ч. воды }	— 0,56° C	— 0,48° C	— 0,47° C
5 ч. молока } 1 ч. воды }	— 0,56° C	— 0,47° C	— 0,47° C
4 ч. молока } 1 ч. воды }	— 0,56° C	— 0,45° C	— 0,46° C
3 ч. молока } 1 ч. воды }	— 0,56° C	— 0,43° C	— 0,42° C
2 ч. молока } 1 ч. воды }	— 0,56° C	— 0,38° C	— 0,37° C
1 ч. молока } 1/4 ч. воды }	— 0,56° C	— 0,545° C	— 0,54° C

Разбавленіе водопроводной водой во многихъ случаяхъ дало повышеніе Δ не столь значительное, что объясняется присутствіемъ растворимыхъ въ ней солей, въ общемъ же прибавленіе воды, смотря по количеству, понижаетъ Δ мол.

Таблица 11.

Взято молока	Δ нормального молока	Прибавле- но дистил- лированн. воды	Получено смѣси	Δ смѣси	Вычисленное по формулѣ II Winter'a ко- личество при- бавлен. воды
5 кс.	— 0,56° C	5 кс.	10 кс.	— 0,28° C	5 кс.
10 "	— 0,55° C	5 "	15 "	— 0,37° C	5 "
8 "	— 0,57° C	7 "	15 "	— 0,31° C	6,9 "
20 "	— 0,55° C	20 "	40 "	— 0,27° C	20,3 "
10 "	— 0,56° C	30 "	40 "	— 0,12° C	31 "
10 "	— 0,56° C	70 "	80 "	— 0,7° C	70 "
10 "	— 0,56° C	20 "	30 "	— 0,18° C	20 "
30 "	— 0,55° C	10 "	40 "	— 0,42° C	9,4 "
70 "	— 0,56° C	10 "	80 "	— 0,49° C	10 "
90 "	— 0,58° C	10 "	100 "	— 0,52° C	10 "
20 "	— 0,54° C	10 "	30 "	— 0,36° C	10 "
18 "	— 0,57° C	4 "	22 "	— 0,47° C	3,9 "
12 "	— 0,56° C	3 "	15 "	— 0,45° C	2,96 "
4 "	— 0,55° C	1 "	5 "	— 0,44° C	1 "

Въ этой таблицѣ опредѣлено количество прибавленной къ молоку воды, вычисленное по данному количеству смѣси при извѣстныхъ Δ нормального молока и Δ смѣси, по формулѣ II Winter'a (см. стр. 8), и какъ видно, съ помощью послѣдней представляется возможнымъ почти съ точностью опредѣлить количество воды, прибавленной къ молоку.

Въ нижеслѣдующихъ 3 таблицахъ показано вліяніе консервирующихъ веществъ: салициловой кислоты (табл. 12), соды (табл. 13) и буры (табл. 14) на криоскопическую точку нормального молока. Примѣсь этихъ веществъ, въ прибавленномъ мною количествѣ, на вкусъ въ молоко или совсѣмъ не ощущалась, или же ощущалась весьма слабо (своеобразный сладковатый вкусъ при салиц. кисл.).

Т а б л и ц а 12.

Название консервирующих веществъ	Количество прибавл. консервирующаго вещества	Δ нормальнаго молока	Δ смѣси
С а л и ц л о в а я к и с л о т а.	1 грм. салиц. кисл.	— 0,55° С	— 0,75° С
	100 грм. молока (1%)	— 0,56° С	— 0,77° С
	0,5 грм. салиц. кисл.	— 0,55° С	— 0,68° С
	100 грм. молока (1/2%)	— 0,56° С	— 0,69° С
	0,5 грм. салиц. кисл.	— 0,55° С	— 0,63° С
	200 грм. молока (1/4%)	— 0,56° С	— 0,65° С
	0,5 грм. салиц. кисл.	— 0,55° С	— 0,61° С
	400 грм. молока (1/8%)	— 0,56° С	— 0,60° С

Т а б л и ц а 13.

