

зы меньше на 7,55%, чем в интрантной патоке, между тем как проценты декстрина и золы почти сходятся.

Золы из патоки главным образом состоит из сернокислого кальция (гипса). Это тело находится в патоке потому, что, как ранее было указано, патоку приготавливают нагреванием крахмала с серной кислотой, для удаления которой по окончании нагревания добавляют мелу или углекислого кальция, причем образуется сернокислый кальций, в воде плохо растворяющийся, поэтому он осаждается на дно сосуда, в патоке же остаются незначительные следы гипса.

Если мед содержит более или менее значительное количество патоки, то он не будет садиться, т.е. кристаллизоваться. Примесь такой патоки можно узнать по следующим признакам:

1. К водному раствору меда ¹⁾ (1:2), предварительно профильтровав его, прибавляют 10%-ный раствор хлористого бария; если при этом появится белый осадок или же белая муť, то можно подозревать примесь патоки, ибо белый осадок указывает на присутствие солей серной кислоты (сернокислого кальция), которые находятся в патоке, но отсутствуют в чистом меде. Присутствие сернокислого кальция можно открыть также, прилив к раствору меда щавелевокислого аммония; появление белого осадка или муť укажет также на присутствие в меде сернокислого кальция. Этот способ, требующий таких солей, как хлористый барий (BaCl_2) и щавелевокислый аммоний $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$, является для большинства пчеловодов недоступным, поэтому указываем другой, более простой и доступный.

¹⁾ Обращаем внимание на то, что раствор меда необходимо делать не с простой водой, а с дистиллированной или перегнанной.

2. Если к раствору меда, в котором находится патока (1 ч. меда на 2—3 ч. воды), прибавить тройной или четверной объем крепкого (96%) спирта и взболтать, то образуется молочно-белая жидкость, из коей при оставлении в покое осаждаются декстрины в виде полужидкой прозрачной и липкой массы. Поэтому для открытия подмеси патоки к меду советуют поступать таким образом: в пробирку вливают сначала 2—3 см³ профильтрованного 25%-ного раствора меда, а затем осторожно, по стенке пробирки — около 10 см³ крепкого спирта. Если в меде нет патоки, то раствор остается прозрачным и в месте соприкосновения слоев образуется едва заметная муť, исчезающая при взбалтывании. В противном случае, если присутствует патока, получается в месте соприкосновения слоев и при взбалтывании молочно-цветная муť.

Примесь патоки «седучки» может быть открыта с помощью раствора хлористого бария, ибо в ней также находится сернокислый кальций, но от спирта муť не получается, ибо декстринов в ней не много. Кроме того, нам удалось подметить следующий признак, отличающий раствор такой патоки «седучки» от раствора чистого меда: если прилить крепкого нашатырного спирта (аммиака) к прозрачному раствору меда, то никакого осадка и никакой муť не получается, в растворе же патоки «седучки» появляется бурое окрашивание, при стоянии же раствора выделяется бурый осадок.

Сахарная патока получается как побочный продукт при добывании свекловичного (тростникового) сахара, а также при кристаллизации рафинада из растворов сахарного песка. Она представляет более или менее темно-бурый густой сироп и содержит в среднем: воды 19,50%, тростникового сахара 51,70%, прочих безазотистых, экстрактивных тел (рафинозы, инвертиро-

ванного сахара) 8,70%, азотистых веществ 10,25, зола 10,00%.

Для открытия подмеси сахарной патоки к меду могут служить следующие реакции:

1. Если к водному раствору меда прибавить раствор (5—10%-ный) азотнокислого серебра (или лизиса), то получится белый осадок хлористого серебра, если к исследуемому меду подмешана сахарная патока. Если мед чист, то осадка не получится.

2. К 5 см³ 20%-ного раствора меда прибавляют 2,5 г свиного уксуса и 22,5 см³ метилового (древесного) спирта. Образование при этом обильного желтого-белого осадка заставляет подозревать присутствие сахарной патоки.

При составлении этого очерка мы пользовались, кроме статей, рассеянных в различных специальных и пчеловодных журналах, главным образом следующими трудами:

1. В. Л. Вилларет. О химическом составе пчелиного меда и способах распознавания фальсификации его. Диссертация на степень магистра фармации. Москва, 1891.

Краткое изложение результатов труда В. Л. Вилларета находится в статье Ив. Каблукова „Химический состав русских сортов меда“, помещенной в „Русском пчеловодном листке“ 1892 г., стр. 74 и 109. См. также доклад, прочитанный на 4 съезде пчеловодов Ив. Каблуковым. „О составе русских сортов меда и его фальсификации“. „Вестник русского общества пчеловодства“, 1902 г., стр. 221—239.

2. Э. Я. Зарин. Современное состояние методики исследования пчелиного меда. Труды сельскохозяйствен-

ной бактериологической лаборатории, т. II, № 2, С.-Петербург, 1910.

3. Его же. Материалы к вопросу о составе меда в различных районах России. Там же, т. III, № 10. С.-Петербург, 1911.

4. Его же. Мед и методы его исследования. Руководство для химиков, фармацевтов, медиков, пчеловодов и др. Там же, том IV, № 1, С.-Петербург, 1912.

5. Его же. К вопросу об инвертировании кислотами сахара для подкормки пчел. 1912.

6. Его же. Походный набор для открытия фальсификации меда. Там же, том V, 1912.

7. Его же. К вопросу о составе и значении эвкалиптового меда. Там же, том V, № 20, Петроград, 1914.

8. Его же. Материалы к вопросу об образовании и созревании меда. Там же, том VI, № 7, Петроград, 1917.

9. В. Фоминых. Нектароносность растений в зависимости от климатических и иных условий. Министерство земледелия. Отдел животноводства. Петроград, 1917.

10. Проф. В. Н. Андреев. Пыльца растений, собираемая пчелами. Харьковская областная опытная станция пчеловодства. Харьков, 1926.

11. Dr. Oskar Haenle. Die Chemie des Honigs. Strassburg, 1896.

12. C. A. Browne. Chemical analysis and composition of American honeys, including a microscopical study of honey pollen by W. I. Joung. U. S. Department of Agriculture. Bureau of Chemistry, Bulletin № 110. Washington, 1908. См. также Ztschr. d. Vereins d. Deutschen Zucker-Industrie 1908. 632-ste Lieferung.

13. A. Hugh Bryan. Chemical analysis and composition of imported honey from Cuba, Mexico and Haiti. Ibidem. Bulletin № 154. Washington, 1912.

Мед, пчел и пчеловодство.

14. Carl Fehlmann, Apotheker aus Aarau. Beiträge zur mikroskopischen Untersuchung des Honigs mit spezieller Berücksichtigung des Schweizerhonigs und der in die Schweiz eingeführten fremden Honige. Promotionsarbeit. Bern, 1911.

При ссылках на статьи, помещенные в русских пчеловодных журналах, мы употребляли следующие сокращения: "Пчеловодное Дело"—Пч. Д.; "Пчела и Пасека"—Пч. и П.; "Пчеловод-Практик"—Пч.-Пр.; "Опытная Пасека"—Оп. П.

II. ПЧЕЛИНЫЙ ВОСК, ЕГО ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Происхождение воска.

Как известно, пчелы вырабатывают в своем теле воск, выделяя его в виде тонких чешуек между члениками их брюшка. Эти чешуйки воска были описаны в 1645 г. одним ганноверским пастором Горибостелем, в письме же Вильгельми от 22 августа 1768 г., адресованном Карлу Бонне, указывается, что один немецкий крестьянин, имени которого он не приводит, член пчеловодного общества, указал на восковые чешуйки у пчел. Далее, в 1792 г. Джон Хендер дал описание брюшных колец пчелы и указал на железки, выделяющие воск в виде чешуек; в 1793 г. Ф. Губер произвел ряд опытов, подтвердивших это открытие.

Ранее даже такие ученые, как Сваммердам, (1637—1680), Маралди, Реомюр (1683—1758) и др. думали, что пчелы собирают воск готовым с растений и только перемешивают со слюной, чтобы придать ему большую пластичность для постройки сотов.

Еще в 1778 г. известный французский химик М. Макер в своем "Химическом словаре" писал: "Воск — маслянистое твердое вещество, которое пчелы собирают с растений. Долго воск считали смолою, так как некоторые свойства последней делают ее похожей на воск".

Не останавливаясь на описании желез, выделяющих воск, укажем, что воск откладывается в виде тонких пластинок между члениками брюшка. Восковые пластинки прозрачны, очень хрупки, бледно-желтого цвета. Когда пчелы сильной семьей заняты постройкой сотов, на полу улья можно видеть множество подобных чешуек.

По своему составу воск представляет сложную смесь очень многих тел, содержащих углерод (С), водород (Н) и кислород (О), т. е. те же элементы, что и жиры, вырабатываемые в теле животных и растений.

Жиры, масла (растительного и животного происхождения), с одной стороны, и разного рода воски, — с другой, хотя и содержат одни и те же элементы, но как по свойствам тел, входящих в них, так и по своему физиологическому значению резко различаются.

В состав жиров и растительных масел входят тела, носящие название глицеридов, так как в них содержится глицерин, а также такие кислоты, как —стеариновая, масляная, олеиновая и т. п.; в восках же (за исключением японского, который неправильно называется воском, хотя он представляет собою масло) глицеридов не содержится, и они представляют смесь таких тел, которые химически называют кислотами, эфирами и углеводородами.

По своему физиологическому значению жиры и масла являются питательными материалами или для того же организма, в котором они образуются, или же для других: известно, что слои жира, отложившиеся между тканями тела при избыточном питании, исчезают при голодании, ибо потребляются организмом. Это происходит как в животных организмах (например, жирный медведь, на зиму залегший в берлогу, выходит из нее весной исхудалым), так и в растительных: масла, содержащиеся в семенах, потребляются при прорастании последних.

О том, что жирами и маслами питаются человек и другие животные, говорить нет надобности, это всем известно.

Что же касается восков, то они выделяются наружу из того организма (животного или растительного), в котором образовались, и обратно в него поступить не могут и, можно сказать, теряются для него бесследно: в пищу они не годятся ни для того организма, в котором образовались, ни для других.

Ввиду вышесказанного образование восков, в частности пчелиного, нельзя сравнивать с образованием жира у выших животных, как это думали и думают многие.

Выделение воска пчелами, по нашему мнению, следует сравнивать с выделением сальных желез на теле человека и других животных. Это подтверждается, во первых, — тем, что то, что выделяется сальными железами у человека, по нашим наблюдениям, по своему виду и консистенции напоминает воск, во вторых — тем, что одни и те же вещества, а именно пальмитиновая и цериновая кислоты, и цериловый алкоголь входят в состав как пчелиного воска, так и ланолина, добываемого из овечьего жира, получаемого при промывке шерсти¹⁾.

Так как предполагали, что условия образования воска у пчел те же самые, что и условия образования жира

¹⁾ Жиропот овечьей шерсти представляет собой выделение кожных желез, открывающихся своими протоками в волосяную луковицу. Выделение этих желез сильно покрывает шерсть овец. Жировое вещество извлекается из шерсти или промыванием содовым раствором, или обработкой растворителями.

Неочищенный жиропот представляет собой вязкую буро-желтую массу с неприятным запахом; очищенный же, обращающийся в торговле под названием ланолина, имеет светло-желтый цвет и слабый специфический запах.

собирать как воск, так и прополис и перетаскивать их в виде комочков на задних ножках в свои ульи, подобно тому как это делают с цветочной пылью.

„Предварительно они отдирают своими челюстями от больших масс воска или прополиса небольшие кусочки и затем делают из них рыхлые комочки, которые помещаются ими в корзиночки задних ног.

„Наблюдать такой перенос пчелами воска или прополиса чрезвычайно занимательно, и я, бывало, по целым часам любовался этой работой пчел.

„Замечательно, что в то время, когда одни семьи пчел бывают заняты этой работой, другие в это время остаются совершенно к ней безразличными. Совершенно иное бывает, если пчелы найдут мед. Там все семьи на пасеке возбуждаются и на перерыв друг перед другом стараются завладеть найденной добычей.

„Подобно прополису кубанские пчелы нередко собирают и приносят в ульи на своих задних ножках смолистые вещества, иногда выделенные шапкой подсолнечника, которого на Кубани в некоторые годы высевают очень большое количество. Эти факты своевременно уже были мною описаны на страницах „Пчеловодное Дело“. (В. Пичель. Пч. Д., 1926., № 7, стр. 305.)

