

Проф П. П. Будников.

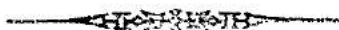
РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ В ТЕХНО-ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

(Органическая часть).

Выпуск II.

При участии асс. П. И. Грюнберга, асс. П. В. Золотарева, проф. Н. И. Плановского, асс. И. М. Хайлова и проф. С. Г. Шиманского.

Издание Иваново-Вознесенского Политехнического Института.



ПЕТРОГРАД.
1920.

*Печатается с разрешения Ректора Иваново-Вознесенского
Политехнического Института,*

ОГЛАВЛЕНИЕ.

	СТР.
Предисловие	5
<i>Микроскопические исследования</i>	7
Ультрамикроскоп	10
Исследование волокнистых веществ	—
Микроскопическое исследование	11
Исследование химическим путем	12
Литература	13
<i>Дрожжевое производство</i>	16
Исследование дрожжей	19
Определение сбраживающей способности	—
Определение всхожести дрожжей	—
Определение содержания крахмала	—
Литература	—
<i>Исследование бродящей среды</i>	20
Приготовление окрашенных препаратов, предназначенных для более долгого сохранения	25
Количественное определение бактерий по способу Petri	—
Приготовление сусленой желатины	26
Приготовление молочной желатины	—
Стерилизация питательной среды	—
Стерилизация чашек Petri	—
<i>Уксусное производство</i>	30
Аналитические методы исследования уксусной кислоты	33
Определение концентрации кислоты	—
Определение алкоголя	—
Определение присутствия минеральных кислот	—
Определение H_2SO_4	—
Определение HCl	—
Определение HNO_3	34
Литература	—
<i>Крахмальное производство</i>	—
Аналитические приемы контроля производства крахмала	38
Исследование картофеля	—
Определение содержания сахара в картофеле при помощи брожения	40
Определение крахмала в мезге	—
Исследование крахмала	41
<i>Производство крахмальной патоки и крахмального сахара</i>	44

	СТР.
Исследование крахмальной патоки и крахмального сахара	46
Литература	47
<i>Жиры и жирные масла</i>	—
Аналитические методы и приемы исследования жиров и масл	51
Определение коэффициента обмыливания	—
Определение коэффициента кислотности	—
Иодное число (число Гюбля)	52
Литература	53
<i>Мыловаренное производство</i>	—
Аналитические приемы и методы исследования мыла	56
Определение воды в мыле	—
Определение общей щелочности и общего количества жира в мыле	—
Определение едкой щелочи в мыле	57
Определение свободных жирных кислот в мыле	—
Объемный метод определения свободных жирных кислот в мыле	—
Определение нейтрального жира	58
Литература	—
<i>Кожевенное производство</i>	—
Оценка дубильных материалов	62
Экстракция дубильных веществ	—
Определение общего содержания экстракта	63
Определение дубильных веществ	—
Определение достоинства кожи	65
Физическое испытание	—
Химическое исследование кожи красного дубления	66
Исследование хромовой кожи	72

Предисловие.

Второй выпуск „Руководства к практическим занятиям в техно-химических лабораториях“ представляет собою непосредственное продолжение 1-го выпуска и составлен по тому же плану.

В виду того, что в данном выпуске затрагивается большее число отраслей химической технологии, то, кроме упомянутых раньше сотрудников асс. П. И. Грюнберга, асс. П. В. Золотарева, асс. С. М. Синявского и асс. И. М. Хайлова и проф. С. Г. Шиманского, принял участие проф. Н. И. Плановский. Неоцененную услугу оказал Иваново-Вознесенский Политехнический Институт, приняв на себя издание настоящего Руководства.

Большой интерес к данному труду проявили проф. К. К. Блахер и проф. Н. М. Гайдуков, которые дали ценные указания и советы.

Наконец, ко всему вышесказанному добавляю, что своим появлением в свет данное Руководство обязано исключительно трудам проф. Э. Э. Керн, который взял на себя также и ведение корректуры, за что и приношу ему глубокую благодарность.

Проф. П. П. Будников.

Иваново-Вознесенск.

16 июля 1920 г.

Микроскопические исследования.

При исследованиях с микроскопом необходимо указать на следующие весьма существенные условия правильного его употребления.

Заметив положение микроскопа в ящике, его следует брать за крупные части и осторожно вынимать. Особенно надо избегать резких изменений температур. В чрезмерно теплом месте или на солнце микроскоп никогда не должен стоять, так как от этого портится клей, связывающий чечевицы.

Самый лучший свет для исследования дают серобелые равномерно рассеянные облака. Для исследования самых тонких деталей строения диатомей и мелких непрозрачных предметов, применяют прямой солнечный свет, который можно концентрировать посредством осветительной чечевицы, причем, однако, его следует смягчать пластинкою из синего стекла, помещенной на диафрагме. Особенно следует избегать желтый свет некоторых (напр. керосиновых) ламп. Если же необходимо применить этот свет, то характер его изменяют синей пластинкой.

Для слабого, не более чем 100-кратного увеличения, применяют плоское, а для значительных увеличений—вогнутое зеркало. Пользуясь же осветительным аппаратом Abbé, зеркала применяют как раз в обратном порядке. При многих исследованиях достаточно самой маленькой или следующей за нею диафрагмы, потому что определительная способность микроскопа при них выше; при употреблении ирис-диафрагмы, обыкновенно достаточно открыть ее на 3—5 мм. При рассматривании окрашенных бактерий масляными имерсиями можно употреблять конденсор вовсе без диафрагмы, вполне раскрытый ирис; при рассматривании же неокрашенных бактерий диафрагму суживают, даже при очень сильных освещениях, так как иначе контуры утопают в окружающем резком свете. Чтобы достичь наибольшего эффекта осветительного аппарата, напр. при рассматривании деталей строения диатомей при косом освещении, рекомендуется поместить каплю масла между верхней чечевицей осветительного аппарата и

предметным стеклом. Конденсор устанавливают обыкновенно так, чтобы верхняя чечевица его находилась на одном уровне с предметным стеклом. Звездообразная диафрагма употребляется для центрального затемнения поля зрения при рассматривании непрозрачных объектов.

Переменяя объективы, нужно соблюдать крайнюю осторожность, не дотрагиваться пальцами до чечевиц и следить за тем, чтоб объектив не упал, хотя бы только на предметный столик, так как при этом портятся стекла и центрировка их. При установке следует помнить: чем значительнее увеличение объектива, тем меньше расстояние между ним и объектом и наоборот. С фокусным расстоянием разных систем полезно ознакомиться с самого начала.

