

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕННОСТИ РЫБНЫХ ПРОДУКТОВ

Е. Л. Сербиновская и М. А. Гриндель

(Методическая лаборатория. Руководитель лаборатории А. А. Лазаревский)

THE DETERMINATION OF SALINITY IN FISH PRODUCTS

By Serbinovskaya E. L. and Grindel M. A.

Одним из наиболее часто применяемых в контрольных лабораториях рыбной промышленности определений является установление содержания хлористого натрия в различных рыбных полуфабрикатах и готовых товарах.

Несмотря на частое применение этого определения до настоящего времени не проведено исчерпывающего сравнения различных способов определения хлористого натрия в рыбных продуктах и не установлена с достаточной четкостью точность наиболее распространенных в контрольных лабораториях методов определения.

Настоящая работа проведена с целью дать характеристику некоторых способов определения поваренной соли в рыбных продуктах и разработать способ, который по простоте применения и точности результатов оказался бы пригодным для быстрых массовых определений хлористого натрия в рыбных продуктах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ NaCl МЕТОДОМ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

Обработке водой подвергалась свежая рыба (судак и карп) с специально внесенной солью и готовые рыбные продукты — клипфиск (полуфабрикат), сельдь каспийская — соленая и копченая, икра (зернистая, паюсная и кетовая), вобла копченая и консервы — сельдь в масле и осетр в томате.

На разрешение был поставлен вопрос о зависимости полноты извлечения соли водой из фарша рыбы: 1) от времени воздействия воды на фарш; 2) от объема воды (применяемой для извлечения); 3) от температуры воды.

Выяснилось, что при прочих равных условиях извлечение соли водой из менее жирных объектов совершается с большей скоростью, но самый характер взаимодействия остается одинаковым, что можно видеть из приводимых таблиц и графиков извлечения.

Весьма показательными оказались результаты исследования зависимости количества соли, переходящей в жидкую фазу, от объема взятой воды.

Таблица 1

Количество соли, извлеченной водой в зависимости от продолжительности обработки водой

Навеска г	Объем воды см ³	Продолжительность воздействия (встряхивание и фильтрование) мин.	Количество извлеченной соли в % от веса объекта
1. Икра севрюги			
Икра № 1			
3,2924	329,2	4	3,25
3,8102	281	15	3,42
3,6154	361,5	25	3,39
2,9498	295	130	3,35
3,2782	328	250	3,50
3,0765	308	24 ч. 10 м.	3,48
Икра № 2			
2,8500	114	33	3,37
2,7070	103,4	34	3,95
2,6660	106,4	144	3,96
2,5810	103	275	3,98
2. Сельдь соленая			
1,0094	101	3	2,72
1,0266	103	15	8,09
1,0312	106	25	10,45
1,0592	108	130	10,89
0,9994	100	250	10,88
1,0028	100,3	24 ч. 20 м.	10,95
3. Клиффиск			
1,0829	108,3	3	10,15
1,0644	106,4	8	16,78
1,0597	106	18	17,12
1,0499	105	123	17,27
1,0502	105	243	17,27
1,0448	104,5	48 ч. 03 м.	17,25

Оказалось, как и следовало ожидать на основании теоретических соображений, что равновесие распределения сдвигается в направлении более полного перехода соли в жидкую фазу при увеличении относительного объема воды.

Таблица 2

Зависимость количества соли, переходящей в жидкую фазу, от объема воды

Навеска г	Объем воды см ³	Отношение навески к объему воды	Продолжительность воздействия (встряхивание и фильтрование) мин.	Количество извлеченной соли %
Икра № 3				
2,3142	23	1:10	135	2,38
1,5754	32	1:20	135	2,65
3,0952	124	1:40	135	2,98
1,6545	128	1:80	130	2,98
1,9274	304	1:160	130	3,11
1,8778	288	1:320	125	3,04
1,1492	500	1:500	123	3,13
0,6589	416	1:640	123	3,09

Навеска г.	Объем воды см ³	Отношение навески к объему воды	Продолжитель- ность воздействия (встряхивание и фильтрование) мин.	Количество извлечен- ной соли %
К л и п ф и с к				
0,9952	10	1:10	150	15,56
1,0657	21	1:20	155	16,54
1,0474	42	1:40	160	17,40
1,1754	96	1:80	160	17,21
1,1118	176	1:160	135	17,36
0,9774	300	1:320	130	17,59
0,6400	409	1:640	130	17,53
С е л ь д ь к о п ч е н а я				
2,9808	29,8	1:10	60	13,13
1,9026	38,1	1:20	60	13,65
0,8830	35,3	1:40	60	13,83
0,9160	73,3	1:80	60	13,86
0,6085	97,4	1:160	60	13,95
0,6285	201,1	1:320	60	14,13
0,5700	285	1:500	60	14,40
0,4540	291	1:640	60	14,40
В о б л а к о п ч е н а я				
2,4978	25	1:10	60	11,29
2,3557	60	1:25	60	11,69
1,7915	90	1:50	60	11,89
1,7646	175	1:100	60	11,91
1,0604	210	1:200	60	11,93
1,8200	245	1:300	60	11,94
0,6014	240	1:400	60	11,95
С е л ь д ь				
2,7196	30	1:10	60	12,99
3,4846	100	1:25	60	13,38
2,2898	115	1:50	60	13,58
2,0305	200	1:100	60	13,58
0,9235	185	1:200	60	13,85
1,0576	320	1:300	60	13,87
0,7875	315	1:400	60	13,95
К о н с е р в ы „с е л ь д ь в м а с л е“				
4,2005	45	1:10	60	2,29
3,6427	90	1:25	60	2,35
2,6367	130	1:50	60	2,32
1,9060	190	1:100	60	2,35
1,5781	315	1:200	60	2,35
1,0104	305	1:300	60	2,55
0,7189	285	1:400	60	2,45
К о н с е р в ы „о с е т р в т о м а т е“				
7,1712	70	1:10	60	1,85
3,3356	75	1:25	60	1,87
3,1339	150	1:50	60	1,93
1,6190	160	1:100	60	1,98
0,9015	175	1:200	60	2,11
0,7038	200	1:300	60	2,04
0,4076	200	1:400	60	2,11

Данные этих таблиц представлены графиком (рис. 1), где кривая 3 дает ход извлечения соли из специально посоленного карпа, данные о котором представлены в табл. 8—9. Из характера кривых совершенно очевидно, что закономерность извлечения соли одинакова для различных объектов.