К этому добавим, что пчеловоды Ковалев И. и Щербаков В. указывают, что, по их наблюдениям, осенью пчелы отгрызали воск и прополис, найденные ими вне улья, и в корзиночке (на лапках), как пыльцу, уносили в улей. (Пч. Д., 1924 г., № 5, стр. 146.)

Как известно, воск, вынутый из улья, не весь одинаков; одни из вынутых вошин совершенно белые, другие слегка пожелтевшие, третьи темные и, наконец, четвертые — совершенно черные. Первые только что отгнанные пчелами, в них не было ни меда, ни янтаря, и они не успели еще принять желтоватый оттенок, который

у млекопитающих, то из опытов, поставленных с целью выяснить вопрос, чем нужно откармливать животных (например свиней), чтобы мясо их становилось более жирным, выводили заключение о том, что пчелам нужно давать побольше меду; указывали даже на такую большую цифру, как 17—25 ф. меда (Кован), требующихся для того, чтобы пчелы могли выработать в своем теле 1 ф. воску. Но, как указали еще Берлепш и другие, пчелы для выделения воска не могут обходиться без перги или цветия. Такой взгляд подтверждается выказанным выше нашим мнением об аналогии между выделением салыных желез у высших животных и воска у пчел.

На вопрос о том, сколько меду должна съесть пчела, чтобы получить 1 ф. (410 г) воску в настоящее время (декабрь 1926 г.), точного определенного ответа не имеется. Мнения различных пчеловодов относительно этого сильно расходятся: по Татлину, для этого требуется 20 ф., по Любенецкому — 3 ф., по А. И. Куку и И. Г. Ларраби (американские пчеловоды) — 11 ф., по Берлепшу — 10 ф., по Бутлерову — 8 ф., по Я. С. Лайансу — 6,3 ф., по А. С. Буткевичу — 6 ф., по Красницкому — 3 ф. и т. д.

Считаем не лишним отметить тот факт, что пчелы, не довольствуясь своим воском, выделяемым нелетными пчелами, собирают воск, который они находят вне улья. В пчеловодной литературе встречаются указания на подобного рода факты. Приведем следующие:

„Пчелы из некоторых ульев почему-то не могут равнодушно видеть воска или прополиса, находящихся по тем или другим причинам на пасеке не убранными. Они сейчас же, как только заметят эти предметы, если только в это время их не отвлекают работы в поле и стоит теплая, благоприятная для вылетов погода, начинают

отличает вторые вошины, в которых тоже не было ни меду, ни яичек, но которые пожелтели от действия испарений, находящихся в улье. Третьи вошины почернели оттого, что в них вывелись молодые пчелы, и потому в них находятся испражнения личинок, коконы и их обложки. Чем большее число раз выводятся пчелы в одной и той же вошине, тем последняя с каждым разом становится все темнее и темнее и, наконец, делается совершенно черной.

Наряду с изменением цвета меняются и физические свойства воска (температура плавления и удельный вес), по мере того как воск хранится в улье, как показывают следующие цифры (Дитерих):

Возраст	Окраска вошины	Вид вылазленного воска	Температура плавления по Ц.	Удельный вес
Саская постройка без дна	Почти белый	Желтоватый белый	65°—66°	0,9680
Однолетняя, с небольшим засевом	Светло-бурая, до бурой	Желтый	64,0°—64,5°	0,9642
2-летняя вошина	Темно-бурая	Темно-желтый	63,5°	0,9635
5-летняя	Черная	Черный	63,0°—63,2°	0,9599

Все вынутые вошины следует переталпливать по возможности незамедлительно, чтобы в них не успевала заводиться восковая моль.

Не останавливаясь на описании воскотопок и воскопрессов (их описание желающие могут найти у Т. В.

Кована—„Пчелиный воск“, стр. 61—73; Егоров—„Руководитель английского пчеловода“, стр. 91; А. Буткевича—„Самоучитель пчеловодства“, изд. 3-е, 1914 г., стр. 154 и сл.; А. Потехина—„Учебник пчеловодства“, С.-Пб. 1893, стр. 85; Кораблева—„Практическое пчеловодство“, 1926 г., а также в книге С. К. Краснопорова), укажем здесь следующий простой и доступный каждому пчеловоду прием получения чистого воска из старой вошины, воскового сора и т. п., предложенный В. Васильевой.

„Так же, как советует А. Н. Ярцев в статье „Коните воск“, я собираю в рабочий ящик или в карман все кусочки воска и восковой сор и весь его переталпливаю следующим образом.

„Берется большой глиняный горшок, на дне которого буравчиком просверливается 6—8 дырочек. На дно этого горшка кладется немного резаной соломы, чтобы грязь и сор оставались на ней. Весь горшок плотно набивается вошиной. Горшок этот ставится на чугунок лучше с отбитым краем, чтобы, не снимая горшка, видеть, не наполнился ли он воском и не пора ли слить воск; кроме того, за отбитый край чугунок удобно брать, чтобы ставить и вынимать из печи все это сооружение. Чугунок и на нем горшок с вошиной ставится в очень жаркую русскую печь. Воск, переталпливаясь, стекает в чугунок и по наполнении сливается в тарелку или чашку. Как только воск остывает, то отходит от краев тарелки и вынимается в виде плитки. При переталпливании вошина сортируется. Старая и темная не топится вместе со светлой, так как светлая топится скорее, а темная—дольше. Воск получается очень чистый и светлый, и ни разу за много лет не был у меня забракован при обмене на искусственную вошину“ (Пч. Пр., 1926 г., № 8, стр. 128).

Беление воска.

Воск, получаемый прямо вытапливанием сотов, бывает всегда более или менее окрашен в желтый цвет. Для целей же промышленности во многих случаях требуются воск белый, и поэтому его белят. Способов беления существует довольно много. Наиболее распространён способ беления воска действием воздуха и лучей солнца. С этой целью воск расплавляют в воде, к которой прибавляют квасцов, и затем вылитый в тонкие пластинки или стружки воск выставляют до обесцвечивания на солнце. При этом воск белится только с поверхности, внутренние же слои его остаются не выбеленными, поэтому воск приходится переплавлять несколько раз и опять переливать в стружки. Процесс беления продолжается от 10 до 60 дней, смотря по времени года и по сорту воска. Некоторые сорта воска не могут быть выбелены этим способом. Для того чтобы беление происходило быстро, нужно совместное действие света и света. Опыты показывают, что действие чистого кислорода: если подвергать воск действию чистого кислорода и озона¹⁾, но только в темноте, воск при этом не белится. При действии же лучей солнца в присутствии озона действие заканчивалось в течение нескольких часов.

Опыты, произведенные нами, показывают, что в других газах, например в водороде, азоте, угольной кислоте, беление хотя и происходит, но не так совершенно, как в воздухе.

Французские ученые А. и П. Бюизинь наблюдали интересный факт, требующий, однако, проверки, а именно:

¹⁾ Озоном называется видоизменение кислорода, обладающее еще более белящими свойствами, чем кислород.

достаточно только одних лучей солнца для того, чтобы выбелить воск. Пластинки воска, помещенные в разном пространстве или в атмосферу углекислоты или азота и выставленные под действие солнечных лучей, по прошествии 5 месяцев сделались почти совершенно белыми.

При белении воска на солнце теряется от 1% до 2% взятого количества. Эти числа выражают потерю, происходящую от тех химических процессов, которые сопровождают беление воска. На практике же теряется несравненно более — от 2% до 10%.

Для ускорения процесса беления и для того, чтобы воск не потерял своей гибкости, к нему прибавляют от 1% до 5% говяжьего сала. Для беления воска хорошо также прибавлять скипидар. Прибавление 5% скипидара много ускоряет процесс беления, заканчивающийся при этом в 10 дней.

Что касается изменения в составе воска, выбеленного таким путем, то прибавление скипидара не влияет заметным образом на величину чисел кислотности, эфирности и др. (см. ниже).

Способ беления воска действием солнечных лучей, хотя очень прост, имеет, однако, много практических неудобств, и поэтому были предложены другие способы беления.

С этой целью употребляют смесь двуххромового калия (или хромпика $K_2Cr_2O_7$) и серной кислоты. Была предложена для этой же цели также перекись водорода. Для беления перекисью водорода воск, вылитый в стружку, помещают в 5—10-процентный раствор перекиси водорода, насыщенный содой. Беление заканчивается при температуре в 50° в несколько дней. Беление совершается быстрее, если к раствору перекиси водорода прибавить буры. Свойства воска, выбеленного перекисью

водорода, подходят к свойствам воска, отбеленного действием солнечных лучей.

Для беления воска действием двухромовокислого калия и серной кислоты воск кладут в серную кислоту (разведенную двумя объемами воды), нагревают последнюю до кипения и затем при взбалтывании прибавляют небольшие порции двухромовокислого калия. Количество всего двухромовокислого калия должно быть около 5% относительно воска. Жидкость оставляют кипеть в продолжение нескольких часов, затем по охлаждению снимают застывший кружок воска и промывают его сперва очень слабой серной кислотой, а затем чистой водой. Воск при этом делается совершенно белым. Двухромовокислый калий может быть заменен марганцовокислым калием (KMnO_4).

Приведем кратко описание опытов беления воска, произведенных в химической лаборатории Тимирязевской сельскохозяйственной академии преподавателем П. И. Процеровым, который любезно разрешил их опубликовать.

Воск был получен из москворецкого свечного завода, под названием — „чистый пчелиный воск“.

Кроме того, был взят заводом чистый воск с пасеки д-ра Асеева (Ряз. губ.).

Эти два сорта воска делились на несколько порций по 100 г каждая и отбеливались:

- 1) в том виде, в каком воск был доставлен;
- 2) после тщательного трехкратного промывания водой, к которой было прибавлено немного кислоты;
- 3) после тщательного промывания и фильтрования;
- 4) после промывания, фильтрования и прибавления 5% русского скипидара.

Каждая порция отбеливалась с помощью перекиси водорода, марганцовокислого калия и двухромовокислого калия.

Во всех случаях четвертая порция отбеливалась скорее и лучше, чем третья, третья — скорее и лучше, чем вторая, и т. д.

Отбелка перекисью водорода производилась так. Воск, растопленный при $70-75^\circ\text{C}$, пропускался через сито в воду, приводимую в движение помешиванием. Размельченный таким образом, он погружался в 3-процентный раствор перекиси водорода, к которому было прибавлено некоторое количество буры. В таком виде он оставался в течение двух суток.

После этого жидкость с воском нагревалась в течение 8 час. в один день и 8 час. — в другой до температуры в 50°C и по охлаждении отделилась. Воск промывался холодной водой и снова погружался в 3-процентный раствор перекиси водорода, который нагревался сначала в течение 2 часов до 50°C , а потом и выше, почти до кипения воды. Этим отбелка заканчивалась.

Воск получился довольно хорошо по цвету качества (анализ его см. ниже).

При отбелке с помощью марганцовокислого калия или двухромовокислого калия поступали следующим образом.

Крепкая серная кислота (или купоросное масло) разбавлялась водой¹⁾ так, чтобы на один объем (например на 1 стакан) серной кислоты приходилось 2 объема (2 стакана) воды, затем разбавленная таким образом серная кислота нагревалась до $60-65^\circ\text{C}$, в раствор клались куски воска, и температура постепенно повышалась до 80° . Раствор вышеназванных солей вливался порциями при постоянном помешивании.

¹⁾ При этом нужно иметь в виду, что при разбавлении всегда нужно лить серную кислоту в воду, а не наоборот, ибо в последнем случае может произойти разбрызгивание серной кислоты, которая попадет в лицо, на платье и т. п.

Названные вещества брались в количестве 2% от взятого воска. Процесс продолжался в течение 2 часов.

По охлаждению воск застывал сверху в виде слоя. Последний вновь нагревался с слабой (не более 5%-ной) серной кислотой, при постоянном взбалтывании до 70° Ц. Затем эта операция повторяется еще раз. Полученный после этого воск был достаточно белаго цвета.

Состав воска и его физические свойства.

Чистый воск легче воды, но тяжелее спирта. Удельный вес его ¹⁾ около 0,966.