В случае, когда нужно между обращенными друг к другу поверхностями покрывного стеклышка и нижней чечевицей объектива поместить капельку воды, ее берут исключительно чистую—дистиллированную. Капельку воды или масла в таких случаях наносят посредством волосной кисточки. Прежде чем смачивать водой покрывное стеклышко и чечевицу объектива, на них нужно слегка подышать во избежание образования мелких пузырьков воздуха.

По окончании исследования, следует старательно вытереть иммерсионные чечевицы до-суха чистою весьма мягкой тряпочкой или замшей.

Для определения степени увеличения пользуются объективным микрометром, представляющим собою стекло, на котором начерчен на равных и очень близких расстояниях ряд штрихов; напр. 100 черточек в 1 мм. Объективный микрометр при данном объективе окуляре и длине тубуса, помещают на предметный столик микроскопа, а рядом с ним на равной высоте кладут лист бумаги с наведенной на нем линией определенной длины, напр. 50 мм. Одним глазом смотрят в микроскоп, а другим на начерченную линию и замечают, какому числу делений она равняется. Допустим напр. она равняется 14 делениям—это значит, что $\frac{14}{100}$ мм. нам кажутся занимающими длину в 50 мм., следовательно увеличение равно $\frac{50}{0,14} = 357$ или круглым числом 360.

Для определения размеров рассматриваемых предметов, пользуются окулярным микрометром, представляющим собою также стеклышко с нанесенными на нем штрихами, но помещаемое не на предметный столик, а между чечевицами окуляра. Деления окулярного и объективного микрометров находятся в определенных отношениях.

При наблюдении держат оба глаза открытыми по возможности приблизив глаз к окуляру, при этом пользуются попеременно правым

и левым глазом. Для исследований пользуются слабыми или средними окулярами, сильные же окуляры главным образом употребляются для измерений. Окулярное усиление не может заменить об'ективного, так как только более сильный об'ектив увеличивает производительность оптического инструмента. Пыль с поверхности стекол смахивают сухой тонкой волосяной кисточкой. Если же этим путем не удастся удалить грязь, то берут тонкую совершенно мягкую полотняную тряпочку и намочив ее немного дистиллированной водой или же подышав на самую чечевицу, обтирают последнюю. Крепко приставшую грязь удаляют тряпочкой, смоченной спиртом или бензином, действуя очень осторожно (в особенности при бензине) дабы жидкости эти не проникли между оправой чечевицы и не испортили клея, связывающего стекла. С металлических частей грязь удаляют посредством сухой или смоченной каплею керосина мягкой тряпочкой или замшей, проводя ими по чертам нанесения политуры, а не поперек этих черт, иначе лаковый слой, покрывающий металлические части может испортиться.

Ознакомившись с обращением оптического инструмента, в высшей степени важным является приобретение навыка в ориентировке исследуемых об'ектов. Как предварительные работы для этой цели рекомендуется выполнение следующих задач по микроскопии:

- 1) рассмотрение на покрывном стекл. загрязнений от прикосновения,
- 2) " капелек жира,
- 3) " пузырьков воздуха,
- 4) " пыли,
- 5) " белковых веществ,
- 6) " загрязненной воды, содерж. органич. и неорг. вещ.,
- 7) " раствора клея + танина,
- 8) " хлорист. калия — наращения и растворения кристал.,
- 9) " медного купороса + соды,
- 10) " медного купороса (кристал.) + желт. кров. сол.,
- 11) " хлорист. железа + желт. кров. соли;
- 12) " крахмальных зерен.

На вычищенное помощью алкоголя, бензина, или просто мыла и высушенное предметное стеклышко наносят каплею дистил. воды при помощи стеклян. палочки. В эту капельку помещают исследуемый об'ект, распределяют его возможно равномерно и тонко по всей капле помощью платиновой проволоки и прикрывают покрывным стеклышком. Легким надавливанием ногтя мизинца вытесняется излишек воды, а также пузырьки воздуха из-под покрывного стекла. После удаления излишка воды фильтровальной бумагой, препарат готов к исследованию и его переносят на столик микроскопа. Исследование каждого

препарата производится сначала слабым увеличением, и только в случае надобности сильным, причем следует помнить, что чем сильнее системы, тем меньше и расстояние между объективом и объектом.

Окрашивание препарата под микроскопом производится так, что с одной стороны к краю покрывного стеклышка подносят каплю разведенной краски или реактива помощью стеклян. палочки, а с противоположной стороны высасывают фильтровальной бумажкой. Окрашивание следует производить осторожно, чтобы не испачкать объектив, а также и столик микроскопа.

Ультрамикроскоп.

С введением в микроскопическую практику ультрамикроскопа, построенного на принципе контраста освещений, явилась возможность наблюдать частички протяженностью от 0,2 до 0,005 микр.; достигается это помощью освещения поля зрения сильными источниками света—дуговой лампой или прямыми солнечными лучами, причем ни один луч не попадает в окуляр прямо, а лишь отраженно (дифракционно), делая объекты как бы самосветящимися.

Существенно важными условиями пользования ультрамикроскопом является:

1. Пользование сильным светом с нацело открытой диафрагмой;
2. Объекты должны лежать в воде или масле, но не в воздухе или в оптически мутной среде;
3. Иммерсия (вода, масло) между осветительным прибором (параболоид-конденсор и др.) и предметным стеклом;
4. Толщина слоя между покрывным и предметным стеклами должна быть наименьшая.

Ультрамикроскопический метод исследования дает возможность детально выяснить внутреннее строение тех или иных волокнистых материалов и был впервые для этой цели применен проф. *Н. М. Гайдуковым*.

Исследование волокнистых веществ.

При исследованиях волокнистых веществ применяются микроскопические и химические методы; причем над волокнистым материалом в большинстве случаев производится ряд подготовительных операций, требующих знания химических свойств волокна. В тех случаях, когда желательно волокна обезжирить, то применяют эфир, бензин, четыреххлористый углерод, сернистый углерод и т. п.; удаление шлихты

производится 1% раствором марсельского мыла при кипячении, нагреванием с диастофором (10 гр. в литре воды при 40—50°С) или 1% H_2SO_4 или HCl . Обесцвечивание—хлорной известью и гидросульфитом.

Микроскопическое исследование.