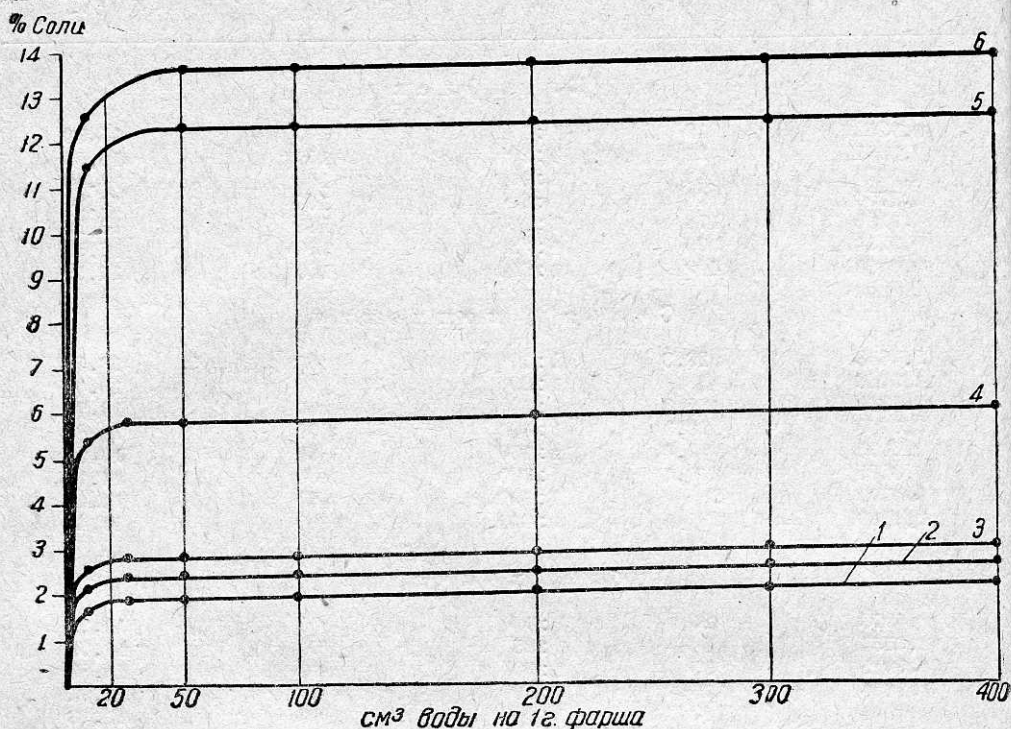


Рис. 1. Извлечение соли водой из фарша разных продуктов

1—осетрина в томате, 2—сельдь в масле, 3—карп специального посола с 2,83% NaCl, 4—паюсная икра, 5—копченая вохла, 6—копченая сельдь

Вопрос о влиянии температуры на процесс извлечения соли водой ставился только под углом зрения ускорения наступления равновесия, а не исследования сдвига равновесия от изменения температуры. Эта вторая сторона вопроса имеет не только теоретическое, но и практическое значение, так как, установив закономерность, можно подбирать температуру, при которой меньшим количеством воды можно было бы извлекать столько же соли, сколько можно извлекать относительно большим количеством воды при менее благоприятной температуре. Количественные же определения легче и точнее производятся в растворах более концентрированных.

Что же касается ускорения наступления равновесия с повышением температуры, то этот вопрос выяснен для широкого интервала температур (от 15 до 100°); установлено, что равновесие наступает тем скорее, чем выше температура.

Полученные данные для сельди приведены в табл. 3.

Практическое значение такого ускорения при высоких температурах, однако, сомнительно, так как технические трудности предотвращения испарения при фильтровании горячей вытяжки слишком велики, само же испарение настолько значительно, что отказ от его учета или устранения ведет к получению совершенно неверных результатов. С другой стороны, оставлять вытяжку охлаждаться перед фильтрованием нецелесообразно, так как это сопряжено с потерей

Влияние температуры на скорость извлечения соли

Отношение навески к объему воды	Продолжи- тельность из- влечения мин.	Найдено соли %		
		при 40°	при 80°	при 100°
1:100	1	12,90	13,60	13,00
1:100	5	14,28	14,20	14,21
1:100	15	—	14,05	14,34
1:100	30	14,28	14,37	14,35
1:100	60	14,51	—	—
1:100	180	14,53	14,59	—

вероятного положительного эффекта от сдвига равновесия и требует большого времени, чем уничтожается преимущество более быстрого извлечения соли водой при высоких температурах. Наиболее применимой оказалась температура 40°, так как: 1) испарение, происходящее при этой температуре во время фильтрования, не велико и им можно пренебречь; 2) поправка на расширение мала, 3) ускорение извлечения соли по сравнению с комнатной температурой и ускорение фильтрования вследствие уменьшения вязкости воды — значительны и 4) растворы получаются наименее мутными.

Одновременно выяснилась полная возможность работы при обычной комнатной температуре в пределах 15—20°.