Для желтого воска удельный вес колеблется между 0,956 и 0,969, а для белого — от 0,964 до 0,969 при 15° Ц (И. А. Антушевич — для русских сортов воска).

При пчелином воске из других стран и у белого воска встречаются незначительные отступления от этих пределов при отсутствии всякой подмеси. Так, например, воск из Бразилии может иметь удельный вес 0,980, и удельный вес воска из молодых пчелиных ульев спускается до 0,945.

При прибавлении к воску различных примесей (сала, церезина и др.) его удельный вес изменяется (об этом см. далее).

Воск плавится, смотря по его происхождению, при различных температурах: одни сорта воска плавятся при 60° Ц (или 48° Р), другие выше — и так до 65° Ц (или 52° Р). Об изменениях, которые происходят от прибавления к воску разных примесей, см. ниже.

¹⁾ Удельным весом жидких и твердых тел называется число, показывающее, во сколько раз данное тело весит больше воды, взятый в том же объеме. Для тел более тяжелых, чем вода, удельный вес больше единицы, для тел же более легких он выражается дробью, меньшей, чем единица.

При нагревании расплавленного воска выше 150° из него начинают выделяться пары, и происходит как бы перегонка воска, подобно тому как это наблюдается для воды, спирта и т. п. жидкостей; на самом деле происходит явление более сложное: составные части воска, с одной стороны, распадаются на более простые тела, с другой — переходят в более сложные тела.

Продуктами перегона являются:

1) Газы: угольная кислота и горючие углеводороды, этилен, пропилен, бутилен и др.

2) Жидкие тела: кислота уксусная и пропионовая, и целый ряд углеводородов.

3) Твердые тела: кислоты, из коих была выделена пальмитиновая кислота, и ряд углеводородов ¹⁾.

При перегонке не получается ни акролеина — вещества с едким запахом, — ни себациновой кислоты, которые образуются при перегонке жиров.

При перегонке воска с известью получают так называемое восковое масло. Оно представляет буро-желтое масло (удельный вес 0,790—0,792 при 20°), выделяющее иногда кристаллы. При перегонке с водяным паром половина масла переходит с парами воды. Выход воскового масла из воска в одном опыте был 68%.

В состав воскового масла входят главным образом углеводороды предельные и непредельные: в жидкой части воскового масла находятся углеводороды с 16—27 атомами углерода, в твердой — главным образом предельный углеводород монокозан (C₂₇H₅₆). Восковое масло употребляется в народной медицине.

Воск состоит из следующих элементов: углерода — С (ок. 80%), водорода — Н (ок. 13%) и кислорода — О

¹⁾ Желающим более подробно ознакомиться с продуктами сухой перегонки воска укажем ст. И. А. Каблукова в Журнале прикладной химии, т. I.

(ок. 7%). Колебания около указанных цифр происходят в зависимости от происхождения воска.

При сгорании воска выделяется очень много тепла, причем получают те же тела, что и при дыхании животных, т. е. углекислый ангидрид (CO_2) и вода (H_2O). В следующей таблице приведены числа, показывающие, сколько больших калорий¹⁾ выделяется при сгорании 1 кг различных тел:

Пчелиный воск	10 150	больш.	кал.
Свиное сало	9 380	"	"
Баранье сало	9 400	"	"
Березовые дрова	4 207	"	"
Еловые дрова	4 485	"	"

Чтобы дать более ясное представление о количестве тепла, выделяемого воском при сгорании, укажем, что тепла, получаемого при сгорании 1 ф. воска, достаточно, чтобы довести от комнатной температуры до кипения около 4 ведер (3 п.) воды.

Воск не растворим в воде, но растворяется в таких жидкостях, как бензин, сернистый углерод и др. В спирте холодном воск почти не растворяется, но в кипящем растворяется около $\frac{1}{3}$ всего воска.

Первые исследования состава пчелиного воска, произведенные многими иностранными учеными: Броди, Джонсом, Бухгольцем и Брандессом, Бюде и Буассено, Леви и др., показали, что в состав воска входят два вещества, которые могут быть разделены благодаря их различной растворимости в кипящем спирте: одно из них, растворимое в кипящем спирте, получило название церина (от 13% до 16%), другое же, не растворяющееся в этом растворителе, было названо мири-

¹⁾ Большой калорией называется такое количество тепла, которое требуется, чтобы 1 кг воды нагреть на 1° Ц.

цином (от 80% до 88%). Кроме этих главных составных частей, в воске находится еще небольшое количество других тел, от которых зависит цвет и запах воска.

Леви удалось выделить из желтого воска около 4—5% особого вещества, плавящегося при 28,5° и легко растворимого в холодном спирте и эфире. Веществу этому Леви дал название церолесина.

Дальнейшие исследования показали, что как церин, так и мирицин и церолесин представляют смесь многих разнообразных тел: в их состав входят как кислоты, так и сложные эфиры жирных кислот и углеводороды. Ввиду сложности состава воска и трудности разделения его составных частей и до настоящего времени (декабрь 1926 г.) химический состав воска во многом является невыясненным¹⁾.

¹⁾ Отсылка желающих ознакомиться со способами исследования составных частей церина и мирицина к следующей таблице, приведен слюсок главных составных частей воска, как это выяснилось на основании работ Броди, Наффгера, Швальба, Марии, И. А. Каблуконки и Е. Г. Гиршберга и др.:

Кислоты Пальмитиновая кислота ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$) в соединении с мирициловым спиртом входит в состав мирицина.

Церотиновая кислота ($\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ или $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$)—белое кристаллическое тело, плавится при 75,5°—77,9° Ц. В виде свободной образует главную составную часть церина.

Мелиссиновая кислота ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_2$)—в виде свободной, а также в соединении с мирициловым спиртом (в виде эфира), входит в состав мирицина. Плавится при 62° Ц.

Маргаритиновая кислота ($\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$) плавится при 58° Ц.

Кислоты олеиновой ряда, частью свободные в церине, частью в соединении со спиртами (в мирицине и церолесине).

Нейтральные тела. Мирициловый, или мелиссиловый, спирт ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}$) в виде эфира альмугиловой и, быть может, мелиссиновой кислоты входит в состав мирицина. Температура плавления—85°—88° Ц.

Мед, воск и пчелиный клей.

При исследовании масел и различных сортов воска для характеристики их установлены некоторые постоянные величины (или константы), пользуясь которыми, можно узнать, является ли данный образец воска (или масла) чистым или же содержит какие-либо примеси. Постоянные величины эти следующие: 1) температура плавления (и температура застывания), 2) удельный вес, 3) число кислотности, 4) число эфирности, 5) число омыления, 6) отношение между числом эфирности и кислотности, 7) иодное число, 8) водородное число.

1. Числом кислотности называется (А) число миллиграммов едкого калия (KOH), требующееся для нейтрализации всех свободных кислот, находящихся в исследованном образце. (Подробности определения числа кислотности см.: И. А. Каблуков и И. А. Антушевич, Пчелиный воск, стр. 14), а так же Н. Морибель. Анализ пчелиного воска.

2. Число эфирности показывает число миллиграммов едкого калия, требующихся для омыления сложных эфиров, находящихся в 1 г исследуемого образца. Для определения его поступают следующим образом: сперва определяют число кислотности вышеуказанным

Церильный спирт ($C_{25}H_{52}O$ или $C_{26}H_{54}O$) в соединении с церотиновой или пальмитиновой кислотами — в смеси. Температура плавления — $73,5^\circ C$.

Спирт состава $C_{25}H_{52}O$ или $C_{26}H_{54}O$ в соединении с жирными кислотами — в смеси. Температура плавления — $75,5^\circ$.

Нормальный гептакозан ($C_{27}H_{56}$). Температура плавления — 60° .

Нормальный гентриаконтан ($C_{31}H_{64}$). Температура плавления — 66° .

Дальнейшие исследования (1923) показали, что, кроме вышеуказанных тел, в воске находятся спирты: 1) унеоцерильный ($C_{29}H_{58}O$), плавится при $75,5^\circ$, и 2) монтаниловый ($C_{29}H_{58}O$), плавится при 84° , углеводороды: 1) нентакозан ($C_{29}H_{58}$) — плавится при 54° — $54,5^\circ$ и 2) нопоккозан ($C_{30}H_{60}$) — плавится при $63,5^\circ$.

способом, затем в ту же колбу приливают полуноормального раствора ¹⁾ едкого калия приблизительно в пятеро против израсходованного для определения кислотности количества, прибавляют несколько крупинок кварца или пемзы, чтобы жидкость кипела без толчков, и затем нагревают в течение 3-4 часов с обратным поставленным холодильником. После чего избыток прибавленного едкого калия определяют титрованным алко-гольным раствором соляной кислоты. (Подробности операций см.: Каблуков и Антушевич, Пчелиный воск.)

3. Число омыления представляет сумму чисел кислотности и эфирности.

4. Отношение между числом эфирности и кислотности представляет частное от деления числа эфирности на число кислотности.

5. Иодное число показывает число миллиграммов иода, которое присоединяется к исследуемому образцу воска или масла.

6. Водородное число показывает число кубических сантиметров водорода при 0° и давлении в 760 мм ртутн, выделившегося при нагревании 1 г воска с сухим едким калием.

Мы не можем останавливаться на описании методов определения иодного и водородного чисел (см. Каблуков и Антушевич), но указываем, что обозначают эти числа, так как они могут служить указанием на то, фальсифицирован воск или нет (см. далее).

В следующей таблице приведен ряд чисел, характеризующих различные сорта воска и его составные части (см. табл. I).

¹⁾ Полуноормальный раствор содержит 28,05 г едкого калия и 1 л (1 000 куб. см) раствора.

Физические и химические постоянные (константы) различных видов пчелиного воска и его составных частей (церина, миринина etc.)

Виды воска	Удельный вес	Температура		Число кислотности	Число эфирности	Число омыляемости	Число Моющее	Отношен. между V и IV числ. столбцов 6 и 5	Процент утраты воска при перегонке
		плавления	застывания						
I	0,959—0,970 0,812,3—0,822 нрн 15° нрн 100°	63,0°—67°	60,5°—64°	16,8—22,0	71,3—82	87,8—107,0	7,9—11	3,5—4,3	12,8—17,3
II	61,5°—69°	60°—67°	52—13,2	74,8—136,1	85,4—145,6	2,3—10,7			
III	63°—68°	61—8,9	4,4—10,2	69,5—	75,6—105,0	4,8—9,9			
IV	62°—64°	84,0—	84,0—	90,0—102,5	80,2—150,0	30,2—49,6			
V	66°—70,5°	5,3—12,2	75,2—103,0	81,7—110,3	82,1—120,7	4,48			
VI		5,3—9,7	76,1—111,4	93,0—94,38	41,6				
VII									
VIII									
IX									
X									

В первом вертикальном столбце I обозначает пчелиный воск. Данные взяты из книги Левковича. Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse. II ч., стр. 473 и 482.)

II—VI—индийский воск, по данным, полученным при исследовании образцов, хранящихся в Индийском музее в Калькутте.

III—воск от *Apis dorsata*.

IV—" *Apis florea*.

V—" *Apis indica*.

VI—" *Trigona*.

VII—" *Ghedda*"-воск.

XI—"China"-воск (китайский).

IX—образец церина из коллекции И. А. Кабукова.

Xa и Xb—образцы миринина (оттуда же).

XI—образец церолеина (оттуда же).

Образцы IX—XI были исследованы студентом А. П. Дунаевым.

Данные таблицы показывают, что характерные константы для пчелиного воска колеблются в сравнительно узких пределах, индийский же воск, а также "Ghedda" и "China"-воск¹⁾ значительно отличаются.

¹⁾ Индийский пчелиный воск происходит от трех разновидностей пчел, а именно: *Apis dorsata*, *Apis florea* и *Apis indica*; преимущественно — от первой. Воск этих трех разновидностей одинаков в своем составе и редко подделывается. Он отличается от европейского лишь более низким числом кислотности. Воск от *Trigona* отличается по своим качествам и составу от пчелиного.

"Ghedda"-воск (остиндский), представляющий тоже чистый пчелиный воск, отличается от обыкновенного значительным содержанием церилового спирта, главным образом в виде эфира, в то время как в обыкновенном пчелином воске встречается преимущественно мириниловый спирт и лишь немного церилового спирта.