Название консервирующих веществъ	Количество прибавл. консервирующаго вещества	Δ нормальнаго молока	Δ смѣси
С о д а.	1 грм. соды	— 0,55° С	— 0,89° С
	100 грм. молока (1%)	— 0,56° С	— 0,90° С
	0,5 грм. соды.	— 0,55° С	— 0,68° С
	100 гр. молока (1/2%)	— 0,56° С	— 0,70° С
	0,5 грм. соды.	— 0,55° С	— 0,63° С
	200 грм. молока (1/4%)	— 0,56° С	— 0,64° С
	0,5 грм. соды.	— 0,55° С	— 0,60° С
	400 грм. молока (1/8%)	— 0,56° С	— 0,61° С

Т а б л и ц а 14.

Название консервирующаго вещества.	Количество прибавл. консервирующаго вещества.	Δ нормальнаго молока.	Δ смѣси.
Б у р а.	1 грм. буры	— 0,55° С	— 0,71° С
	100 грм. молока (1%)	— 0,56° С	— 0,70° С
	0,5 грм. буры	— 0,55° С	— 0,65° С
	100 грм. молока (1/2%)	— 0,56° С	— 0,66° С
	0,5 грм. буры	— 0,55° С	— 0,61° С
	200 грм. молока (1/4%)	— 0,56° С	— 0,62° С
	0,5 грм. буры	— 0,55° С	— 0,58° С
	400 грм. молока (1/8%)	— 0,56° С	— 0,57° С

По приведеннымъ таблицамъ видно, что прибавленіемъ къ молоку консервирующихъ веществъ точка замерзанія его значительно понижается.

Для опредѣленія вліянія скисанія молока 4 пробы нормальнаго молока были оставлены въ комнатѣ при t° 12—15 R на 4 дня; результаты изслѣдованія ихъ видны изъ слѣдующей таблицы:

Т а б л и ц а 16.

№№ пробъ по порядку	Δ нормального молока	Δ чрезъ сутки	Δ чр. 2 сутокъ	Δ чр. 3 сутокъ	Δ чр. 4 сутокъ
1	— 0,55° С	— 0,65° С	— 0,72° С	— 0,74° С	— 0,70° С
2	— 0,56° С	— 0,66° С	— 0,74° С	— 0,74° С	— 0,72° С
3	— 0,55° С	— 0,62° С	— 0,70° С	— 0,72° С	— 0,74° С
4	— 0,57° С	— 0,64° С	— 0,72° С	— 0,72° С	— 0,76° С

Изъ этой таблицы явствуетъ, что скисаніе молока, равно какъ и прибавленіе консервирующихъ веществъ, вліяетъ на кріоскопическую точку понижающимъ образомъ.

Подведя теперь итоги своей работы, я прихожу къ слѣдующимъ выводамъ:

1) Кріоскопическая точка молока — величина довольно постоянная и колеблется въ узкихъ предѣлахъ; отъ — 0,55° С до — 0,57° С.

2) Чрезъ прибавленіе воды къ молоку кріоскопическая точка послѣдняго повышается сообразно количеству прибавленной воды.

3) Кріоскопія можетъ служить вѣрнымъ способомъ опредѣленія примѣси къ молоку воды.

4) Формула II Winter'a весьма пригодна для вычисления объема прибавленной воды.

5) Возрастъ, порода животныхъ, моментъ ихъ доенія, время удоя на кріоскопическую точку нормального молока вліянія не оказываютъ.