Определение количества соли производят следующим образом. Из тщательно перемешанной средней пробы берут навеску от 1 до 2,5 г (в зависимости от предполагаемого содержания соли), помещают в колбу и обливают дистиллированной водой. Количество воды зависит от содержания соли и изменяется от 300 до 500 см³ на указанные выше навески. Навеску в колбе встряхивают время от времени в течение 25—30 мин. для трески, 45—60 мин. для сельди или икры. После этого вытяжку фильтруют через складчатый фильтр, причем первые порции фильтрата отбрасываются. 25—50 см³ фильтрата титруют по Мору N/50 азотнокислым серебром (с поправкой 0,85528; 1 см³ этого раствора соответствует 0,001 г хлористого натрия) с индикатором хромовокислым натрием, в усредненном растворе (рН=6,5—7,5). Последнее особенно важно, когда есть основание предполагать присутствие в растворе аммонийных солей. Усреднение производят или N/100 раствором бикарбоната натрия или N/100 раствором уксусной кислоты, не содержащих хлора. Усреднение производят с индикаторами: фенолфталеин не должен краснеть; р-нитрофенол должен показывать слабожелтую окраску.

Титрование AgNO₃ считают законченным, когда появившаяся красная окраска хромовокислого серебра не исчезает в течение полминуты (не больше).

Вычисление результатов титрования производится по формуле:

$$p = \frac{0,1 \cdot a \cdot v_1}{n \cdot v_2} \% \text{ NaCl},$$

где: p — процент соли в исследуемом объеме;

n — вес пробы (в г);

v_1 — объем воды (в см³);

v_2 — емкость (в см³) пипетки, которой отбирается фильтрат для титрования;

a — число см³ раствора азотнокислого серебра, израсходованного при титровании.

Ввиду того что в литературе неоднократно встречались указания ряда авторов на ненадежность метода водных вытяжек, дающего повышенные результаты вследствие реагирования белка или каких-то экстрактивных веществ, переходящих в водную вытяжку с азотнокислым серебром, было решено проверить эти утверждения. Сравнение результатов титрования водных вытяжек с другими методами действительно показало, что последние дают более низкие результаты, что видно из табл. 4 и 5.

Таблица 4

Сравнительные результаты определения содержания соли в икре (№ 3) разными методами

Метод обработки	Навеска икры г	Продолжительность выщелачивания и фильтрования	Найдено соли %	Среднее значение %
Обугливание	2,7510	2 ч. 30 м.	1,90	1,84
"	2,7356	2 " 30 "	1,78	
Озоление	2,4674	2 " 30 "	1,53	1,52
"	2,7146	2 " 30 "	1,49	
Спиртовое извлечение	3,1123	1 " 30 "	2,97	2,965
1 час	3,3643	1 " 30 "	2,96	
Извлечение водой	2,5674	1 " 15 "	3,03	3,045
1 час	2,8451	1 " 15 "	3,06	

Таблица 5

Извлечение соли водой и определение обугливанием

Объект	Обугливание %	Водная вытяжка %
Клипфиск	16,60	17,25
Сельдь	10,33	10,90

Проверка была тем необходимее, что в случае справедливости этих утверждений метод титрования водных вытяжек должен был отпасть.

В целях проверки было произведено приготовление и титрование водных вытяжек из фарша специального посола и потенциметрическое титрование водных вытяжек.

Для большей уверенности в применимости метода титрования водных вытяжек по Мору было произведено несколько специальных посолов (в лаборатории) фарша судака и карпа.

Специальный посол был произведен введением определенных навесок химически чистой поваренной соли, взятых на аналитических весах, в определенные навески фарша из свежего судака и свежего карпа. Всего произведено семь посолов. Пробы до приготовления вытяжек хранились в хорошо закрытых банках. Предварительно было определено содержание хлора в свежих продуктах.

В пересчете на хлористый натрий содержание оказалось равным: в судаке 0,157% (0,16% при навеске рыбы в 1,6058 г и 0,154% при навеске в 2,2243 г), в карпе 0,072% (навески 6,8295 г и 8,7434 г).

Данные представлены в табл. 6, 7, 8 и 9.

Таблица 6

Специальный посол свежего судака с содержанием 0,157% соли в мышцах

Образцы посолов	Вес рыбы г	Положено соли		Всего соли %
		г	%	
А	51	4,4614	8,04	8,20
Б	44	6,7843	13,36	13,52
С	49	10,4244	17,54	17,70

Таблица 7

Определение содержания соли в судаке специального посола

Навеска фарша судака г	Объем воды см ³	Отношение навески к объему воды	Найдено поваренной соли в %
---------------------------	-------------------------------	---------------------------------	--------------------------------

П о с о л А

1,9700	200	1:100	8,32
2,1807	350	1:160	8,27
1,9096	382	1:200	8,22
1,4069	450	1:320	8,27

П о с о л В

2,6585	266	1:100	13,54
1,5932	255	1:160	13,89
2,0373	408	1:200	13,60
1,1740	376	1:320	13,97

П о с о л С

3,0399	304	1:100	17,42
1,5902	254	1:160	17,58
2,0450	409	1:200	17,41
1,8138	580	1:320	17,63

Таблица 8

Специальный посол свежего карпа с содержанием 0,072 % соли в мясе

№ посола	Вес рыбы г	Положено соли		Всего соли %
		г	%	
1	29,5	0,8585	2,76	2,83
2	24,5	1,2381	4,74	4,81
3	19,5	3,2373	10,22	10,29

Таблица 9

Определение содержания соли в карпе специального посола

Навеска фарша карпа г	Объем воды см ³	Отношение навески к объему воды	Найдено соли %
П о с о л № 1			
4,5970	46	1:10	2,75
2,7488	70	1:25	2,82
2,3806	120	1:50	2,85
2,3672	240	1:100	2,84
1,4446	290	1:200	2,89
1,5576	470	1:300	2,90
1,2922	515	1:400	2,90
П о с о л № 2			
3,3860	34	1:10	4,6
2,8080	70	1:25	4,83
3,0970	155	1:50	4,91
2,7565	275	1:100	4,85
1,1565	290	1:200	4,92
1,2210	270	1:300	4,89
П о с о л № 3			
2,6776	27	1:10	9,41
1,8441	92	1:50	9,99
2,7042	270	1:100	10,11
1,4828	297	1:200	10,14
1,3437	400	1:300	10,09
0,7743	310	1:400	10,13

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Концентрационные цепи, являясь единственно надежными методами измерения ионных концентраций, послужили нам также доказательством того, что присутствие белковых веществ в вытяжках не мешает титрованию азотнокислым серебром.