"China"-воск состоит из следующих трех веществ: 1) настоя-

Числа же, относящиеся к IX—XI (т. е. церину, мирину и цероленину), указывают, что цероленин содержит наибольшее количество непредельных соединений (по всей вероятности, кислот).

Определение чисел, указанных в таблице I, дает возможность следить за теми изменениями в составе воска, которые происходят при различного рода процессах.

Укажем на те изменения, которые происходят при белении воска.

При белении воска на солнце точка плавления воска после беления несколько повышается. При белении образуются следы кислот, растворимых в воде. Число кислотности для белого воска несколько повышается, хотя и находится в тех же пределах, что и для желтого воска. Что касается числа омыления, то для белого воска оно тоже повышается и доходит до 100. Отношение же между числом эфирности и числом кислотности остается в тех же пределах, что и для желтого.

Что касается иодного числа и количества углеводородов, то для них наблюдается заметное уменьшение. Так, по опытам А. и П. Бюизинь оказывается следующее:

	Иодное число	Процент углеводородов
Желтый воск I	11,01	13,40
Он же, выбеленный на солнце	6,40	11,11
Желтый воск II	10,87	13,54
Он же, выбеленный	6,20	12,46

При белении же воска на солнечном свете в атмосфере кислорода или озона происходит еще более глубокое

пото твердого китайского воска насекомых; 2) китайского исландского воска, имеющего тот же состав, что и европейский воск от *Apis mellifica*; 3) пчелиного воска, совершенно сходного с «Shedda»-воском или отличающегося от него лишь более высоким числом омыления.

окисление непредельных соединений, что видно из следующей таблицы:

	Число мильграммов КОН для нейтрализации кислот, растворенных в воде	Точка плавления	Число кислотности	Число омыления	Иодное число	Объем водор., выд. 1 г воска	% углеводородов
Желтый воск	—	63,5°	20,17	93,49	10,87	53	13,54
Тот же, выбеленный в атмосфере кислорода	3	64°	22,30	99,30	3,81	57,2	10,31
Тот же, выбеленный в атмосфере озона	5	61°	24,00	100,7	2,58	57,6	10,20

При белении в атмосфере кислорода и озона образуются кислоты, растворимые в воде, количество кислот увеличивается, непредельные же соединения почти исчезают.

Следующая таблица показывает изменения, которые происходят в воске при белении его химическим способом.

	Точка плавления	Число кислотности	Число омыления	Иодное число	Объем водор., выд. 1 г воска	% углеводородов
Желтый воск	63,0°	20,40	95,06	11,23	54,5	14,30
Он же, выбеленный двуухром. кали	163,2°	21,86	98,90	7,94	54	13,24
Он же, выбеленный марганцево-кислым кали	164,0°	23,43	107,72	1,08	53,6	11,77
Он же, выбеленный марганцево-кислым кали	163,5°	21,96	99,23	5,80	55,5	13,34
Он же, выбеленный марганцево-кислым кали	161,0°	22,63	103,29	2,64	55,5	12,10

Под цифрой II обозначен воск, выделенный при прибавлении большого количества окислителя.

К этой таблице, взятой нами из литературы, добавим числа, полученные П. И. Процеровым:

	Температура плавления	Число кислот- ности	Число омыления	Иодное число
Московский воск (жел- тый)	64°—64,5°	18,97	89,63	10,96
Рязанский	63°—63,5°	19,67	94,43	9,68
Московский (выбелен- ный перекисью во- дорода)	64°—65°	19,54	91,82	6,00
Рязанский	64°—64,5°	20,04	95,22	6,60

Из таблицы видно, что состав воска, выделенного этим способом, представляет больше разнообразия, чем состав желтого воска. Числа кислотности и омыления будут изменяться в зависимости от продолжительности действия окисления, от его концентрации и т. п. условий. Вообще из всего, что нам известно относительно тех изменений, которые претерпевает воск при белении, можно прийти к заключению, что состав белого воска менее постоянен, чем состав желтого. Он находится в зависимости от того способа, каким производится беление, поэтому для белого воска приходится давать более широкие пределы для чисел кислотности, эфирности и пр. При этом нужно заметить, что для воска, выбеленного на солнце или же при умеренном действии химических реактивов, пределы эти недалеко отступают от пределов, установленных для желтого воска. Если же при белении воска прибавлено много сала или же действие химических реактивов было очень сильно, то состав воска сильно изменится. Поэтому, определение кислотности, эфирности и иодного числа может служить указанием на то, как выделен воск. В заключение сопоставим числа,

показывающие те изменения, которым подвергается воск при белении:

Температура плавления	Число кис- лотности	Число омы- ления	Иодное число	Водородное число	% углеводо- родов
Желт. воск. 63°—64°	19,21	91,97	8,11	53—57,5 куб. см	12,5—14,5
Бел. воск. 63,5°—64°	20—22	93—100	4—7	53—57,5	11—13

Вещества, служащие для примеси к пчелиному воску (суррогаты воска).

Ввиду того, что пчелиный воск имеет большое приращение (у нас в былые времена в особенности для приготовления церковных свечей), и ввиду того, что цена на него всегда довольно высока,—в торговле очень часто встречается воск, к которому примешаны различные посторонние тела, которые ничего общего с ним не имеют, например мука, песок, крахмал, сера и т. п.; в большинстве же случаев прибавляются тела, по своему составу и свойствам более или менее близко подходящие к воску. Необходимо предварительно ознакомиться со свойствами этих тел, чтобы уметь открыть присутствие их в воске.

Растительные воски. Многие растения выделяют на своей поверхности более или менее развитый слой воскоподобного тела. У некоторых растений слой этот выделяется на поверхности листьев, у других им покрыта кора или плоды.

Некоторые из растительных восков лишь отдаленно напоминают пчелиный воск, другие же ближе подходят к нему.

Из этих восков известны следующие:

1. Японский воск ¹⁾ доставляется в Европу в виде больших кругов, белого или слегка желтоватого цвета. Он добывается из семян семейства Apocynaceae: *Rhus succedanea*, *R. vernicifera* и *R. sylvestris*. Главным местом его добывания служит остров Киу-Сиу. Для добывания его выжимают сухие и слабо поджаренные плоды, дающие около 25% воска. Туземцы употребляли его для освещения, а также для натирания своих волос; в Европе же он служит для примеси к пчелиному воску при выделывании свечей.

По виду он довольно похож на белый пчелиный воск; он только более хрупок. Точка плавления его лежит между 47°—54°. Удельный вес от 0,970 до 1,006. По своему составу он резко отличается от пчелиного воска: он состоит главным образом из глицеридов, между которыми преобладает трипальмитин $C_{37}H_{74}(C_{16}H_{32}O_2)_3$, и не-большого количества какой-то масляобразной кислоты; между глицеридами находится немного стеарина и арахина.

В японском воске найдено от 10,3% до 11,2% глицерина.

В состав японского воска входит небольшое количество кислот, растворимых в воде.

Он плохо растворим в холодном спирте, хорошо — в кипящем; из горячего раствора выпадает в виде кристаллических зерен. Плохо растворим в холодном эфире, но хорошо — в хлороформе, петролейном эфире и т. п. Алкогольным раствором едкого кали он легко омыляется, причем получается легко растворимое мыло.

В состав продажного японского воска часто входят три различных вещества: 1) фальшивый японский воск,

¹⁾ Японский воск неправильно приписывают к воскам, хотя он в действительности представляет растительное масло или жир.

вещества, служащие для примеси к пчелин. воску 91

так называемое японское сало; 2) пчелиный воск, сходный с „Shedda“ - воском; 3) вещество, близко сходное с настоящим китайским воском (Sera pela, см. ниже).

2. Китайский воск — выделение насекомого *Coccus ceriferus* или *Coccus Pela Westwood*, полужесткокрылого насекомого из семейства Gallinsecta, водящегося на *Fraxinus Chinensis*.

Воск этот по наружному виду ближе подходит к спермацеу, желтовато-белого цвета; имеет кристаллическоволокнистое строение и состоит главным образом из церильного эфира церотиновой кислоты.

Плавится при 82° (O „China“-воск см. выше.) стр. 85.

3. Карнауэбский воск, или воск Carnauba, привозится в большом количестве из Южной Америки — Бразилии, Чили и др. Он собирается с листьев *Cordia alliodora* Sefiegar, для чего листья нагреваются с водой. Плавится при 83°—86°. Удельный вес его 0,995—0,999. В холодном спирте он растворяется вполне. Алкогольным раствором едкого кали он омыляется, но полученное мыло растворяется только при нагревании.

Благодаря работе Штюрге нам довольно хорошо известен состав карнауэбского воска. Он состоит из 1) углеводорода, плавящегося при 59—59,5°, 2) спирта $C_{27}H_{54}(OH)$ (церильного) с точкой плавления 76° (в нем большом количестве), 3) двухатомного спирта $C_{24}H_{48}(OH)_2$, плавящегося при 103,5°—103,8°, 4) мирцилового спирта $C_{20}H_{40}(OH)$ с точкой плавления 85,5° (главная составная часть), 5) кислоты $C_{24}H_{48}O_2$, плавящейся при 72,5°, 6) кислоты $C_{27}H_{54}O_2$, плавящейся при 79°, тождественной или изомерной с церотиновой кислотой (в большом количестве), 7) оксикислоты $C_{19}H_{38}\begin{matrix} CH_2(OH) \\ CO(OH) \end{matrix}$ и ее лактона



Не описывая других растительных восков, пересходим к веществам другого происхождения.

1. Минеральный воск — церезин — является самой обыкновенной и главной примесью к пчелиному воску, благодаря его наружному сходству с последним, а также дешевизне и возможности прибавлять его в большом количестве без нарушения требуемых качеств.

Церезин добывается из озокерита или горного земляного воска, залежи которого встречаются во многих местностях Европы; у нас находится залежи озокерита на острове Челекене на Каспийском море, а также в Кубанской области. Получается церезин из озокерита прямой отбелкой без предварительной перегонки. По своему удельному весу он много легче воска. Удельный вес от 0,905 до 0,924 для белого церезина и от 0,925 до 0,928 — для желтого. Точка плавления его лежит между 60° и 80°. По своему составу он резко отличается от воска — он нацело состоит из углеводородов. В алкоhole как в холодном, так и в горячем он растворяется только в небольшом количестве. От действия алкогольного раствора едкого кали он не изменяется.

В продаже он встречается в виде белого и желтого; последний получается искусственно из белого окрашиванием последнего. В настоящее время церезин добывается также из нефти.

2. Парафин — смесь углеводородов, получаемых из продуктов сухой перегонки бурого каменного угля, а также добываемых из нефти. Парафин представляет собой твердую мелкокристаллическую массу серовато-белого цвета, без запаха, несколько жирную на ощупь. Он легче воска. Удельный вес 0,880 — 0,920. Температура плавления весьма различна. Некоторые сорта парафинов жидки при комнатной температуре (15° — 20° C), другие

плавятся при 44° — 48°, а более высокоплавящиеся парафины — при 52° — 55°.

Считая излишним описывать такие тела, как сало, смолы, стеариновая кислота и т. п., мы приведем следующую таблицу — II, заимствованную нами у А. и П. Бюинья. (См. стр. 94).

Открытие примесей в воске.

Примеси в воске бывают очень разнообразны, и открытие их требует различных способов исследования иногда очень сложных. Все примеси могут быть разделены на две группы: к первой принадлежат такие, которые с воском образуют механическую смесь, из которой они большою частью легко выделяются при сплавлении воска с водой или при растворении его в скипидаре; такие примеси мы будем называть механическими; к ним принадлежат: мел, глина, сера, горючая мука, крахмал, толченый кирпич, свинцовый глет, свинцовые белила, тяжелый шпат, гипс, желтая охра, костяная мука и т. п. тела.

Вторую группу примесей составляют такие тела, которые образуют с воском однородные сплавы. Примеси эти мы будем называть химическими. К ним принадлежат различные смолы, канфоль, стеариновая кислота, растительные воски, парафин, церезин, спермацет и т. п. тела. Открытие их требует иногда очень сложных операций.

Открытие механических примесей.

Мед навряд ли можно считать умышленной примесью по тому громадному сбыту и высокой цене, какую он имеет. Воск, содержащий мед, имеет приятный запах, свойственный меду, а также и кислую реакцию. Если таковой воск сплавить над водой, то весь мед перейдет в воду.