Пряжа, а из тканей выдернутые нити, разделяются раскручиванием и иглой на волокна; форма, длина, диаметр, толщина стенок и инкрустирующие вещества характеризуют его природу.

Древесная клетчатка представляет собою тонковолокнистую массу в виде отдельных коротких клеточек. В присутствии инкрустирующего вещества (лигнина), обработанная древесина дает с серно-анилиновой солью — желтое, с флороглюцином — красное окрашивание. Дешевые сорта бумаги состоят преимущественно из древесной целлюлозы; лучшие сорта содержат примесь тряпья, а самая чистая бумага, как-то фильтровальная готовится исключительно из тряпья.

Лен. а) Плохо очищенное или сырое волокно имеет на поверхности следы паренхимы, клеточной оболочки, одревеневших и инкрустирующих веществ, склеивающих клетки волокна в пучки, для которых характерна при поперечном срезе многогранная форма. Клетки из комля многогранности не имеют, округлы и сходны с пенькой.

б) Очищенный лен—гладкая глухая веретенообразная клетка, поверхность с продольной полосатостью и поперечными резкими коленчатыми узловатыми сдвигами. Стенки клеток толстые с нитевидным каналом, содержащим почти всегда остатки протоплазмы. При обработке Швейцеровым реактивом волокно укорачивается, неравномерно разбухая, а канал приобретает зигзагообразный вид; если действие реактива доводится до конца, то происходит полное растворение без остатков кутикулы.

Пенька. Концы клеток закруглены. В поперечном срезе пучки с кругловато-сплюснутой формы, многогранности как у льна нет. Признаки бесспорны только для волокон, добытых у срединной и верхушечной части стебля. Вообще микроскопическая картина приближается к льняным волокнам. От Швейцерова реактива волокна пеньки разбухают с типичной для них гармониевидной складчатостью.

Джут. Волокна гладкие без сдвигов. Канал широкий, местами суживающийся, а иногда и прерванный; при поперечном сечении канал кажется почти правильным кругом. В Швейцеровом реактиве волокна набухают немного и окрашиваются в голубой цвет.

Хлопок—это волоски семян хлопчатника, состоящие из отдельных вытянутых, внутри полых, свернутых в спираль клеток. Длина всего волокна колеблется для различных сортов хлопчатника от 10—

50 мм.; в ширину средняя часть их имеет от 12 до 42 μ ($\mu=0,001$ мм.). Внутренняя полость волокна весьма значительна сравнительно с толщиной стенки. При обработке NaOH крепостью 20—30° Вé при 10—20° С волокно выпрямляется, становится цилиндрическим, а канал превращается в линию. От действия реактива Швейцера главная составная часть волокна — клетчатка сильно разбухает и при этом разрывает наружную кожицу-кутикулу, давая выход разбухшей клетчатке, местами же собирается складками, образуя перехваты. От дальнейшего действия аммиачного раствора окиси меди разбухшая клетчатка растворяется.

Шерсть. Микроскопическая картина чрезвычайно разнообразна и меняется не только от рода животного, но даже и места, в котором оно живет.

Если на волокна овечьей шерсти посмотреть под микроскопом, то можно заметить, что они представляют собою организованные волокна, состоящие из трех слоев: 1) наружной кожицы—эпидермиса, 2) промежуточного—коркового (волокнистого) слоя и 3) внутреннего—сердцевинного слоя. Наружная кожица—эпидермис состоит из прозрачных тончайших, различно расположенных относительно друг друга чешуевидных пластинок, которые легко отделяются от стебля при обработке шерстинки слабой серной кислотой и едким кали при слабом нагревании.

Искусственная шерсть, получаемая из старого шерстяного тряпья, характеризуется рваными рассщипанными концами, бесчешуйностью и разноокрашенностью.

Шелк —слизистое выделение шелкоичного червя, состоящее из серицина и фиброина. Он представляет собою двойную, очень тонкую, круглую, блестящую нить. Серицин отличается большой растворимостью в подогретой воде и, особенно, в горячей слабо-щелочной, в то время, как фиброин при этих условиях не изменяется. Реактив Швейцера медленно растворяет фиброин нити шелка, а серицин остается нерастворимым.

Шелк искусственный от натурального отличается значительной шириной волокон. Поперечное сечение—бисквитообразной формы (только для растительного шелка).

Исследование химическим путем.

Химические методы распознавания растительных и животных волокон очень разнообразны; характернейшие из них следующие.

1. При горении растительные волокна распространяют едкий дым и газообразные продукты сгорания с влажной лакмусовой бумажкой

показывают кислую реакцию. Всякое растительное волокно, сгорая очень легко и быстро, оставляет белую легкую золу. При сгорании же животных волокон выделяется газ с запахом жженого пера и остается об'емистый, вспученный, трудно сгораемый уголь; продукты сгорания с влажной лакмусовой бумажкой показывают щелочную реакцию.

2. В кипящем 10% растворе едкого калия или натрия животные волокна растворяются, растительные же остаются без изменения.

3. В Швейцеровом реактиве растворяется целлюлоза и шелк, а шерсть остается без изменений.

4. Крепкая азотная кислота окрашивает животное волокно при нагревании в желтый цвет.

5. Концентр. серная кислота с небольшим количеством воды и 20% алкогольным раствором α — нафтола окрашивает растительное волокно в фиолетовый цвет, а животное — в желтый.

6. Естественный шелк в Фелинговой жидкости растворим, а искусственный нет. При определении смесей различных волокон химическим путем пользуются специально разработанным ходом анализа. Для установления же количественного отношения волокон пользуются исключительно микроскопом. Некоторые характерные реакции представлены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА: Н. М. Гайдуков. Микроскоп и ультрамикроскоп, 1915; Н. М. Гайдуков. Ультрамикроскопические исследования, 1912, Von Heurck, H. Le Mikroscope; Able, E. Gesammte Abhandlungen 1904; Die optische Instrumenten von Rohr, aus Natur u. Geistwelt; Journal of Royal Mikroskopical Society; Siedentopf, H. Ultramikroskopische literatur; Zeitss - Wetzlar, Dunkelfeldbeleuchtung; Архангельский, А. Г., Волокна, пряжа и ткани, 1914; von Behrens, H. Anleitung zur Mikrochemischen Analyse; Zeiss, Beschreibung der Einrichtungen zur Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen.

ВОЛОКНИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА.