Из законов физической химии мы знаем, что можно получить электродвижущую силу от цепи, оба электрода которой сделаны из одного и того же материала с одинаковыми физическими и химическими свойствами, если они погружены в растворы, имеющие разные концентрации ионов.

Имея два серебряных электрода, из которых один опущен в водный раствор хлористого серебра, а другой электрод — в вытяжку, в которой определяется ион хлора, мы получим в цепи ток с направлением от более концентрированного раствора к менее концентрированному (т. е. от электрода, опущенного в раствор хлористого серебра, к электроду, опущенному в вытяжку). В качестве соединительной жидкости применяют агаровые сифоны, приготовленные не на хлористом, а на азотнокислом калии.

Прибавляя в вытяжку титрованный раствор азотнокислого серебра и тем самым связывая ионы хлора, мы уменьшаем концентрацию свободных ионов хлора. Конец титрования узнается по прекращению тока в цепи, которое наблюдается при помощи капиллярного электрометра (рис. 2). Прекращение тока в цепи получается потому, что обе электродные жидкости имеют одинаковую концентрацию ионов серебра, равную степени растворимости AgCl (растворимость

AgCl при $20^\circ = 1,53 \cdot 10^{-4}$). Если при титровании было прибавлено больше AgNO_3 , чем нужно для связывания свободных ионов хлора, то в цепи снова возникнет ток, который пойдет в обратном направлении.

Очень важно при потенциометрическом титровании иметь чистую соль хлористого серебра (AgCl) без примесей ионов хлора и серебра. Хлористое серебро готовится следующим образом: отвешивают навески

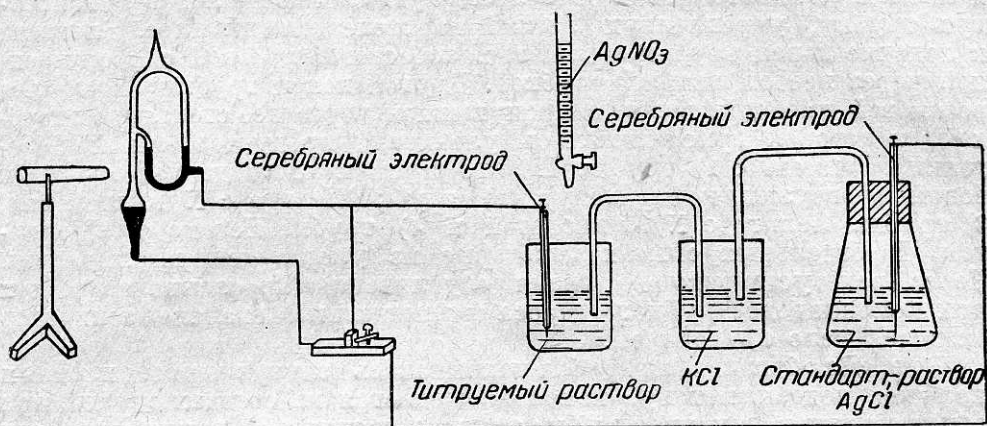


Рис. 2. Схема потенциометрического титрования

химически чистого хлористого калия 7,5 г и азотнокислого серебра 17 г, растворяют их отдельно в 50 см³ дистиллированной воды и растворы смешивают. Осадок отфильтровывают и промывают сначала N/100 раствором азотной кислоты (не содержащей хлора), а затем водой до тех пор, пока промывные воды не будут давать помутнения ни с раствором KCl, ни с раствором AgNO_3 . Затем осадок переносят в темную склянку, служащую электродным сосудом, наливают дистиллированной воды, не содержащей хлора, плотно закрывают и хранят в темном месте. Все приготовление хлористого серебра производят в темной комнате.

Таблица 10

Сравнение результатов титрования по Мору и потенциометрически

Икра № 2	% NaCl (по Мору)	% NaCl (потенциометрически)
Вытяжка 1	3,37	3,39
" 2	3,95	4,01
" 3	3,96	4,02
" 4	3,98	3,99

Все эти данные доказывают не подлежащую сомнению правильность метода определения солёности титрованием водных вытяжек.

Объектом для выяснения причин расхождения данных определения солёности методом титрования водных вытяжек и методом обугливания была выбрана кетовая икра с содержанием соли около 5%. Икра исследовалась: 1) методом водных вытяжек, 2) методом обугливания в тиглях, 3) методом озоления в тиглях и 4) методом обугливания в тугоплавкой трубке с улавливанием летучих продуктов.

Метод вытяжек дополнялся выпариванием последних с примесью селитры и соды и озолением сухого остатка с последующим определением в нем хлора. Титрование производилось потенциометрически. Здесь же отметим, что окраска самой икры нисколько не препятствует применению титрования вытяжки по Мору.

Обугливание в тугоплавкой трубке производилось следующим образом. Навеска икры около 1,5 г помещалась в фарфоровую лодочку и последняя вдвигалась в расположенную слегка наклонно тугоплавкую трубку, укрепленную лапкой на железном штативе. Ближний к лодочке конец трубки закрывался асбестовой пробкой с пропущенной через нее стеклянной трубкой. Другой конец трубки закрывался резиновой пробкой, также с пропущенной через нее стеклянной трубкой, к которой присоединялись уловители продуктов сухой перегонки, а именно: 1) трубка Пелиго пустая, охлаждаемая снаружи водой (погружением в воду), 2) трубка Пелиго с N/10 щелочью, 3) трубка Пелиго с N/10 кислотой и 4) трубка Пелиго с 96° спиртом. В отдельных опытах некоторые из уловителей выключались. Через всю установку во время обугливания просасывался воздух при помощи водоструйного насоса (примененный вначале аспиратор оказался мало пригодным).