ТАБЛИЦА II.

Температура плавления по П.	Число кис-	Число омы-	Число водное	Число водородное	% углеводородов
Японский воск	47°—54°	18—28	216—222	6—7,55	69—71
Карнаубский	83,5°	4—6	79—82	7—9	73—76
Церезин	60°—80°	0	0	0—0,6	0
Парафин	38°—74°	0	0	1,7—3,1	0
Лавонин	62°—66°	95—115	102—119	13—18,5	0
Кислоты лаволина	50°—52°	155—185	159—189	2,6—2,8	0
Стермат	46,5°	0	130	1,28	84,5
Стеариновая кислота	69,2°	204	209	4	0
Смола	—	168	178	133,6	35
Саго	42°—55,3°	2,75—5	196—213	27—40	52—60

Вода, часто встречаемая в пчелином воске как механическая примесь для увеличения веса, обнаруживается по шероховатости и матовому излому воска; если такой кусок воска изломать пополам, то вода выступит на поверхности в виде капель. Для открытия воды Шато рекомендуют прокаленный медный купорос растереть с воском; если воск содержит воду, то прокаленный медный купорос становится синим, голубым, а если испытуемый воск желтый — то даже зеленоватым.

Для количественного определения воды отвешенное количество воска расплавляют во взвешенной чашке, нагревают на водяной бане до тех пор, пока воск не будет совершенно прозрачным. По остывании восковую пластинку разрезают на кусочки, отжимают между пропускной бумагой при слабом подогревании и затем вторично взвешивают. Потеря в весе укажет на количество воды.

Твердые порошкообразные вещества открываются посредством плавления воска с водою на водяной бане; расплавленный воск всплывает на поверхность жидкости, а примеси опускаются на дно сосуда: в желтом воске — охра, глина, гидрат окиси железа и сера, а в белом — тяжелый шпат, мел, гипс, жженые кости, свинцовые белила; другие же, как, например, крахмал, мука, древесные опилки, остаются взвешенными в жидкости.

Для открытия порошкообразных примесей испытуемый воск (предварительно взвешенный) растворяют в скипидаре при кипячении, горячую жидкость процеживают через взвешенный фильтр, затем промывают фильтр эфиром и взвешивают.

Для определения качества подмеси остаток на фильтре подвергается дальнейшему исследованию.

Крахмал обнаруживается кипячением воска с водою и прибавлением к воде раствора йода в спирте или в иоди-

стом калии; в присутствии крахмала жидкость окрасится синим цветом.

Для количественного определения крахмала взвешенное количество воска кипятится с 20-процентным раствором серной кислоты для превращения крахмала в декстрин, который весь перейдет в раствор. По охлаждении застывший воск взвешивается. Потеря в весе укажет на количество подмешанного крахмала.

Воск, содержащий 10% гороховой муки, при опускании в раствор иода принимает синий оттенок; но если подмесь достигла 20%, то воск уже теряет способность плавать на поверхности воды и падает на дно сосуда.

Для определения в воске других механических примесей нерастворимый в воде осадок обрабатывают азотной кислотой, растворяющей свинцовые и цинковые белила, а также мел и магнезию. В нерастворимом азотного кислоту остатке ищут тяжелый шпат, костяную муку, глину, гипс. Присутствие охры узнается при действии на осадок соляной кислоты, которая растворяет окись железа.

Серу можно найти кипячением воска с раствором едкого натра; по охлаждении и прибавлении к щелочной жидкости соляной кислоты легко узнать серу по запаху сероводорода (запах тухлых яиц).

Воск, в котором находится примесь серы, брошенный на раскаленную металлическую пластинку, издает запах сернистого газа.

Для подкраски воска употребляются гуммитут и куркума; первая узнается по черно-бурому окрашиванию раствора от хлорного железа (FeCl_3), вторая — по окрашиванию жидкости в красно-бурый цвет от избытка кислоты.

Открытие химических примесей

Определение точки плавления воска может служить иногда указанием на присутствие в нем примесей: слишком низкая (ниже 60°) точка плавления или слишком высокая (выше 66°) указывают на то, что в воске находятся примеси. Но нельзя заключить, что воск чист, если точка плавления его подходит к точке плавления чистого воска, ибо присутствие некоторых примесей не влияет значительно на точку плавления воска. Так Мен показал, что воск, содержащий до 90% японского воска, не отличается по точке плавления от чистого воска.

Точно так же по точке плавления нельзя открыть присутствие в воске церезина, ибо точка плавления последнего лежит близко к точке плавления воска.

Из примесей сало, стеариновая кислота, парафин, японский воск понижают точку плавления; воск Карнауба, канифоль — повышают ее.

Желтый воск плавится при		Точки плавления по Ц.	
•	с примесью равного веса сала — при	64°	
•	•	59°—60°	
•	•	60°	
•	•	61°	
•	•	62°	

Таким образом примесь 12,5% ($\frac{1}{8}$) сала понижает точку плавления на 1° , но, основываясь на этой таблице, нельзя определить количественно содержание сала в воске, ибо точка плавления самого сала колеблется в очень широких пределах (42° — 50°). Затем, прибавляя к смеси сала и воска другие тела, плавящиеся более высоко, можно довести точку плавления смеси до точки плавления чистого воска.

Из всего этого следует, что определение точки плавления не всегда может указать на то, чист ли воск или

Мед, воск и пчелиный воск.

нет. Несмотря на это, исследование воска всегда следует начинать с определения точки плавления. Присутствие некоторых примесей, как, например, карнаубского воска (плавится при $83,5^\circ$), легко может быть открыто при этом.

Определение удельного веса может также служить указанием на присутствие некоторых примесей в воске. Удельный вес воска колеблется между $0,956$ — $0,968$ при 15°C для желтого и $0,964$ — $0,969$ для белого. Очень редко он заходит за эти пределы, так, например, бразильский может иметь удельный вес равным $0,980$.

Японский растительный воск, стеариновая кислота, смола, вода, неорганические вещества увеличивают удельный вес; парафин, церезин, сало уменьшают его. Если удельный вес желтого воска более $0,969$ и менее $0,956$, то можно в большинстве случаев считать воск поддельным. Удельный вес ниже $0,950$ указывает на примесь церезина или парафина.

Определение удельного веса воска может быть проведено по способу, предложенному Гагером, следующим образом. Воск расплавляется в чашке на водяной бане и затем выливается каплями в холодный крепкий винный спирт. Чашку с воском следует держать как можно ближе к сосуду со спиртом — тогда получают маленькие шарики, если же этого не соблюдать, то получают восковые нити. Нужно выбирать только такие шарики воска, которые не заключают в себе пузырьков воздуха. Остывшие шарики воска кладут на пропускную бумагу и сушат их на воздухе. Затем их погружают (при 15°C) в крепкий винный спирт и добавляют воды до тех пор, пока жидкость не окажется одинаковой плотности с воском и последний будет плавать в ней на всякой глубине, не всплывая наверх и не погружаясь

на дно. Удельный вес спирта показывает непосредственно удельный вес воска.

Можно предложить следующий простой способ для того чтобы узнать, лежит ли удельный вес воска в указанных границах ($0,956$ — $0,970$). Приготовить два сорта водного раствора спирта: один — с удельным весом $0,956$ (37% спирта по объему), а второй с удельным весом $0,970$ (25% по объему), и положить шарики воска, приготовленные вышеописанным способом, в тот и другой растворы; если воск будет тонуть в первом растворе ($0,956$) и всплывать наверх — во втором ($0,970$), то удельный вес лежит в нормальных границах.

Приведем некоторые цифры, показывающие, как при сплавлении воска с примесями изменяется удельный вес сплава.

Состав смеси	Удельный вес
50% воска и 50% примеси	$0,9335$
Воск ($0,9668$); сало ($0,888$)	$0,935$ (Ш. Мен)
Воск ($0,969$); японский воск ($1,002$)	$0,976$ (И. А. Антушевич)
" " парафин ($0,876$)	$0,920$ (Р. Вагнер)
" " " ($0,914$)	$0,932$ (И. А. Антушевич)
Жел. воск ($0,963$); церезин ($0,922$)	$0,944$ (Е. Дитерих)
" " " ($0,917$)	$0,938$ (И. А. Антушевич)

Различия в числах, наблюдаемые разными исследователями, можно объяснить тем, что они имели тела разного и того же названия, но различного состава. Интересное явление наблюдается при сплавлении японского воска с пчелиным, при этом происходит значительное расширение. Если верны наблюдения Ш. Мена, смесь обладает меньшим удельным весом, чем наиболее легкая составная часть (пчелиный воск).

На основании данных, приведенных в таблице, можно прийти к следующему заключению: определение удель-

ного веса может во многих случаях дать указания на то, чист ли исследуемый воск или содержит в себе примеси, но оно никоим образом не может служить для количественного определения состава воска.

Воск и сало. При большой примеси сала к воску последний изменяет свой внешний вид — делается жирным наощупь и теряет свойственную ему хрупкость. При бледении воска, как мы видели, часто прибавляют к нему до 5% сала; прибавление такого количества сала нельзя принимать за фальсификацию. Определяя числа кислотности и омыления, можно узнать примесь и такого незначительного количества сала.

При подмеси 15—20% сала воск принимает матово-белый вид, не просвечивает более по краям, при жевании липнет к зубам и нёбу, хотя и не обнаруживает при этом характерного вкуса сала; брошенный на раскаленные угли — развивает запах акролеина. Восковые свечи, выделанные из такого воска, при тушении издают тот же неприятный запах акролеина.

Открыть присутствие сала в воске можно следующими способами:

1. Нужно пропитать растопленным воском хлопчатобумажную светильню, зажечь ее, а затем потушить; если воск содержит примесь сала, то тлеющий фитиль испускает зловонный запах, как при задувании салыной свечи.

2. Небольшой кусочек воска нарезают на тонкие полоски, помещают в пробирку или небольшую скляночку и обливают так называемым серным эфиром ($C_2H_5S_2O$ (5—10 куб. см), пробирку закупоривают и оставляют при комнатной температуре на 4—6 час., впродолжение которых два и три раза взбалтывают. При этом нерастворившаяся часть воска собирается на дно сосуда, а сверху будет находиться прозрачный раствор. При

помощи стеклянной палочки берут каплю этого раствора и помещают на белую писчую (или, лучше, на фильтровальную бумагу) и выжидают 15—20 мин. Если воск чистый, то пятно, имеющее вначале обыкновенный жирный характер, по истечении 15—20 мин. исчезает настолько, что представляется лишь желтоватым, и только при рассматривании против света можно заметить слабый или матовый жирный край.

В присутствии же сала или другого жирного вещества после испарения капли жидкости, нанесенной на бумагу, остается типично жирное пятно.

Воск и смола. Живица, или сосновая смола, и каинфоль — вот те смолы, которые обыкновенно подмешивают к воску.

Воск, к которому подмешана смола, узнается по следующим внешним признакам: воск при жевании пристаёт к зубам и имеет особый вкус; при большом содержании смолы воск становится липким, меняются его цвет и запах; при нагревании или разминании между пальцами воск, содержащий живицу, издает скипидарный запах.

Не всегда, однако, присутствие смолы в воске указывает на фальсификацию, ибо воск, полученный с пчел, находящихся вблизи сосновых лесов, очень часто содержит примесь смолы, без всякого умысла со стороны пасечника. Дело в том, что воск, вырабатываемый пчелами на пасеках вблизи сосновых лесов, всегда содержит некоторое количество смолы. Кроме того „уза“ и те смолистые вещества, которые собирают пчелы с деревьев и сносят в свои ульи для замазывания щелей и т. п. целей, тоже могут попасть в воск.

1. В расплавленном смолистом воске 4 капли крепкой серной кислоты производят кроваво-красное окрашивание, при застывании воска переходящее в фиолетовый оттенок. Посредством этой реакции можно открыть даже

1% подмеси смолы в воск; но только в этом случае застывший воск принимает не фиолетовый, а зеленоватый оттенок.