РЕАКЦИИ.		РАСТИТЕЛЬНОГО										ПРОИСХОЖДЕНИЯ.									
		Солома.		Древесина.		Джут.		Пенька.		Лен.		Хлопок.		Искусственный шелк, кроме желатина.		Животного происхождения.		Минерального происхождения.			
		Белен. целлюл.	Шлиф. целлюл.	Белен. целлюл.	Сур.	Бел.	Сур.	Бел.	Сур.	Бел.	Сур.	Бел.	Сур.	Бел.	Сур.	Бел.	Сур.	Бел.	Сур.	Бел.	
При стора-нии.	Запах.	Ж	ж	е	н	а	я	б	у	м	а	г	а			Жженный	волос.				
	Реакция продуктов горения на лакмус.	К	и	с	л	а	я	р	е	а	к	ц	и	я		Щелочная реакция.					
Карбонизация 3% H ₂ SO ₄ и сушка при 110°.				У		г		о		л		ь				Не изменяется.					
Кипячение в 10% растворе NaOH или KOH.			В о	л о	к	на	не	ра	ст	во	ря	ют	ся.			Растворяются.		Не растворяются.			
Реактив Швейцера.							Окрашиваются в голубой цвет и слабо набухают.									Медл. перекиснит фиброинные нити в раствор.					
Цинкхлорид		Желт. голуб., голубовато-фиолетов.	Голубой до голубовато-фиолетов.	От светло до темного желтого.	Голубой до красно-фиолетового.	Желт.		Желт.	От светло до темновинно-красного.	Фиолетов.	Фиолет-красный.	Фиолет.				От желтого до красноватого-желтого.					
I + IK		Желто-коричнев., часть желто-серого.	Серый.	Желто-коричнев., часть желтый.	От светло-серого до темно-серого.	Желто-коричневый, часть желтый.		От	светло	до	темно-	коричневого.									
Флороглацин + HCl				Красное окрашивание.						*)											
Щелочной раствор свинца.																Не чернеет.	Чернеет.				

*) Хорошие сорта льна не дают реакции на флороглucin.

Дрожжевое производство.

Словом дрожжи в общежитии и в технике обозначают фермент спиртового брожения. Дрожжи, применяемые для различных технических целей, представляют собою скопление микроскопических грибов, относящихся к семейству *сахаромыцетов* (*Saccharomycetes*).

Дрожжи известны в многочисленных видах и расах. Они представляют собою соединенные или отдельные микроскопические клетки овальной или круглой формы, достигающей 0,007—0,012 мм. в поперечнике. Дрожжевая клеточка состоит из протоплазмы, клеточного сока, жировых капель и окружена снаружи оболочкой, вещество которой несколько отличается от целлюлозы высших растений и носит название микоцеллюлозы. Окрашивая клеточку дрожжей (пикриновой кислотой, гематоксилином или осмиевой кислотой) можно обнаружить клеточное ядро, которое по *Ганзену*, имеет круглую или дисковидную форму и иногда достигает $\frac{1}{3}$ диаметра клетки *). Размножаются дрожжи обыкновенно почкованием; гораздо реже, например, при недостатке питания, размножение происходит „спорами“.

В состав дрожжей, как показывает химический анализ, входят углеводы, азотистые вещества и минеральные соли (K, Ca и Mg соли фосфорной и серной кислот), а потому для роста и размножения их необходима такая среда, в состав которой входят вышеуказанные вещества.

Лучшей питательной средой для культуры дрожжей являются виноградный или плодовой сок и пивное сусло; искусственная питательная смесь готовится растворением в 100 гр. воды 10—15 гр. тростникового сахара, 1 гр. пептона, 0,5 гр. KNa_2PO_4 , 0,25 гр. MgSO_4 и 0,05 гр. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Для приготовления твердой питательной среды, к этим жидкостям прибавляют 8—10% желатина. При нагревании дрожжей в воде до температуры свертывания белка, т. е. до 75° они умирают; сухие дрожжи переносят колебания температуры от -100° до $+100^\circ$. Брожение может происходить при температуре 0° — 50° C. При низкой температуре оно происходит медленно, при 16° довольно сильно, а optimum размножения и брожения лежит между 28° и 34° C. Дрожжи не размножаются в растворе сахара, если концентрация его доходит до 60%. Лучше всего сбраживаются растворы, содержащие 12—20% сахара.

*) Гоппе Зейлер показал присутствие в ядре нуклеина.

Ядовитыми веществами для дрожжей являются соли ртути, свинца, меди и серебра, крепкий алкоголь, карболовая, салициловая, борная и серная кислоты, эфир, хлороформ; сернистый углерод, свободные основания и жирные кислоты: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная (уже 0,1%), капроновая и др.; менее восприимчивы к молочной, винной и яблочной кислотам. Так как дрожжевые грибки менее чувствительны к действию противогнилостных веществ, чем бактерии, то прибавляя небольшие количества их к бродящей жидкости, можно задерживать другие, часто вредные, виды бактериального брожения.

Различают дрожжи *культурные и дикие*. Культурные дрожжи разводятся специально для технических целей и, смотря по назначению, они носят название винокуренных, прессованных и пивных. Культурные расы дрожжей принадлежат общему виду дрожжей *Saccharomycès cerevisiae*. Их существует много пород и рас. Расы дрожжей разводимые для винокурения должны производить по возможности быстрое и сильное сбраживание; производимые же расы дрожжей для производства хлебопекарных дрожжей, должны сильно размножаться, энергично выделять CO_2 и отличаться малой пептонизирующей способностью и прочностью при сохранении. В пивоварении требуются породы дрожжей, которые вырабатывают в пиве известные вкусовые вещества, легко осаждаются и, кроме того, вызывают определенную степень сбраживания.

Различают дрожжи *верхового и низового брожения*. Первые дрожжи развиваются хорошо при температуре 14—24° и выше, во время брожения держатся около поверхности жидкости, а по окончании спускаются на дно. Верховое брожение протекает значительно быстрее низового. Дрожжи низового брожения выносят низкую температуру лучше, чем дрожжи верхового брожения и еще энергично бродят при температуре немного выше 0°. Во время брожения эти дрожжи не поднимаются на поверхность жидкости, а остаются на дне чана. На большинстве пивоваренных заводов (кроме английских) применяются дрожжи низового брожения, так как пиво при низкой температуре дображивания приобретает более тонкий вкус, из него на холоду полнее выделяются белковые вещества (глютин) и уже при обыкновенном давлении растворяется значительное количество CO_2 . В винокурении же и производстве хлебопекарных дрожжей, применяются исключительно дрожжи верхового брожения. В производстве прессованных дрожжей имеют значение высокий выход дрожжей и подъемность их. Верховые и низовые дрожжи в заводской практике разделяются на сильно сбраживающие, слабо сбраживающие и со средним перебродом.