Во время обугливания трубка покрывалась изнутри черным плотным налетом, подобным тому, какой наблюдается на стенках тиглей при обугливании в них проб рыбы, а также скоплялись капли жидкости (именно по этой причине трубку для сжигания необходимо располагать слегка наклонно, чтобы жидкость не могла подтечь к раскаленной части трубки). В пустой трубке Пелиго (1) также скоплялась жидкость в разных количествах, так как по условиям лаборатории не удавалось ни поддерживать одинаковую температуру наружной воды, ни равномерную скорость просасывания воздуха вследствие колебания напора воды в водопроводе.

Содержимое тугоплавкой трубки, а также отдельных приемников собиралось и титровалось на содержание хлора (по Мору и потенциометрически), причем тугоплавкая трубка отдельно прокаливалась до сгорания черного налета.

Результаты анализов представлены в табл. 11—15.

Таблица 11

Определение содержания соли в кетовой икре методом водной вытяжки

Навеска икры г	Объем воды см ³	Отношение веса икры к объему воды	Найдено соли %
1,4994	350	1:300	5,49
0,8362	325	1:400	5,57
Эта же вытяжка выпарена и озолена с водой и селитрой			5,49

В табл. 12 обращает на себя внимание: 1) непостоянство полученных чисел, 2) уменьшение их для случая обугливания со слабым прокаливанием, что при сопоставлении с данными табл. 13 (озоление), где данные катастрофически снижаются, ясно показывает влияние скорости нагревания пробы, температуры нагревания и степени обугливания.

Таблица 12

Определение содержания соли в кетовой икре методом титрования с предварительным обугливанием пробы

Навеска икры г	Собрано промывной жидкости см ³	Найдено соли %	Навеска икры г	Собрано промывной жидкости см ³	Найдено соли %
0,8320	250	5,07	0,4812	500	5,02
0,8108	250	5,12	0,4973	500	5,00
0,4815	250	4,95	0,4927	500	4,81
0,4838	250	4,96	0,4989	500	4,75
0,5115	250	4,83			
0,4899	250	4,72			
Среднее 4,91			Среднее 4,90		

Таблица 13

Определение содержания соли в кетовой икре в результате различной термической обработки

Обугливание	Обугливание и слабое прокаливание		Обугливание и озоление	
	Навеска, г	% NaCl	Навеска, г	% NaCl
См. табл. 12	0,8600	4,82	0,8621	4,00
	0,8216	4,76	0,9130	3,93
	0,8181	4,69	0,9150	3,96
Среднее 4,90	Среднее 4,76		Среднее 3,96	

В табл. 14 обращает на себя внимание констатированный факт потери хлора в форме летучих соединений, не задерживаемых ни охлаждением (приблизительно 10°), ни щелочью, ни кислотой. Обнаружение больших количеств хлора в последней трубке Пелиго со спиртом позволяет с уверенностью предполагать, что хлор мог бы быть обнаружен и в следующих уловителях, если бы они были поставлены.

Таблица 14

Обугливание кетовой икры в трубке с учетом летучих продуктов

Навеска икры, г	Количество см ³ AgNO ₃ 0,02 N · 1,900, расходуемых					% NaCl, найденный в газах
	на содер- жимое в трубке	на 1-ю трубку Пелиго	на 2-ю трубку Пелиго	на 3-ю трубку Пелиго	на 4-ю труб- ку Пелиго	
1,6192	0,35	1,1	1,15	0,1	0,5	0,28
1,2985	2,9	1,35	—	—	1,0	0,56
1,2428	0,2	1,45	—	—	0,2	0,21
1,3694	0,3	0,7	3,0	—	0,9	0,50

Вопрос о полноте отмывания хлора от угля предполагалось решить путем промывания его раствором сернокислого натрия, после отмывания хлористого натрия водой до исчезновения реакции с азотнокислым серебром в промывных водах. Загрязненность имевшегося сернокислого натрия хлором не позволила использовать этот способ, ввиду чего собранный по возможности от опытов уголь был сожжен в трубке в кислородной атмосфере, продукты сгорания уловлены, собраны и испытаны на содержание хлора.

На титрование продуктов сгорания пошло $4,05 \text{ см}^3$ Ag NO_3 , 1 см^3 которого соответствовал $0,001129 \text{ г}$ хлористого натрия, так что всего осталось в угле не отмытым водой $0,0015 \text{ г}$, что составляет $0,183\%$ NaCl от веса икры (табл. 15).

Т а б л и ц а 15

Определение содержания хлористого натрия, не отмываемого водой от угля

Навеска икры для обугливания г	Вес собранного с фильтров угля г	% NaCl в отмытом угле
0,82		
0,81		
0,83		
Всего 2,46	0,1918	0,183
0,48		
0,49		
Всего 1,45	0,1392	0,129
		Среднее 0,156

Данные таблиц позволяют заключить, что при методе предварительного обугливания происходят заведомые потери хлора даже в том случае, когда само обугливание производится с исключительной осторожностью, что и является главной причиной расхождения метода обугливания с методом титрования водных вытяжек. Кроме того уголь также задерживает хлористый натрий, что и увеличивает это расхождение.

ЩЕЛОЧНОЕ ОЗОЛЕНИЕ

Хотя метод водных вытяжек оказался и вполне точным и достаточно быстрым, требующим в среднем около 45 мин. на извлечение соли, желательнее было еще больше ускорить определение солености. Для достижения этого были проведены опыты сжигания рыбы с селитрой в присутствии соды, поташа, едких щелочей и их сплавов.

Сжигание производилось в пробирках без предварительной подсушки следующим способом.

Из бюксы с тщательно заготовленной средней пробой отбиралась по разности навеска фарша (несколько дециграммов) и переносилась в сухую пробирку. В ту же пробирку вносилась определенная навеска селитры и соды, предварительно проверенная на содержание хлора. Пробирка с рыбой, селитрой и содой нагревалась непосредственно на пламени газовой горелки Теклу. Нагревание проводилось осторожно с постепенным увеличением пламени горелки.

С момента начала плавления селитры в массе замечались перебегающие искры и вспышки, почерневшая вначале масса органического вещества быстро белела и через 4—5 мин., считая с момента начала нагревания, становилась совершенно бесцветной.