2. Хороший способ для открытия смолы предложил Е. Шмидт. По Е. Шмидту, 5 г испытуемого воска нагреваются в колбе с 4—5 весовыми частями азотной кислоты (удельный вес 1,32—1,33) до кипения, причем жидкость должна кипеть одну минуту. Прибавив равный объем холодной воды, взбалтывают и прибавляют столько аммиака (нашатырного спирта), чтобы жидкость им сильно пахла¹⁾. Если слить щелочную жидкость с выделенного воска в цилиндрический сосуд, то можно видеть, что при чистом воске жидкость окрашена слабо желтым цветом, а при подмеси смолы — в интенсивный красный бурый цвет. Полезно проделать для сравнения тот же опыт с заведомо чистым воском, и тогда уже при кипячении с азотной кислотой можно заметить, что при воске, содержащем смолу, реакция идет более бурно, чем при чистом воске. Примесь 1% канифоли можно узнать этим способом с большою точностью.

То же следует сказать и относительно примеси жилицы, которая, по наблюдениям И. А. Антушевича, так же относится к этой реакции, как и канифоль.

3. Сперва разбавляют крепкий винный спирт (96-градусный) водой (2 ч. спирта и 1 ч. воды по объему), затем в пробирку наливают такого разбавленного спирта, кладут кусочек воска (в 15 раз меньший сравнительно с количеством жидкости), кипятят при частом взбалтывании; по охлаждению сливают жидкость с выделенного остывшего воска и смешивают ее с равным коли-

¹⁾ При этом нужно соблюдать большую осторожность и прибавлять нашатырный спирт небольшими порциями; в противном случае азотная кислота может разбрызгаться из сосуда и попасть на руки, платье и т. п.

чеством воды. Если воск натуральный, то получается прозрачный раствор; в присутствии смолы раствор бывает молочно-мутный.

4. Если воск содержит примесь смолы, то при кипячении с раствором соды происходит полное отделение смолы. Необходимо только кипятить смесь в течение минуты и затем предоставить ее медленному охлаждению в покое. Масса оказывается тогда состоящей из трех слоев: верхнего, довольно резко ограниченного твердого воскового слоя, жидкого, лишь слегка мутноватого содового раствора, и рыхлого хлопьевидного смоляного слоя, находящегося под слоем содового раствора и пронизывающего последний.

Воск и стеариновая кислота. При анализах эта примесь представляет некоторое затруднение, так как стеариновая кислота по отношению к растворителям обладает теми же свойствами, как и одна из главных составных частей воска — церотиновая кислота.

Присутствие 10% этой примеси уже изменяет качество воска: он делается хрупким и ломким, теряет способность разминаться между пальцами, перестает просвечивать по краям и при жевании обнаруживает особый вкус.

1. Воск, подмешанный стеариновой кислотой, при кипячении с водой дает кислую реакцию, которой не бывает заметно при плавлении воска в известковой воде; основываясь на этом, Реньяр предложил известковую воду и аммиак как реактивы для испытания воска на стеариновую кислоту. Реньяр отдаст предпочтение известковой воде, так как реакция с нею идет лучше.

Испытуемый воск режут тонкими стружками и кипятят в известковой воде. Если воск чист, то известковая вода остается светлой, если же есть примесь стеариновой кислоты, то известковая вода мутится и теряет свойство окрашивать красную лакмусовую бумагу в синий

цвет. Спустя некоторое время муть собирается в виде белого осадка, который представляет собою стеариново-известковую соль.

Кусок испытуемого воска вместе с аммиачной водой растирают в теплой ступке; если воск подмешан стеариновой кислотой, то жидкость мутится от образования стеариново-аммиачной соли.

2. Фелинг предложил следующий способ открытия стеариновой кислоты. 1 ч. воска кипятится в продолжение $\frac{3}{4}$ часа с 20 ч. 80-процентного спирта, затем жидкость оставляют в покое в продолжение нескольких часов до полного охлаждения, фильтруют и фильтрат разбавляют водой; если воск чист, то жидкость остается прозрачной или произойдет очень слабое помутнение, если же была примесь стеариновой кислоты, то в фильтрате при прибавлении воды получится молочная муть или же осадок.

Нужно заметить, что муть может получиться и в том случае, если в воске была примесь смолы, парафина или сала.

Если в воске содержится 10% сала, то получится белая муть, при 10 же процентах стеариновой кислоты получается обильный белый осадок. В случае сомнения можно прибегнуть к следующей реакции: к одной части фильтрата прибавляют раствор уксуснокислого свинца: в присутствии стеариновой кислоты получается обильный осадок, если же находится примесь только сала — образуются только желтоватые хлопья.

1. Воск пчелиный и растительный. Дюлло рекомендует кипятить 10 г испытуемого воска с 100 — 200 г воды и 1 г соды одну минуту. Растительный воск образует мыло, делающееся густым тотчас по охлаждении, тогда как пчелиный воск при таком коротком действии раствора соды не омыляется, но плавает сверху.

Мыло японского воска образует зернистое тесто и требуется для растворения гораздо более алкоголя, чем стеариновое мыло.

2. Гагер предлагает испытуемый воск кипятить с раствором буры, насыщенным на холоду, при осторожном размешивании. Если воск чист, то водная жидкость бывает мутна лишь слегка, но никогда не бывает молочно-мутною. При медленном охлаждении в покое слой воска собирается на поверхности жидкости; последняя становится почти прозрачною или чуть мутною или полупрозрачною. Если, напротив того, жидкость бывает беловатою или молочно-мутною и остается такою и по охлаждении, то в пчелином воске присутствует японский растительный воск. Но так как к этой пробе относится подобным же образом стеариновая кислота, а также смола и бразильский растительный воск, то тогда только следует признать присутствие японского воска, если раствор по охлаждении становится густым или студенистым или твердеет.

3. Если вместо раствора буры взять соды (1 ч. соды на 6 ч. воды) и нагреть, не взбивая жидкости, то появление сильной пенности воскового слоя при растапливании указывает на присутствие стеариновой кислоты. Если же жидкость, нагревая до кипения, становится молочною, молочно-желтоватою или молочно-белую и таковой остается и по охлаждении, то к воску подмешаны сало, японский воск или стеариновая кислота. При японском воске при охлаждении раствора в последнем будет находиться более или менее капиллярная желатиноподобная масса. В присутствии стеариновой кислоты жидкость сильно мутнеет, образуя осадок; восковой слой на поверхности жидкости бывает рыхл и не тверд. Напротив, при чистом пчелином воске слой последнего после медленного охлаждения бывает тверд; водный слой

бывает хотя и мутноватый, но не молочный, часто даже полупрозрачный и всегда совершенно жидкий, т. е. в нем нет кашицеобразной массы.

Воск и парафин или церезин. „Церезин является самой распространенной примесью к воску; можно думать, что в последнее время церезин вытеснил в деле фальсификации все другие суррогаты воска, не исключая и парафина. Исследование восковых свечей, произведенное И. А. Антушевичем, показывает, что церезин является самой обыкновенной и главной примесью в воске. Фальсификаторы не стесняются делать свечи, содержащие до 90% и более церезина. Бывают случаи, когда (восковая) свеча состоит нацело из церезина“.

Это было написано нами в 1893 году, но это же может быть повторено и в настоящее время (декабрь 1926 г.). Способов открытия церезина предложено очень много. Одни и те же способы могут служить для открытия как парафина, так и церезина.

Бюхнер предложил способ, отличающийся своей простотой и наглядностью, который также может быть применен и для количественного (приблизительного) определения. Надо приготовить крепкий раствор едкого кали (1 ч. (KOH) в 3 ч. 90-процентного спирта), прибавить отвешенное количество воска и кипятить в пробирке в продолжение нескольких минут; чтобы смесь не остыла, ставят ее на полчаса в горячую воду. Если воск чист, то раствор остается прозрачным, если же присутствует парафин или церезин, то они всплывают в виде маслянистого слоя на поверхность калийного раствора. Даже после охлаждения их можно отличить по более светлomu окрашиванию.

В заключение укажем на способы определения примесей в воске, предложенные Беккером, Геннером, Гюблем и др.

Все они основаны на определении кислотности и эфирности исследуемого воска.

Выше мы видели, что числа, выражающие кислотность, эфирность и т. п., колеблются для чистого воска в довольно узких пределах. Исследуя поэтому в этом отношении данный кусок воска, можно решить, представляет ли он чистый воск или подмешанный; если числа кислотности, эфирности и т. п. далеко отступают от тех пределов, которые установлены для чистого воска, то можно с уверенностью сказать, что воск подмешан. Кроме того, можно даже определить количество примеси.

Если при исследовании воска получены числа кислотности от 19 до 21, эфирности — от 73 до 76, омыления — 92 до 95 и отношения от 3,6 до 4,0 и, кроме того, воск по физическим свойствам подходит к чистому воску, — то с большей вероятностью можно думать, что имеют дело с чистым воском.

Если получатся числа кислотности и эфирности меньше 17 и 73, а отношение между этими числами будет заключаться в указанных пределах, то можно заключить, что в воске находится примесь парафина или церезина. Так, если получим для кислотности число 18, а для эфирности — $66,5$, а для отношения $\frac{66,5}{18} = 3,69$, то можно заключить, что в воске находится около 10% церезина.

Если отношение больше 3,8, то следует искать примеси японского и карнаубского воска и сала; если число кислотности меньше 20, то, следовательно, японского воска нет, а есть примесь карнаубского воска или сала; присутствие последнего значительно повышает число эфирности.

При отношении меньшем 3,6 следует искать примеси стеариновой кислоты или смолы.

При составлении этого очерка мы пользовались статьями, помещенными в различных специальных жур-

налах, и книгами — как русскими, так и иностранными. Приведем здесь список русских книг, посвященных воску:

И. А. Антушевич. Аналитические методы исследования пчелиного воска и его подмесей. Москва, 1891.

И. Каблуков и И. Антушевич. Пчелиный воск. Москва, 1893.

А. Кудрявцев. Пчелиный воск как продукт для выделки церковных свеч, его примеси и доступные способы открытия этих примесей. Калуга, 1893.

И. И. Белецкий. Производство воска и свеч. Технический сборник, 1877, № 10 (стр. 263—270), № 11 (стр. 327—334), 1898, № 1 (стр. 54—49).

А. Ф. Зубарев. Воск пчелиный. Петербург, 1889.

В. П. Попов. Воск, его добывание, свойства, употребление и т. п. Пенза, 1892.

Т. В. Кован. Воск, его история, добывание, фальсификация, торговое значение. Перевод А. С. Кандиновой. Москва, 1911.

Н. М. Кулагин. Современное положение вопроса о русском воске. Материалы для изучения естественных производительных сил России, издаваемые комиссией при Российской Академии Наук. Вып. 20, Петроград, 1919.

Л. С. Дуговской. Проверка методов нахождения японского воска и сала в пчелином воске. Диссертация на степень магистра фармации. Петербург, 1896.

Надежда Морибель. Анализ пчелиного воска. Москва, 1913.

Э. Я. Зарин. Простейшие способы исследования пчелиного воска для открытия его фальсификации. Петербург, 1910.

Н. И. Ильин. Мед, воск и прополис. Очерк химии и технологии продуктов пчеловодства. Под редакцией проф. С. П. Глазенапа. Изд. „Мысль“, Ленинград, 1926.

III. ПРОПОЛИС (ПЧЕЛИНЫЙ КЛЕЙ, УЗА) ¹⁾.

Происхождение прополиса.

Прополис — третий продукт, получаемый пчеловодом за свой труд. Откуда он получается? Каков его химический состав? Вот вопросы, на которые мы и в настоящее время не можем с точностью ответить.

Как мы видели выше, химические исследования меда и воска во многом разъяснили их химический состав, но все-таки остается много неразрешенных вопросов относительно как качественного, так и количественного состава этих тел; что же касается прополиса, то мы очень мало знаем о химическом составе его, и является спорным вопрос о том, откуда он берется.

Еще со времен глубокой древности как в научных (фармакологических), так и в популярных пчеловодных сочинениях утверждалось, что прополис берется с почек различных растений, в особенности же с тополей, ив и других растений.

Пчелы, по общему мнению, берут смолистые вещества с поверхности почек этих растений и приносят их в качестве прополиса в улей.

¹⁾ При составлении этого очерка мы пользовались статьями, помещенными в различных иностранных журналах, главным образом работой д-ра М. Кюстенмахера (см. „Berichte der Deutschen Pflanz. Gesellschaft“, Jahrgang XXI), довольно подробным изложением которой мы обязаны прив.-доц. И. И. Сербинкову (см. „Вестник Русского общества пчеловодства“, 1912 г., № 3, 8 и 10).