Одни из этих дрожжей выделяются из бродящей жидкости в виде хлопьев, сравнительно быстро осаждающихся на дно и раньше чем сбродят все вещества способные к брожению. Другие отличаются пылеобразным характером, дольше находятся взвешенными в бродящей жидкости и производят более полное сбраживание.

Молодые дрожжевые клетки имеют овальную форму, а по окончании бурного брожения образуют пленку, состоящую из удлинённых клеток; спорообразование происходит скорей всего при 30°, а именно: через 20 часов.

Из дрожжей некоторых заводов удалось выделить такие породы дрожжей, которые не сбраживают некоторых мальтодекстров и они поэтому производят при благоприятных условиях более слабое сбраживание. Эти дрожжи названы дрожжами типа *Заац*, а наиболее сильно сбраживающие и часто встречающиеся культурные дрожжи относятся к типу *Фроберг*. Первые сбраживают только мальтозу сусла, а вторые также и декстрины, близкие к мальтозе.

Что касается *диких дрожжей*, то они большею частью мельче культурных и клетки их имеют более вытянутую форму. Некоторые из диких дрожжей не образуют спор (микодерма, торуля, некоторые виды апикулятуса), но большинство их дает споры скорей, чем культурные дрожжи. Некоторые дикие дрожжи дают споры характерной формы (напр. аномалюс).

Из диких дрожжей в технике наибольшее значение имеют винные дрожжи или эллиптические—*Saccharomycetes ellipsoideus* I.

Грибок встречается на поверхности зрелых ягод и винограда и обуславливает вместе с другими *Saccharomycetes* самоброжение виноградного сусла и сока других плодов и ягод. В настоящее время уже получены чистые культуры дрожжей, пригодных для виноделия и ими пользуются для выделки вин. Диких дрожжей существует много видов и рас. Наиболее изучены Ганзеном следующие виды: *Saccharomycetes Pastorianus* I, II и III (клетки вытянуты), *Saccharomycetes ellipsoideus* I и II, *Saccharomycetes exiguus*, *Saccharomycetes apiculatus*, *Mycoderma cerevisiae* и др.

Многие расы диких дрожжей являются весьма вредными в технике брожения, так как попадая в бродящую жидкость, сообщают неприятный и горький вкус и плохой запах.

Если прибегать к чистым культурам дрожжей, то можно быть вполне уверенным в хорошем исходе брожения. Благодаря чистым культурам дрожжей можно сообщить продукту (пиву) определенные желательные свойства.

Исследование дрожжей.

Определение сбраживающей способности.

Под сбраживающей способностью разумеют сумму разлагающего действия дрожжей в известный промежуток времени. Для этого определения помещают 400 к. с. 10%-ного раствора тростникового сахара в специальный прибор, добавляют 5 гр. дрожжей и подвергают брожению при 30° С. Через 24 часа определяют потерю в весе, которая для хороших дрожжей равна 8—14 гр.

Определение всхожести дрожжей.

Под всхожестю дрожжей разумеют степень энергии, с которой наступает брожение в растворе сахара с момента прибавления к нему дрожжей. Всхожесть эта выражается количеством выделяемой угольной кислоты. Определение может быть произведено при помощи специальных аппаратов—Гайдука или Куссерова. Прибавляя 10-гр. дрожжей к 400 к. с. 10%-ного сахарного раствора подвергают его брожению. Стлянку с жидкостью помещают в водяную баню при 30° С и оставляют ее при этой температуре в течение 1 часа с открытым ходом для CO_2 . В следующие 30 минут, образующуюся CO_2 отбирают в измерительную трубку и определяют ее количество. Хорошие дрожжи дают в третьи полчаса брожения 250—400 к. с. CO_2 .

Определение содержания крахмала.

Содержание крахмала в дрожжах можно определить отмучиванием или инверсионным методом (инверсия, нейтрализация и выделение белковых веществ) и последовательным восстановлением раствора Fehling'a—весов. способ.

Биологическое исследование.

При помощи микроскопических исследований следят за ходом брожения. Определяют чистоту дрожжей, их образование и рост, присутствие диких и поршистых видов, маслянокислых и молочнокислых бацилл, а также плесневых грибов.

ЛИТЕРАТУРА. Hansen, E., Untersuchungen aus der Praxis der Gärungsindustrie; Iørgensen, A., Die Hefe in der Praxis, 1901; Iørgensen, A., Mikroorganismen

der Gärungsindustrie, 1909; Kayser, E., Les levures; Lindnes, P., Mikroskopische Betriebskontrolle in d. Gärungsgewerben, 1909; Hans Euler, Allgemeine Chemie der Enzyme, 1910; Klöcker, A., Die Gärungsorganismen; Lafar, F., Handbuch der technischen Mykologie; Простосердов, Н. Н. Алкогольное брожение, 1910; Омелянский, В. Основы микробиологии, 1909; Вортман, Применение и действие чистых дрожжей в виноделии

Исследование бродящей среды.

Для вполне ясного и сознательного исследования бродящей среды, необходимо знакомство с микробиологией и ее задачами, а потому нам придется остановиться немного на этом предмете.

Микробиология есть наука о жизни созданий, видимых в микроскоп. Она занимается изучением индуктивным путем внешнего вида, организации, условий жизни и роли в хозяйстве природы этих мельчайших существ, называемых благодаря их малым микроскопическим размерам вообще—микробами.

По богатству и разнообразию задач, а также по практическому значению эта отрасль познаний занимает выдающееся положение.

Микробиология тесно связана с многими научными дисциплинами и играет громадную роль в технологии и агрономии. Как ветвь биологии, она примыкает к ботанике и зоологии, а учением об энзимах—к физиологии и химии, исследованием патогенных микроорганизмов сближается с медициной и гигиеной.

Микробы эти, т. ск., элементарные созданыца—представляют собою целый мир, по большей части, одноклеточных организмов, находящихся на границе между животным и растительным царствами и необычайно распространенных в природе.