Этот момент принимался за окончание сжигания. Пробирка с белой массой, еще горячая, опускалась в стакан емкостью на 200 см^3 , до половины наполненный дистиллированной водой. При этом пробирка растрескивалась и разваливалась, сжигаемая же масса попадала вместе с осколками стекла в воду. Нередко наблюдалось, что

верхняя половина пробирки, где по стенкам также имелся сплав, не трескалась. В этом случае, приподняв остаток пробирки над стаканом, нагревали этот остаток горизонтально направленным пламенем горелки и брызгали на него водой из промывалки. Потрескавшуюся теперь часть помещали в тот же стакан и путем покачивания достигали быстрого растворения всей массы сплава. Осколки стекла вынимать нет надобности. Раствор имел резко щелочную реакцию, что объясняется присутствием соды и тем, что селитра, отдавая кислород, дает окислы.

Для титрования хлора по Морю или потенциметрически требуется предварительно довести раствор до определенной C_n (концентрации ионов водорода). С этой целью к раствору прибавляются индикаторы: фенолфталеин и паранитрофенол и по каплям $N/100$ азотная кислота так, чтобы фенолфталеин обесцветился, но желтоватая окраска паранитрофенола отнюдь не исчезла (удобен также индикатор фенолрот).

При нагревании рыбы в присутствии соды и селитры в зависимости от быстроты нагревания выделялись в том или ином количестве неприятно пахнущие газообразные продукты. Из опасения потери хлора с этими продуктами желательно было избежать такого выделения. С этой целью были приготовлены легкоплавкие сплавы сухого калия с едким натрием (температура плавления 185°), и навеска рыбы нагревалась с этим сплавом и селитрой.

Горение навески рыбы начиналось выше 200° , почему оно целиком проходило в жидкой среде, без выделения летучих веществ. К сожалению, из двух щелочей едкое кали (Мерк „чистый“, а также Гозлаборснабжение „чистый для анализа“) содержало так много хлора, что от употребления сплава щелочей пришлось отказаться и заменить его менее легкоплавким сплавом едкого натра с калийной селитрой, взятыми в весовых отношениях 1:1, 2:1 и 3:1.

Сплавы готовились в серебряной или (лучше) в фарфоровой хорошо глазурированной чашке, из которой выливались маленькими порциями в другую большую фарфоровую чашку на ее края, благодаря чему сплав получал форму тонких ленточек. Каждая застывшая ленточка сплава вынималась из большой чашки и по остыванию истиралась в ступке в тонкий порошок, который хранился в банке с хорошо притертой пробкой. Содержание хлора в сплаве определялось обычным способом. Следует упомянуть об одном техническом затруднении при сжигании жирных объектов, а именно, об образовании пены при нагревании. Это затруднение легко преодолевается нагреванием верхней части пробирки, куда достигла пена.

Если есть основание предполагать, что исследуемое вещество осталось не сгоревшим на стенках, в середине или в верхней части пробирки, то поступают следующим образом. Пробирку переводят почти в горизонтальное положение и обливают стенки горячим жидким сплавом; подогревая соответствующие несгоревшие места, достигают полного сожжения.

Во время сжигания пробирку держат деревянным или металлическим держателем в несколько наклонном положении. Некоторые сорта стекла пробирок оказались непригодными для анализа описанным методом, так как сильно разрушались и давали в раствор вещества, искажающие результаты анализа (сода медленнее едких щелочей разрушает стекло).

Также непригодными оказались фарфоровые тигли, так как, выдерживая не больше трех-четырех сжиганий, очень удорожали производство анализов. Ввиду этого были поставлены опыты сжигания в серебряных и никелевых тиглях.

Ряд испытаний показал, что хорошее совпадение параллельных достигается лишь при условии сжигания в тиглях, закрытых крышкой. В этом случае приходится начинать нагревание особенно осторожно. Когда масса побелеет, тигель помещают в воду, сплав выщелачивают, тигель вынимают и тщательно обмывают. Титрование раствора проводят, как указано выше.

В табл. 16 приводятся данные параллельных титрований после сжигания одних и тех же объектов.

Таблица 16

Сожжение с селитрой в присутствии соды (пробирки первой партии)

Название специальных посолов	% NaCl, найденный методом сожжения с содой и селитрой		% NaCl, заведомо внесенный в фарш
Специальный посол фарша судака А . .	3,54	3,55	3,89
” ” ” ” В . .	8,19	8,20	8,20
” ” ” ” С . .	18,32	—	18,52
” ” ” ” D . .	17,70	—	17,64
” ” ” ” карпа 1 . . .	2,90	2,88	2,90
” ” ” ” ” 2 . . .	4,89	4,91	4,90
” ” ” ” ” 3 . . .	10,23	10,23	10,36

Таблица 17

Сожжение с селитрой в присутствии соды (пробирки второй партии)

Название объектов	NaCl %			
Вобла копченая	12,42	13,41	12,98	13,67
Сельдь в масле	2,24	2,27	2,35	2,55
Сельдь копченая (залом)	12,94	13,27	13,35	—

Сожжение в пробирках с селитрой в присутствии щелочей

Вобла копченая	12,34	12,31	—	—
” ” ” ”	13,87	13,18	—	—
Сельдь ” ”	13,51	12,09	—	—

Для испытания сходимости параллельных, но уже не для определения соли в начальном продукте был использован старый фарш сельди и воблы, хранившийся в банке с пробкой не вполне надежной. Сожжение было произведено в никелевом тигле без крышки и под крышкой. Данные представлены в табл. 18.