Такое мнение являлось, да и до сих пор остается довольно распространенным, хотя еще 6 февраля 1907 г. в заседании союза пчеловодов Берлина и его предместий, а затем 6 августа 1907 г. в общем собрании немецких, австрийских и венгерских пчеловодов во Франкфурте-на-Майне д-р М. Кюстенмахер выступил с докладом, в котором привел довольно убедительные доказательства того, что «прополис состоит из масла, вернее из балъзама с поверхности пыльцы»¹⁾.

Пыльца растений, которую пчелы в виде перги приносят в улей, покрыта более или менее твердой оболочкой. Последняя в большей или меньшей степени пропитана особым маслянистым веществом желтого, красного или какого-либо иного цвета. Это вещество, по всей вероятности, является балъзамом, т. е. раствором смолы в эфирном масле¹⁾.

М. Кюстенмахеру удалось отмыть эфиром с большого количества пыльцы подсолнуха небольшое количество маслянистого вещества и показать, что в нем находится как смола, так и эфирное масло.

Балъзам, покрывающий спелые пыльцевые клетки, предохраняет их от губительного влияния излишней влажности воздуха и помогает наиболее надежному переносу пылинки на рыльце пестиков, так как он хорошо прилипает и к телу насекомых, переносящих пыльцу, и к самим рыльцам пестиков.

¹⁾ Эфирными маслами называются маслянистые вещества, находящиеся в цветках и плодах растений и придающие им запах и вкус. В прежние времена их выделяли в особый класс, ныне же выяснено, что сюда относятся вещества самого разнообразного характера (например, масло горьких миндалей представляет бензойный альдегид, масло римского тмина состоит из углеводорода пихола и куминового альдегида, во многих эфирных маслах содержатся терпены, т. е. тела, подобные скипидару).

Перга, состоящая из пыльцы, необходима для того, чтобы из нее выработать так называемое «молочко», которым питаются личинки пчел.

Как было установлено д-ром Л. Д. Рейлингом, пчелы только в определенный период своей жизни выделяют воск; у очень молодых пчел он вовсе не выделяется, а у старых деятельность восковых желез замирает, поэтому выделяют воск пчелы только в определенный период своей жизни, когда они не летают за взятком и на них лежит обязанность так называемых «кормилиц» (летящих пчел).

М. Кюстенмахер особенно тщательно наблюдал за деятельностью рабочих пчел в возрасте около десяти дней, т. е. в том самом возрасте, когда они наиболее вырабатывают молочко. В этой стадии «кормилиц» пчелы всегда держатся в улье около червы и бросаются в глаза размерами своего тела. Они не являются исключительно кормилицами червы, а главным образом образовательницами молочка для детки. Для получения последнего они набирают в огромном количестве пыльцу в млечный желудок (*Chylus magen*), который лучше называть млечным желудком, а для разбухания этой пыльцы потребляют большое количество воды, приносить которую в улей лежит на обязанности старых летящих пчел, так называемых пчел-водоносов.

Таким образом пчелы-кормилицы являются как бы аппаратами для разбухания и переваривания пыльцы. Пыльцевые зерна сильнее губки всасывают воду. Воды требуется раз в пять больше, чем перги, и этим объясняется, почему пчелы весною так жадно собирают воду и тотчас же при недостатке ее уже испытывают очень сильную жажду.

От действия воды пыльца растрескивается, и содержащее ее, представляющее смесь из белка, сахара и масла,

освобождается в желудке. В этой массе в верхней части желудка собирается балзам, отделяющийся от пылинок вследствие смачивания водой внешней оболочки их, и разбивается на маленькие капельки от 2—3 мм в поперечнике, и тогда очищенное от него молоко выделяется через зобик. Накопившийся в молочном желудке балзам пчелы изрыгают наружу. Выделение балзама и негодных пыльцевых зерен легко происходит у пчел-кормилец, когда они производят движение всем телом, напоминающее встряхивание.

Пчелы-кормилицы никогда не изрыгают балзам в ячейки, а обычно на стены, где-нибудь в угол, в мало доступных трещинках; если же улей рамочный, они складывают балзам на стенки улья, на верхнюю поверхность рамочных планок в виде капелек, имеющих в ширину около 2—3 мм, хотя иногда можно встретить капли и больших размеров.

Такой свежесвыделенный прополис очень чист; кроме балзама он содержит в себе около 5% по весу пылинок. Будучи отложен в большом количестве на вертикальных стенках улья, он стекает вниз, оставаясь на стенках в виде небольших капелек. В старых ульях он образует на боковых стенках как бы блестящий чехол. Вследствие своей сиропообразной консистенции прополис очень мягок и прилипает ко всем предметам, с которыми приходит в соприкосновение.

Окраска свежесвыделенного прополиса бывает по большей части желтой и даже красной, а так как при той спешной работе, которая наблюдается в улье в пору усиленного червления, то одна, то другая пчела понадевает в свежесвыделенные капли прополиса, последний растаскивается ими по всей постройке и окрашивает ее в желтый, реже—в красноватый цвет, что легко наблюдать во время постройки пчелами свежих, белых сот.

Бальзам легко впитывается в воск, и в то время, когда семьи, не имеющие детки, долго тянут только бесцветную девственную вошину (понову) до тех пор, пока не заложат червы и пока у них не проявят своей деятельности вышеописанные пчелы-кормилицы, вырабатывающие молочко,—в это же время в старых ульях, полных червы, свежая, только что изготовленная белая вошина тотчас же почти окрашивается прополисом в желтый цвет.

Если капли свежего прополиса долго лежат на одном и том же месте и благодаря своей прилипчивости мешают пчелам работать, являясь неприятным уже отбором жизнедеятельности улья, то пчелы забирают эти капли и перетаскивают их куда-либо в другое место.

Пчелы часто примешивают к прополису различный сор из улья, прибавляют воску и, изготовив массу более плотной консистенции, переносят ее в различные места улья, употребляя на починку щелей.

Только в самых узких щелях, где чистый балзам держится благодаря прилипчивости и не стекает, пчелы употребляют его в дело таким, каков он есть, тогда как балзам с примесью различных веществ они употребляют для починки крупных отверстий и углов в улье, а также для суживания летного отверстия.

Таким образом исследование М. Кюстенмахера отвергает распространенное мнение о том, что пчелы собирают прополис с почек таких растений, как тополь, береза, ива, сосна, ель, пихта и др. Такой взгляд был высказан еще в глубокой древности, но, придерживаясь такого мнения, мы не в состоянии объяснить, почему весной прополиса в ульях мало, а к осени много.

Можно часто наблюдать у нас, что весной, когда на тополях и хвойных много еще смолистых выделений на почках, в ульях прополиса нет еще, а когда на почках

в летнюю пору смолы нет — прополис в изобилии появляется в ульях, и чем жарче, чем больше занос и чем меньше смолы на тополях, тем более прополиса в ульях. Это обстоятельство говорит в пользу того, что прополис пчелы берут не с почек тополей, хвойных и пр.

Чтобы исследовать, собирают ли пчелы непосредственно с растений пахучие смолы, М. Кюстенмахер произвел следующие опыты. Он расставил в саду различные бальзамы, по консистенции своей подходящие к бальзаму прополиса, а именно канадский бальзам, копайский бальзам, стираксовую смолу; а так как пчелы очень падки до канифоли и слизывают разогретую канифоль, пока она тепла, то М. Кюстенмахер смазал два улья слоем канифоли толщиной в нескольких миллиметров, а кроме того, смешав кусочки канифоли, а также сосновой смолы с розовым, лимонным и медовым эфирными маслами, повесил каждый из этих паратов отдельно на деревьях.

Все эти опыты дали автору отрицательные результаты. В то время когда пчелам нужен был свежий прополис, они не брали расставленных приманок, а прополис в ульях они все-таки откладывали, причем в нем не оказалось совершенно составных частей тех бальзамов и смол, которые были расставлены по саду и запахом своим не могли не привлечь их внимания.

Таким образом мы видим, что пчелы не собирают с почек прополиса таких деревьев, как тополи, ивы, конский каштан, хвойные и др., а вырабатывают его из пыльцы, как это выше изложено.

Но нельзя, конечно, отрицать достоверности фактов, наблюдаемых пчеловодами, указывающих, что пчелы собирают прополис или смолу, если найдут его вне улья.

Свойства прополиса.

Прополис, или, как его иначе называют — пчелиный клей, восковой клей, пчелиная смола, уза и т. д., в свежем состоянии очень мягок, всегда клейкий, очень ароматичен, горек на вкус и обыкновенно бывает зеленовато-желтого цвета или печеночного бурого цвета. В небольшом количестве он представляет собой прозрачные желто-бурые капельки. Старый прополис, смешанный с воском и соком из улья, имеет более темную окраску и становится менее клейким. При 15°C он становится хрупким и отличается от воска тем, что воск при этой температуре еще режется, тогда как прополис крошится.

Старые, много лет пролежавшие верхние слои прополиса очень крепки и хрупки, окраска их становится совершенно темной, а запах от них выделяется лишь при нагревании.

Прополис, к которому прибавлено не очень много воску, при сдавливании превращается в жирно блестящие ломтики.

Химический состав прополиса.

По своему составу прополис является очень разнообразным: прополис, собранный на пасеках в средней России, резко отличается от прополиса с закавказских пасек как по запаху, так и по другим свойствам. Это понятно, так как различные растения вырабатывают различные эфирные масла и смолы.

Хотя состав прополиса исследовался многими учеными (Гресгоффом и Сакком, Боришом, Кюстенмахером, Дитрихом, И. А. Каблуковым и И. Н. Заозерским и др.), но и до настоящего вре-

мени сведения о его составе являются смутными, неясными и разноречивыми.

Причина этого заключается: во первых, в неодинаковости состава исследуемого прополиса, взятого из разных различных местностей; во вторых, в трудности исследования ввиду того, что эфирные масла и смолы принадлежат к недостаточно исследованному отделу органических соединений.

Ввиду выказанного невозможно дать общую сводку сведений о составе прополиса, поэтому мы постараемся кратко изложить результаты исследований, полученных различными исследователями.

В состав прополиса, каким его собирают в ульях, составляя с рамок, стец, покрывек и т. д., входят: 1) твердые составные части, 2) воск и 3) бальзам.

Твердые составные части могут быть отделены, если прополис будут растворять в крепком винном спирте. Для этого прополис кипятят четыре-пять раз с двойным объемом спирта, фильтруют и еще в последний раз промывают осадок на фильтре горячим спиртом.

В осадке находятся все те твердые части, которые пчелы прибавляют к прополису, а также те части, которые прибавляются при его соскабливании, как-то: щепки, кусочки пчел и т. п.

Фильтрат (или то, что перешло через фильтр) представляет спиртовый раствор бальзама и воска. Процентное содержание воска в нем может быть самое разное, образное и зависит от того, откуда и как был взят прополис: из старых ульев или новых, с каких воинов счищали прополис и т. п.

При охлаждении спиртового раствора из него выпадает значительное количество воска, который собирают на фильтр, промывают сначала абсолютным, а затем 96-процентным спиртом, пока спирт окрашивается. Когда

же он перестает краситься, на фильтре остается белый воск. Этот воск, который Кюстенмахером обозначается буквой *A*, растворим в кипящем крепком спирте. Это указывает на то, что воск *A* представляет собой церин (т. е. часть пчелиного воска, растворимого в кипящем спирте). Это подтверждается тем, что согласно указаниям Гресгофа и Сакка он состоит главным образом из церотиновой кислоты.

Спиртовой фильтр *II*, получившийся от промывания осадка при добыче воска *A*, разбавляют водой до тех пор, пока спирт этого фильтра не станет 40-процентным. Образовавшийся при этом осадок тотчас же отфильтровывают и промывают 60-процентным спиртом. На фильтре остается воск *B*.

В покупном прополисе были найдены, кроме воска, парафин и церезин. Кюстенмахер так объясняет присутствие этих тел в прополисе: парафины вместе с церезином входят в состав фальсифицированной воины. Пчелы при постройке сот выгрызают последнюю до того, что от нее остается прозрачная пластинка, на которую они уже возводят натуральную восковую прослойку. Выгрызенную массу пчелы примешивают к прополису. Нельзя утверждать, что такое объяснение является совершенно верным.