Значение микробов в экономии природы и влияние их на весь уклад жизни человека громадны: только при их участии происходит постоянный непрекращающийся круговорот веществ и энергии на земле; они служат во многих случаях как бы связующим звеном между органическим и неорганическим мирами. Их деятельностью можно воспользоваться для многих культурных целей. К услугам технологии, агрономии и медицины имеются многие полезные виды микробов, но, к сожалению, между ними имеются многие болезнетворные виды, крайне опасные для жизни и здоровья человека и животных, причем борьба с такими микробами весьма трудна.

Отличительными чертами отдельных видов считаются: величина и строение клеток, способ размножения, питание и отбросы.

Мы различаем три главные группы микроорганизмов: бактерии, плесневые и дрожжевые грибки.

1. *Бактерии* представляют собою вообще наименьшее из всех известных микроорганизмов, принадлежащих к растительному царству; их маленькие неразветвленные клеточки почти никогда не содержат хлорофила и многие обладают жгутиками для передвижения. Размножение происходит путем поперечного деления или при помощи спор. Скорость размножения зависит прежде всего от вида, затем питательной среды и температуры, причем собственные выделения могут прекратить их существование.

Классификация бактерий происходит по их морфологическим признакам. Основные формы бактерий бывают:

Кокки—яйцевидной формы.

Попарно расположенные шарики—диплококки;

4 шарика—тетракокки;

8 шариков—сарцина;

больш. число шариков—стафилококки;

цепи или нити—стрептококки;

палочка длинная—бациллы;

палочка короткая—бактерии.

Часть спирали—спириллы, вибрионы, запятые.

Палочки с утолщ. по середине—кlostридии.

Более длин. бациллы в виде нитей—лептотрикс.

Мнимо разветвленные, когда две или несколько нитей прилегают друг к другу—клототрикс.

Неправильные формы—гипертрофические.

При микроскопическом исследовании бактерий иногда наблюдаются движения. Движения эти могут иметь случайный характер—под влиянием толчка, придавливания покрывного стеклышка, прибавления реактива; тогда все наблюдаемые частички движутся в одну сторону и самое движение называется *механическим*.

Движение очень мелких телец и бактерий называется *молекулярным*, когда микроорганизмы оказывают дрожательное движение вокруг своей оси, не уходя от своего первоначального местоположения.

В том случае, когда бактерии движутся в различном направлении и с различной скоростью, мы имеем дело с движением *самостоятельным*. Эта способность к самостоятельному движению присуща большей частью бактериям палочковидным и лучше всего обнаруживается в молодом возрасте; с образованием спор или с проростанием в нити, она обыкновенно теряется.

Молочнокислые бактерии распространены повсюду; их насчитывают около 50 видов. В качестве чистых культур, наиболее употребляемых

при винокурении, выделены виды *Лафар*, *Дельбрюк*, *Лейхман*. Они имеют форму эллипсоидной палочки без самостоятельного движения с закругленными или несколько заостренными концами. Оптимальная температура развития $\approx 50^{\circ}\text{C}$. Дикie молочнокислые бактерии имеют форму палочек более коротких, приближающихся к овальным шарикам. Температура наилучшего их развития ниже температуры культурных видов. Бактерии молочной кислоты не образуют спор.

Маслянокислые бактерии принадлежат также к очень распространенным бактериям, большею частью это анаэробы, хотя однако известны и аэробные формы. Они представляют собою довольно короткие палочки, большею частью подвижные, иногда же и неподвижные, потому что один и тот же вид может принимать различные формы, смотря по степени развития. Во время энергичного роста внутри клеток появляется особое вещество гранулеза, дающая с иодом синее окрашивание. Иногда наполнение гранулезой бывает настолько обильно, что клетка утолщается, такая клетка носит название кластридий. Температура наиболее благоприятная $35 - 37^{\circ}\text{C}$. Споры очень устойчивы и выносят даже некоторое время температуру 100° .

Уксуснокислые бактерии бывают нескольких видов, все они представляют короткие палочки соединяющиеся в цепи и образующие на поверхности жидкостей пленку. Клетки некоторых видов способны быстро передвигаться. Образование спор не бывает. Наиболее благоприятные температуры для развития между $20 - 30^{\circ}\text{C}$.

2. *Дрожжевые грибки* носят в воздухе и представляют собою чаще всего одноклеточные, довольно крупные микроорганизмы и только в редких случаях разрастаются в виде длинных нитей. Они размножаются путем деления, а иногда и путем спорообразования.

Важнейшими видами являются культивированные дрожжи и дикие. Культивированные дрожжи, *Saccharomyces cerevisiae*, обуславливают чисто спиртовое брожение сахаристых веществ; дикие дрожжи *Mycoderma cerevisiae* развивают неоднородное брожение.

Все они представляют собою овальные клетки, состоящие из оболочки и плазматического содержимого. Оболочка обыкновенно толстая с двойным контуром; в содержимом клеток заметны вакуолы, гранулы, жировые капельки, метакроматические зернышки и при особых условиях клеточные ядра. Дрожжи размножаются почкованием или, реже, внутренним спорообразованием. Внешний вид дрожжей во время роста, покоя и смерти очень различен; тогда как покоящиеся клетки содержат зернистую массу с одной или двумя вакуолами, при брожении зерна в плазме исчезают и очертания вакуол делаются неясными. Умершие клетки теряют правильную овальную форму, сморщиваются и, вследствие изменения плазмы, сильно пре-

ломляют свет. При окрашивании водными растворами метиленовой сини или *Gentianaviolett*, окраску принимает только протоплазма, но не оболочка и если растворы достаточно разведены, то окрашиваются только мертвые клетки.

Как в воздухе, так и в воде, встречаются еще дрожжи—пигментообразователи. В особенности часто встречаются красные дрожжи, которые разрастаются в сахарном растворе до тех пор, пока вся жидкость не окрасится в оранжевый цвет. Имеются также и патогенные дрожжи.

3. *Плесневые грибки* представляют собою клеточки сравнительно больших размеров, не содержащих хлорофила. Они образуют густо-войлокообразные сплетения нитей — мицелий, лежащих на питательном веществе, с отходящими вверх спороносящими клеточками. На конце гиф образуются споры, которые разрастаясь в самостоятельный мицелий снова приобретают способность к спорообразованию. Фруктификация происходит у каждого вида плесени совершенно определенным образом и потому внешний вид мицелия, спор и спорообразования служат признаком отличия видов плесени.