Таблица 18

Сожжение воблы в никелевых тиглях (титрование потенциометрически) (сплав: 1 часть селитры и 3 части едкого натрия)

В никелевом тигле без крышки			В никелевом тигле с крышкой		
Навеска г	NaCl %	Отклонение от среднего	Навеска г	NaCl %	Отклонение от среднего
0,3822	14,34	— 0,02	0,2126	14,49	— 0,09
0,2441	14,43	+ 0,07	0,2870	14,46	— 0,12
0,4074	14,69	+ 0,33	0,1912	14,62	+ 0,04
0,1882	14,00	— 0,36	0,1840	14,75	+ 0,07
Среднее . . . 14,36			Среднее . . . 14,58		

Из сопоставления данных табл. 18 можно видеть, что при сжигании под крышкой числа устойчивее и выше.

Интересно было выяснить, не уносятся ли какие-то хлорсодержащие продукты при сжигании в присутствии соды и в присутствии едких щелочей. С этой целью было поставлено сжигание в трубке с улавливанием летучих продуктов. Результаты даны в табл. 19.

Сжигание кетовой икры в трубке с селитрой

Таблица 19

Навеска г	Количество см ³ AgNO ₃ 0,02 N · 1,1900, пошедшее				% NaCl в золе (лодочке)	% NaCl в улов- ленных газах	Общий % NaCl
	на озоление навески и содержи- мое трубки	на 1-ю трубку Пелиго	на 2-ю трубку Пелиго	на 3-ю трубку Пелиго со спир- том			

В присутствии соды

0,4642	15,25	0,5	—	0,2	4,57	0,21	4,78
0,2676	9,97	0,3	—	0,4	5,19	0,27	5,46
0,2555	8,33	0,2	0,05	0,4	4,54	0,36	4,90
0,5268	17,99	0,1	—	0,55	4,75	0,17	4,92

В присутствии едкого натра (легкоплавкий сплав)

0,3580	13,6	0,5	—	0,6	5,29	0,43	5,72
--------	------	-----	---	-----	------	------	------

Полученные данные указывают, что потери хлора при сжигании с селитрой в присутствии соды и при употреблении сосудов низкой формы (лодочки), как и при обугливания, — значительные. При употреблении легкоплавких сплавов селитры и щелочи потери снижаются, но все же в низком сосуде обнаруживаются потери.

Выводы

1. Суммируя наблюдения, можно считать, что наиболее применимым в условиях контрольных лабораторий является описанный нами метод водных вытяжек как по точности определения соли и простоте метода, так и по быстроте.

2. Полнота извлечения соли водой зависит от времени воздействия воды на навеску. Для тощих объектов (треска) практически полное извлечение достигается в течение 25—30 мин.; для жирных, как сельдь или икра осетровых, 45—60 минут.

3. Более полный переход соли из навески в жидкую фазу происходит при увеличении относительного объема воды. При соотношении навески к воде 1:100 результаты извлечения соли практически не увеличиваются.

4. Наступление равновесия достигается тем скорее, чем выше температура: так, при температуре извлечения в 40° содержание соли в соленой сельди 14,28%, при 80°—14,37%, при 100°—14,35%, но ввиду наблюдающегося сравнительно большого испарения выгодно пользоваться температурой в 40°.

5. Перечисленные закономерности не зависят от характера объектов (рыбы или рыбных товаров).

6. При наших работах количество хлористого натрия, определяемого методом водных вытяжек, как правило, несколько выше, чем при определении методом обугливания.

7. Доказательством того, что метод водных вытяжек дает весьма близкие к действительности результаты содержания хлористого натрия в продукте, являются проведенные нами специальные посолы и потенциометрическое титрование.

8. Пониженные результаты, получаемые при методе обугливания по сравнению с методом водных вытяжек, объясняются: 1) потерей хлора с летучими продуктами даже в том случае, когда обугливание производится с исключительной осторожностью, и 2) удержанием хлористых соединений углем, даже при большом количестве горячих промывных вод.

9. Можно рекомендовать быстрый метод сжигания навески с селитрой и щелочами. Расхождение, получаемое при этом методе, колеблется в пределах от $-0,25\%$ до $+0,25\%$.

10. Лучшие результаты дает применение легкоплавких смесей: на 1 часть сплава ($\text{NaOH} + \text{KOH}$) 2 части селитры.

11. Сжигание с селитрой дает удовлетворительные результаты при употреблении глубоких сосудов, как пробирки, или высоких тиглей с крышками, по возможности не подвергающихся разрушению.

12. Можно предполагать, что метод дал бы лучшие результаты при применении герметической укупорки (подобие трубки Маннессмана). Нами этот способ сжигания не проверялся.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

В результате произведенного исследования предлагается следующая инструкция для определения солености.

I. ОСНОВАНИЯ МЕТОДА

1. Выяснено, что при обработке фарша водой соль распределяется между жидкой и твердой фазами.

2. При достаточном объеме воды соль остается в твердой фазе в количестве, лежащем за пределами практического значения.

3. Выяснено, что $\text{N}/50$ раствор азотнокислого серебра при титровании хлора не действует на белковые вещества, переходящие в раствор, сколько-нибудь заметным образом.

II. МЕТОД РАБОТЫ

А. Титрованные растворы

1. Стандартный раствор хлористого калия готовится растворением 1,2754 г хлористого калия в 1 л дистиллированной воды.

Примечание. Продажный хлористый калий марки „чистый для анализа“ должен быть перекристаллизован один раз из воды. 56,6 г растворяют при 100° в 100 г воды. При охлаждении отфильтрованного кипящего раствора получают 23 г хлористого калия.

При употреблении технического хлористого калия требуется трехкратная кристаллизация. В этом случае из 300 г исходного продукта получают 20 г очищенного хлористого калия. Высушенный на воздухе перекристаллизованный хлористый калий, помещенный в тигель или чашку, должен быть прокален в муфеле или на горелке до прекращения характерного потрескивания.

2. Титр приготовленного раствора соответствует 0,001 г хлористого натрия в 1 см³.

3. Пользуясь стандартным раствором хлористого калия, готовят раствор азотнокислого серебра концентрации 0,02N · 0,85528; 1 см³ этого раствора соответствует 0,001 г хлористого натрия.

Б. Подготовка объекта исследования

Обычными приемами отбирают среднюю пробу и измельчают в мясорубке, а затем растирают в ступке.