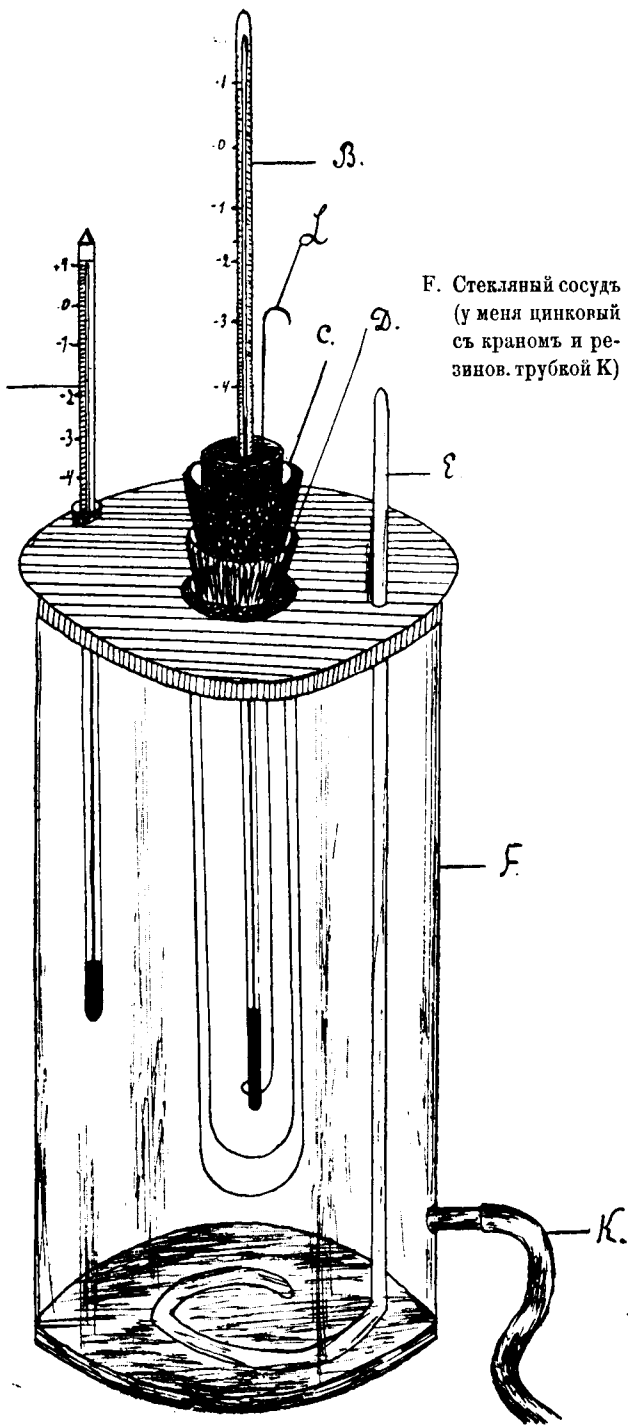
6) Кріоскопическій способъ изслѣдованія молока, взятаго отъ коровъ больныхъ туберкулезомъ, не даетъ достаточно данныхъ для обнаруживанія заболѣванія.

7) Примѣсь къ молоку консервирующихъ веществъ, такъ же какъ и скисаніе молока, ясно выражается ввидѣ пониженія кріоскопической точки.

8) Кріоскопическій методъ изслѣдованія молока, благодаря ясному въ извѣстныхъ случаяхъ повышенію и пониженію кріоскопической точки, а также благодаря простотѣ и быстротѣ исполненія, можетъ быть рекомендованъ для открытія фальсификаціи въ продажномъ молокѣ.

Заканчивая настоящую работу, пользуюсь случаемъ, чтобы высказать свою искреннюю и сердечную благодарность глубокоуважаемому профессору Карлу Карловичу Гапшихъ, какъ за предложеніе темы, такъ и за его научные совѣты и указанія, а также приношу мою благодарность господину Директору Рижскаго Политехническаго Института за любезное разрѣшеніе воспользоваться институтскими книгами. Считаю также пріятнымъ долгомъ поблагодарить товарища А. И. Годыцкаго-Цвирко за снабженіе меня необходимымъ при моихъ изслѣдованіяхъ матеріаломъ отъ больныхъ коровъ.

- A. Термометръ для измѣрѣнiя t° охлаждающ. смѣси.
- B. Термометръ Бекмана.
- C. Пробирка, въ которой находится испыдуемая жидкость.
- D. Большая пробирка, въ которую помещается пробирка съ жидкостью.
- E. Мѣшалка для помѣшиван. охлаждающей смѣси.
- L. Мѣшалка для помѣшиванiя испытуемой жидкости.



F. Стекланный сосудъ (у меня цинковый съ краномъ и резинов. трубкой К)