Плесневые грибки носят в воздухе и развиваются при достаточной влажности и благоприятной температуре на различных питательных веществах; в последнем случае они образуют бархатистый покров белого или зеленого цвета. Многие виды носят патогенный характер, а потому опасны для здоровья.

Oidium lactis. Этот вид белой плесени встречается на застоявшемся молоке, на пресованных дрожжах, на зеленом солоде, на стенках квасильных чанов и т. д. Грибок этот образует сплетение нитей, причем гифы разделены поперечными перегородками. В известной стадии развития начинается спорообразование: у конца какой-нибудь гифы образуются перегородки; получающиеся при этом короткие членики отламываются друг от друга — это и есть споры. Каждая спора в благоприятной среде разрастается вновь в мицелий.

Penicillium glaucum. Это зеленая кистевидная плесень, встречающаяся повсюду: в воздухе (в виде спор), на стенах, на солоде, ячмене и т. д. Конец гифы этой плесени слегка вздувается и дает отростки т. наз. стеригмы в виде пальцев руки; каждый из таких отростков в свою очередь отшнуровывает на конце несколько спор и общая картина имеет вид кисточки.

Aspergillus glaucus. Эта зеленая плесень образуется в сырых подвалах на сыре, старом кислом молоке и т. д. Простым глазом ее трудно отличить от *penicillium glaucum*, но под микроскопом ее очень легко узнать по колбовидным утолщениям на конце нитей, усеянных

множеством бутылкообразных стеригм, от которых рядами отшнуровываются споры.

Mucor mucedo. Одна из самых распространенных в природе видов головчатой плесени, часто наблюдается на навозе, гнилой соломе, гнилых овощах и т. д. Плодоносные гифы не делятся поперечными перегородками и имеют на концах громадный шаровидный Sporangium, наполненный большими овальными спорами черного цвета. При этом грибок наблюдается особый вид спорообразования, состоящий в том, что концы двух гиф утолщаются, соединяются и на месте соприкосновения вырастает одна большая спора, называемая зигоспорой. У некоторых видов мукора наблюдается еще второй особый вид размножения, при котором по длине гифы образуются утолщенные овальные клетки вроде узелков, называемые хламидоспорами или гоммами.

Исследование бродящей среды не могло бы производиться с достаточной степенью верности и ясности, если бы не имелся микроскоп. Только при помощи микроскопа были обнаружены невидимые простым глазом полезные и вредные существа, играющие такую выдающуюся роль в жизни природы.

При микроскопическом исследовании бродящей среды пользуются методом обыкновенным или штриховой культурой.

Обыкновенный метод состоит в том, что в капельке воды на предметном стеклышке распределяют исследуемую среду, покрывают покрывным стеклышком и наблюдают препарат неокрашенный или окрашенный.

Штриховая культура. При этом способе исследования пользуются предметным стеклышком с „лупочкой“, т. е. выемкой. Вычищенное предметное стеклышко проводят раза 2—3 через пламя для стерилизации; края лупочки смазываются помощью кисточки вазелином и покрывное стеклышко (стерилизованное пламенем) наносится так, чтобы диагонали последнего были параллельны ребрам предметного стеклышка. Покрывное стеклышко осторожно снимается и внутри круглого контура помощью, стерилизованного пламенем, пера наносят исследуемую среду штрихами в два ряда, параллельно диагонали покрывного стеклышка. Наношение штрихов требует известной тщательности и навыка. Они не должны быть чрезмерно тонкими (во избежание чрезмерно быстрого высыхания) и не толстыми, т. е. такими, чтобы толщина штриха при исследовании под микроскопом не выходила бы за пределы поля зрения. Подув слегка на предметное стеклышко, чтобы предотвратить высыхание штрихов, покрывное стеклышко наносят на последние. Легким надавливанием ногтя мизинца распределяется слой вазелина так, чтобы покрывное стеклышко плотно приклеилось к предметному. Далее кисточкой замазывают края покрывного сте-

клышка вазелином, и вполне герметически закрытый препарат переносят в термостат оптимальных температур.

Через 12—24 часа споры по большей части успели развиваться в самостоятельные виды микроорганизмов с характерными фруктификационными органами, служащими главными признаками при их определении. Приготовленный таким образом препарат может сохраниться очень долго. Культура эта очень удобна для биологического исследования жидкостей, содержащих зародыши, так как дает возможность следить за развитием последних.

При исследовании препаратов под микроскопом могут быть обнаружены механические загрязнения, дрожжи, плесневые грибки и дробянки.

Приготовление окрашенных препаратов, предназначенных для более долгого сохранения.

На вполне чистое покрывное стеклышко наносят каплю воды и распределяют в ней, помощью платиновой проволоки, тонким равномерным слоем исследуемый объект. Капельке дают присохнуть к стеклу и помещают ее для этой цели или под опрокинутую воронку, или для ускорения высыхания на предметное стеклышко (нанесенной стороной вверх) и держат высоко над пламенем. После полного высыхания наносят краску, дают ей воздействовать 5—10 минут и затем быстро проводят 2—3 раза через пламя спиртовой горелки так, чтобы нанесенная сторона была обращена вверх. Тонкою струею воды из промывалки ополаскивают излишек краски до тех пор, пока не будет стекать совершенно чистая вода. Приготовленный таким образом препарат помещается на чистое предметное стеклышко нанесенной стороной вниз. Если поместить между покрывным и предметным стеклышками каплю канадского бальзама, то плотно приставшее покрывное стеклышко после высыхания дает препарат, который может сохраняться весьма долго.

Количественное определение бактерий по способу Petri.

При бактериологических исследованиях, в особенности при количественном их определении, крайне необходимо соблюдать полную стерилизацию во всем. При количественном определении бактерий в исследуемой среде, необходимо находящиеся в ней зародыши перенести в благоприятную для развития питательную среду и дать каждой

отдельной споре развиться в самостоятельный вид. Питательными средствами служат: органические соединения, содержащие азотистые вещества, углеводы, а также соли. Для получения твердой питательной почвы, на которой каждый зародыш развивается на своем первоначальном месте, к питат. растворам прибавляют желатины или агар-агара.

Приготовление сусленной желатины. 50 грам. размельченного со-лода затирают при 60° в продолжение $\frac{1}{2}$ часа с 300 к. с. воды. Сусло фильтруют, кипятят и после осаждения белков снова фильтруют. Далее берут 20 гр. желатины, растворяют ее в 100 к. с. воды, при нагревании прибавляют 100 к. с. фильтрованного сусла, нейтрализуют щелочью или содой, кипятят и фильтруют через предварительно смоченный горячей водой складчатый фильтр. Фильтрование производится через удобно нагреваемую воронку Plantamour'a и отбирают желатину прямо в пробирки, наполняя их до $\frac{1}{3}$. Пробирки должны быть предварительно вымыты подкисленной H_2SO_4 водой и высушены.