Все спиртовые фильтраты и промывные жидкости после добычи воска *A* и *B* соединяют вместе и отгоняют в разреженном пространстве спирт и воду и таким образом получают бальзам, имеющий вид сиропа.

В состав его, по Кюстенмахеру, входят: 1) коричный спирт ($C_9H_{10}O$) и коричная кислота ($C_9H_8O_2$), 2) дубильные вещества и 3) смолы.

Коричный спирт находится в стираксе (смоле), образует блестящие иглы, запахом похожие на глицерин. Коричная кислота находится в толуанском и пе-

руанском бальзамах и в стираксе. Белые кристаллические иглы, плавящиеся при 133° , кипящие при 300° .

При помощи различных растворителей из бальзама удалось выделить эфирное масло в виде зеленатоватой жидкости, закристаллизовавшейся при сильном охлаждении (до -10 — -15°).

После выделения из бальзама эфирного масла остается чистая смола прополиса.

Смола, составляющая основную массу прополиса (ок. 60 — 85% всей массы по весу), представляет твердое хрупкое тело ¹⁾.

Мы вкратце изложили результаты исследования, проведенного М. Кюстенмахером.

Дитерих ²⁾ при своем исследовании пришел к не-
сколько иным выводам.

Для выяснения вопроса о химическом составе смолы он исследовал $2\frac{1}{2}$ кг покупной пчелиной смолы *Вienhagz, Firma Zechendorf, Dresden*. Сперва он растворял ее в петролейном эфире. При этом в раствор переходили "воск" и "бальзам" (так называет Дитерих часть прополиса, растворимую в петролейном эфире и отличающуюся от воска), а "смола" и твердые составные части отделились. Затем из раствора петролейный эфир отгонялся, а "бальзам" отделился от "воска" с помощью 70-процентного винного спирта, в котором бальзам растворяется, а "воск" — нет.

Прополис-бальзам представляет собой прозрачную коричневую жидкую массу, напоминающую скипидар лиственницы, с приятным запахом. Он растворяется в спирте, эфире и петролейном эфире.

¹⁾ Гресгофф и Сакх выделили из смолы особое вещество, состав коего они выразили следующей формулой: $C_{20}H_{30}O_8$. Но нельзя эту формулу считать точно установленной.

²⁾ *Dielectric Pharmaceutische Centralhalle*. 1911. № 39.

Что касается количества получаемого бальзама, то по Борису оно равно 8% , а по Дитериху — в одном случае 3% , а в другом — около 11% .

В бальзамах Дитерих не нашел коричневых кислот, на содержание которой указывает М. Кюстенмахер, но нашел ванилин и другие альдегиды. Как известно, ванилин находится в ванили в количестве до 2% .

На нерастворимую в петролейном эфире часть действовали спиртом, причем смола растворялась и таким образом отделялась от твердых составных частей.

После отгонки спирта получалась смола, представляющая коричнево-темную массу, с температурой плавления 90° — 106°C .

Из смолы были выделены 1) дубильные вещества (около 20%) и 2) следующие тела:

1. Пропорезен, растворимый в горячем и нерастворимый в холодном абсолютном спирте, температура плавления 76° — 83°C , при сжигании оставляет $1,08\%$ золы.

2. α -пропорезен — коричневый порошок, нерастворимый в эфире, плавящийся приблизительно при 182° — 187° .

3. β -пропорезен, составляющий часть смолы, нерастворимую в хлороформе. Температура плавления 124° — 125° . При омылении его получается особая кислота — прополис-кислота, возгоняющаяся в кристаллических иглах, плавящихся при 88° — 90° — 124° . Очевидно, β -пропорезен представляет эфир особого спирта (резенотанола) и прополис-кислоты, состав и свойства коих с точностью не определены.

4. То, что остается из сырой смолы после выделения из нее с помощью растворителей вышеуказанных пропорезенов, Дитерих назвал чистой прополис-смолой. Она представляет зеленовато-коричневую массу, плавящуюся при 70° — 73°C , растворяющуюся в эфире,

96-процентном спирте, хлороформе, амиловом спирте, уксусной кислоте, уксусном ангидриде, ацетоне и скипидаре, нерастворимую в бензоле, четырехлористом углероде, керосине, бензине, петролейном эфире.

Дистерих выделил из нее особую кислоту, названную им прополис-смоляной. Кислота при нагревании возгоняется в виде тонких игол, размыгачивающихся при 120° и плавящихся при $160-165^{\circ}$. Очевидно, иголки эти представляют смесь двух или нескольких тел. Кроме того, выделен спирт (пропорезенотанол), но состав как кислоты, так и спирта не удалось определить. Кислота желтого цвета, раствор ее в крепкой серной кислоте — кроваво-красного цвета.

К этому добавим результаты исследования, произведенного И. А. Каблуковым и И. Н. Заозерским.

Для того чтобы выделить эфирные масла из прополиса, последний перегонялся с водяным паром, причем для этого в первый раз было взято 57 г, во второй — 279 г прополиса. При этом перегонка продолжалась очень долго, и получилось очень много мутной перегонной воды (до 15—20 г). Первые перегоны пахли приятнее последующих, что указывало на то, что получается смесь различных тел. Чтобы собрать масло в меньшем объеме, мутная жидкость вторично перегонялась, и таким образом было собрано в первом случае 1,5 г (около $2,6\%$), во втором — около 10 г ($3,56\%$) и в третьем — около 10 г (4%).

Эфирное масло представляло прозрачную бледно-желтую жидкость с сильным приятным запахом. Число кислотности для него равно нулю (следовательно, свободных кислот в нем нет), а число эфирности колеблется около 70.

После того как из прополиса эфирные масла были отогнаны с водяным паром, оставшаяся часть прополиса была отделена от воды, высушена и обрабатывалась

петролейным эфиром (с температурой кипения 65°). Для этого прополис нагревался в колбе (соединенной с обратнo поставленным холодильником) с петролейным эфиром. Горячий раствор сливался, наливалась новая порция петролейного эфира, и так повторялось восемь раз. После того как из раствора выделялся петролейный эфир, получалась мягкая зеленовато-бурая масса, представлявшая смесь воска и бальзама. Из нее с помощью 70-процентного спирта был отделен воск. Бальзам, отделенный от воска, представлял прозрачную желтовато-бурую густую массу. При хранении в ней выделялись какие-то кристаллы.

Из оставшейся смолы при перегонке (в разреженном пространстве, при давлении 6,20 мм ртутного столба и $200^{\circ}-220^{\circ}$) отгонялась зеленовато-бурая смоляная масса с приятным запахом, напоминающим запах ладана.

Исследование эфирного масла и бальзама продолжается.

Из всего вышесказанного видно, что для химического состава прополиса нельзя установить каких-либо границ, подобно тому как это сделано для воска и меда.

Применение прополиса.

В настоящее время применение прополиса более ограничено, чем было в прежние времена. В древности, еще до начала нашей эры, он считался лекарственным средством, и вплоть до XVIII столетия им пользовались для лечебных целей.

Употребляемый в качестве пластыря, прополис действует как смягчающее средство, а бальзам, находящийся в прополисе, является весьма простым средством, стягивающим раны.

Для внутреннего употребления прополис с его балзамом не годится, так как проходит через желудок и кишечный канал, нисколько не изменяясь.

Прополис исчез в результате из аптечного обихода, так как сбор его пчеловодами производился с трудом и цена на него всегда стояла высокая. Его старались заменять в аптеках с лечебной целью смолой с тополиных почек — тополевым маслом.

Как лак балзам очень ценится, так как засыхая дает поверхности зеркальногладкими.

Прополис является превосходным материалом для лака, и особенно в применении к обработке деревянной посуды. Поверхность такой лакированной посуды зеркально гладка и настолько устойчива, что не сходит долго от влияния горячей воды.

Приготавливается лак следующим образом. Прополис выскабливается из улья деревянными щепочками, щепочки с прополисом собирают в кучу и потом при содействии нагревания и пресса выделяют прополис, который потом лишь промывается. Полученный прополис выливается в сосуд с горячим льняным маслом. Смесь эту в нагретом состоянии выдерживают несколько дней, а иногда и до двух недель. К прополису прибавляется еще небольшое количество воска. Отношение составных частей смеси, составляющих лак, таково:

прополис	1 часть
воска	1/2 часть
льняного масла	2 части

Деревянная посуда, назначенная для лакирования, опускается в приготовленную смесь на $\frac{1}{4}$ часа, после чего ее вынимают из смеси и обтирают шерстяной тряпочкой.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
I. Мед, его состав и свойства.	
Составные части меда	3
Нектар	7
Химический состав нектара	10
Медвяная роса	20
Цветень	23
Созревание меда	25
Физические свойства меда	30
Химический состав меда	31
Ферменты в меде	40
Витамины в меде. Целебные свойства меда	45
Яловитый мед	50
Фальсификации меда	53
Простейшие способы открытия примесей в меде	59
II. Пчелиный воск, его физические и химические свойства.	
Происхождение воска	67
Беление воска	74
Состав воска и его физические свойства	78
Вещества, служащие для примеси к пчелиному воску (суррогаты воска)	90
Открытие примесей в воске	94
III. Прополис (пчелиный клей, уза).	
Происхождение прополиса	110
Свойства прополиса	116
Химический состав прополиса	—
Применение прополиса	122

60 коп.
Папка 15 коп.

3 22789/588

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА — ЛЕНИНГРАД

БИБЛИОТЕКА ПРАКТИЧЕСКОГО ПЧЕЛОВОДСТВА

под редакцией проф. Н. М. КУЛАГИНА

Среди сравнительно большой пчеловодной литературы БИБЛИОТЕКА ПРАКТИЧЕСКОГО ПЧЕЛОВОДСТВА займет свое особое место.

В БИБЛИОТЕКЕ

ОСВЕЩЕНЫ все добытые до сего времени данные по всем вопросам пчеловодного дела на основе опыта как русской, так и зарубежной практики.

ПРИНЯТЫ ВО ВНИМАНИЕ районные условия пчеловодения.

ВЫЯВЛЕНЫ ясно и определенно те научные и практические основы, на которых должно строиться и дальнейшее рациональное пчеловодство в разных районах СССР.

ИСПОЛЬЗОВАН богатый практический материал прежней периодической пчеловодной литературы.

Материал БИБЛИОТЕКИ доступен прошедшему начальную школу крестьянину и представит интерес и для пчеловода-специалиста.

„БИБЛИОТЕКА ПРАКТИЧЕСКОГО ПЧЕЛОВОДСТВА“

состоит из 13 выпусков, посвященных следующим отдельным вопросам:

1. Кожеевников Г. А., проф. Как живут и работают пчелы.
2. Кожеевников Г. А., проф. Болезни и враги пчел.
3. Буткевич А. С. Уход за пчелами весной. Стр. 120. Ц. в папке 75 к.
4. Титов А. Е. Летние работы на пчельнике и искусственный вывод маток.
5. Вишняков Ф. А. Осенние и зимние работы на пасеке. Стр. 148. Ц. в папке 90 к.
6. Каблуков И. А., проф. О меде, воске, пчелином клее и их подмесах. Стр. 124. Ц. в папке 75 к.
7. Красноперов С. К. Обработка воска и производство искусственной вошины. Стр. 76. Ц. в папке 55 к.
8. Талиев В. И., проф. Научные основы учения о медоносцах и связи с их районизацией. Стр. 188. Ц. в папке 1 р.
9. Веприков И. Н. Культура медоносных растений в крестьянском хозяйстве СССР.
10. Красноперов С. К., Брюханенко Н. Н. Главнейшие системы ульев и принадлежности пчеловодства. Стр. 139. Ц. в папке 85 к.
11. Шамановский В. Ю. Главнейшие способы ведения пасеки (медовое, восковое и роевое хозяйства). Стр. 116. Ц. в папке 80 к.
12. Веприков П. Н. Экономическое значение пчеловодства в СССР, роль его в крестьянском хозяйстве и мероприятия для его развития.
13. Панков Н. Е. Кооперация в пчеловодстве.

ПРОДАЖА ВО ВСЕХ МАГАЗИНАХ И ОТДЕЛЕНИЯХ ГОСИЗДАТА