В. Обработка пробы водой

1. Величина навески исследуемого объекта. В зависимости от предполагаемого содержания соли берется различная навеска. Удобным оказалось пользоваться навеской для икры около 2,5 г, сельди 1 г, клиффиска 1 г.

Пробу берут из бюксы, взвешенной с объектом. Вес взятой пробы устанавливается по разности.

2. Температура обработки. Наиболее удобной во многих отношениях оказалась температура 40°.

3. Обработка проб водой. В объемистой бане нагревают водопроводную воду до 40°, заранее погрузив в нее колбу с нужным количеством дистиллированной воды. Колбы с взятыми навесками проб заливают согретой до 40° дистиллированной водой и также помешают в бак.

4. Количество дистиллированной воды для обработки проб. В зависимости от содержания соли в объекте количество воды может изменяться от 300 до 500 см³ на указанные выше навески.

5. Продолжительность обработки зависит от температуры и от содержания жира в объекте. При 40° для достижения равновесия достаточно: для трески 20—25 мин., для сельди и для икры — 45 минут. Необходимо каждые 5 мин. производить взбалтывание в течение 1 минуты.

6. Фильтрование вытяжки производится через складчатый фильтр, причем первые порции фильтрата отбрасываются (около 20—30 см³). Во время фильтрования для устранения испарения воронки с фильтром закрываются часовым стеклом выпуклостью вниз.

7. Титрование производится по методу Мора, т. е. с индикатором хромовокислым калием, при комнатной температуре 15—20°, в усредненном растворе (рН от 6,5 до 7,5); последнее особенно важно, когда есть основание предполагать присутствие в растворе амонийных соединений. Усреднение производится или N/100 раствором бикарбоната натрия, или N/100 раствором уксусной кислоты, не содержащих хлора. Нельзя усреднять весь фильтрат сразу, но лишь порции, отобранные пипеткой для титрования. Контроль достаточного усреднения осуществляется индикаторами; фенолфталеин не должен краснеть; р-нитрофенол должен показывать слабожелтую окраску. Титрование считается оконченным, когда появившаяся красная окраска хромовокислого серебра не исчезает в течение полминуты (не больше).

8. Вычисление результатов титрования производится по формуле:

$$p = \frac{0,09944 \cdot a \cdot v_1}{n \cdot v_2} \% \text{ NaCl},$$

где: p — процент соли в исследуемом объекте,

n — вес пробы (в г),

v_1 — объем воды (в см³),

v_2 — емкость (в см³) пипетки, которой отбирается фильтрат для титрования,

a — число см³ раствора азотнокислого серебра, 0,02N · 0,85528, расходуемых на v_2 см³ вытяжки.

В коэффициент 0,09944 включается поправка на охлаждение раствора с 40 до 20°.

Примечание. При работе в условиях комнатной температуры 15—20° пункт В-3 инструкции отпадает.

Время обработки, указанное в пункте В-5, удлиняется для трески и одинаковых по жирности объектов до 25—30 мин., а для сельди и тому подобных объектов до 60 минут.

Вычисление в этом случае ведется по формуле:

$$p = \frac{0,1 \cdot a \cdot v_1}{n \cdot v_2} \% \text{ NaCl}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Растворимость хлористого серебра (AgCl) при разных температурах

Растворимость	Температура	Растворимость	Температура
$5,6 \cdot 10^{-5}$	1,55°	$1,80 \cdot 10^{-4}$	25,00°
$6,6 \cdot 10^{-5}$	4,68°	$2,03 \cdot 10^{-4}$	25,00°
$8,9 \cdot 10^{-5}$	9,97°	$1,94 \cdot 10^{-4}$	25,86°
$1,31 \cdot 10^{-4}$	17,51°	$2,74 \cdot 10^{-4}$	34,12°
$1,53 \cdot 10^{-4}$	19,95°	$2,18 \cdot 10^{-3}$	100,00°
$1,54 \cdot 10^{-4}$	21,00°	$2,17 \cdot 10^{-3}$	100,00°

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Колчев, *Химические исследования рыбы и рыбных продуктов*, Снабтехиздат, М.—Л. 1933.
2. И. Першин и Г. Черноног, *Упрощенный способ определения NaCl в солевой рыбе*, Труды ВНИИРП, т. II, Снабтехиздат, М.—Л. 1933.
3. Н. П. Осипов и Л. А. Подсевалова, *Методика некоторых химических определений, применяемых при массовых анализах рыбных продуктов*, Труды ВНИИРП, т. II, Снабтехиздат, М.—Л. 1933.
4. E. H. Galloway, *Biochem. Journ.* 23, 648, 53, 1929.
5. W. Wilson und E. G. Bull, *Journ. Biochem. Chemistry L.* XXIX, 1928.
6. Max Birner, *Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin*, № 61, 700—706, 1928.
7. Whitshorn, *Journ. Biol. Chem.* XIV, 449, 1920—1921.
8. Parr S. W., *Am. Chem. Soc.* XXX, 764, 1903.
9. Wanslyk D. D., *Journ. Biol. Chem.* VIII, 528, 1923—1924.
10. Stalte K., *Biochem. Z.* XXXV, 104, 1911.
11. Osterberg A. C., Schmidt C. V., *Z. Lab.* XIII, 172, 1927.

SUMMARY

We have made a comparative verification of a series of methods for determining the contents of sodium chloride in fish as follows: 1) charring, 2) drawing out sodium chloride by means of water followed by titration (Mohr's method), 3) potentiometrical and 4) alkali ashing.

While working out the water-extracting method we paid attention to the completeness of extraction of the sodium chloride dependent on temperature, volume of water and time required for extraction.

It has been demonstrated that the water-extracting method is fairly exact, simple and more rapid than the charring method and very exact if the water-extractions are subsequently potentiometrically titrated.

Besides the water-extracting method the alkali-ashing method was checked by making use of easily melting mixtures of alkali and saltpeter. This method proved to be rather rapid but less exact than the previous.