Приготовление молочной желатины. 50 гр. желатины растворяют в 250 к. с. воды при нагревании, жидкость нейтрализуют, добавляют 250 к. с. стерилизованного молока и (для просветления) белок одного яйца и кипятят смесь ($\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ ч.) до тех пор, пока в колбе не образуются два слоя. Нижний прозрачный слой желатины отфильтровывают от белковых свертков и разливают в пробирки, как выше указано.

Стерилизация питательной среды. Пробирки с желатиной снабжают ватными пробками, которые готовят следующим образом: выравнив сперва тонкий слой ваты, обрывают большие или меньшие кусочки ее, смотря по величине отверстия предназначенной для закрывания посуды и формируют подходящую пробку. Для этой цели наматывают вату на кончик указательного пальца, снимают и скатывают до тех пор, пока не получится пробка подходящей величины. Поворачиванием в противоположные стороны вдвигают ее на 2—3 сантиметра. Упомянутая пробка должна плотно прилегать к стенкам и вместе с тем не должна быть туго набитой.

Пробирки с желатиной, снабженные ватными пробками переносятся в автоклав, где и производят стерилизацию в продолжение 25—30 минут при 120° С. Если нет автоклава с автоматическим регулятором температуры и давления, то стерилизацию производят при 110° , ибо, когда термометр, помещенный в крышке автоклава, покажет 110° , внутри последнего температура будет $=120^{\circ}$. Превышение этих температур следует избегать по причине разложения желатины.

Стерилизация чашек Petri. Чистые, промытые водой в присутствии H_2SO_4 и высушенные чашки Petri помещаются закрытыми в сушильный шкаф и стерилизуются при 150° С. около $1\frac{1}{2}$ —2 часов.

Перенесение в чашки Petri. В виду того, что количество зародышей обыкновенно громадно, то необходимо исследуемую среду развести надлежащим количеством охлажденной стерилизованной водой (1:1000 или 1:500...) Вода стерилизуется следующим образом: берут желаемое количество + избыток, который испаряется и кипятят ее в продолжение 1 часа. Колбу, еще при кипении воды, закрывают обожженной ватной пробкой и затем только нагревание прекращают. Пробирки с желатиной переносят в водяную баню при температуре 30—40° для разжижения. Стерилизованной пипеткой отбирают 1 к. с. разбавленной среды и переносят ее в пробирки с желатиной. Эту операцию следует производить с большой тщательностью, имея ввиду возможность попадания в пробку нежелательных спор из воздуха; а именно, пробирку держат наискось, быстро открывают пробку, вводят содержимое пипетки, обжигают отверстие и вату и тотчас же закрывают.

Взболтув содержимое пробирки, переливают в чашку Petri. Это производится следующим образом: левой рукой слегка приподнимается одна сторона крышки, приподнятая часть проводится раза 2—3 через пламя горелки для стерилизации. Правой же рукой в тот же самый момент обжигают вату пробирки, удаляют ее, стерилизуют отверстие пробирки пламенем и опоражнивают содержимое в чашку Petri и тотчас же ее закрывают. Легким наклоном чашки распределяют желатину равномерным слоем и дают застыть на горизонтальной плоскости под стеклянным колпаком. Простояв 2—3 дня в помещении при 25° С. отдельные перенесенные зародыши разрастаются в колонии. Разделив поверхность чашки на \square см., при помощи лупы определяют число колоний. Качественное исследование колоний производится под микроскопом.

Скажем теперь несколько слов об энзимах.

Под энзимами или неорганизованными ферментами подразумеваются органические вещества неизвестного состава и конституции, которые возбуждают или ускоряют, подобно катализаторам, химические реакции. Во всяком случае нам известно, что они обладают ассиметрическим углеродом и относятся к протеиновым веществам. Энзимы содержатся в животном и растительном организмах и разлагают весьма значительные количества других органических веществ, не подвергаясь со своей стороны разложению. До сих пор еще совершенно неизвестно, каким образом происходят эти разложения, и приходится только устанавливать различные факты и явления и приводить более или менее удачные сравнения.

Ферменты можно разделить на две категории. В первую включены все те ферменты, которые превращают ангидриды в гидраты,

а во вторую—обуславливающие перемещение кислорода от водородных атомов к углеродным. К первой категории относятся ферменты, действующие как разведенные минеральные кислоты при температуре кипения; ко второй категории относятся ферменты, вызывающие брожение: молочное, спиртовое и процессы гниения.

Весьма удобной классификацией ферментов является следующая:

1. Амилолитические ферменты, переводящие крахмал в сахар (диастаз).
2. Протеолитические ферменты, обуславливающие растворение белков (пепсин, трипсин, папаин и др.).
3. Ферменты, разлагающие жиры (липаза).
4. Инвертирующие ферменты (мальтоза, трегалаза, лактаза), обуславливающие переход мальтозы в сахар.
5. Ферменты, разлагающие глюкозиды (эмульсин, тирозин).
6. Ферменты, разлагающие глюкозу на винный спирт и углекислоту (зимаза).
7. Коагулирующие ферменты, обуславливающие свертывание белковых веществ молока (пектаза, фермент сычуга).

Опыты производятся следующим образом:

Берется некоторая навеска оливкового масла с заранее определенным коэффициентом кислотности, затем около 20% от веса взятого масла проращенного измельченного семени. Масло растирается стеклянной палочкой в колбочке Эрленмейера с семенем; после этого прибавляется туда 20% от веса семени 0,1 норм. серной кислоты, а затем разбавляют водой приблизительно до 0,01 норм; из полученной смеси при помощи взбалтывания и растирания готовят эмульсию. Полезно прибавить также хлороформ, чтобы парализовать действие бактерий, если таковые присутствуют. После всего этого следует плотно закрывать колбочку с содержимым и поставить в термостат при 35—40° С. на 3—4 дня. По прошествии этого срока растворяют содержимое колбочки в метиловом спирте и титруют 0,1 норм. раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина, как индикатора.

Метод расчета. Из количества кубических сантиметров 0,1 норм. едкого кали ушедшего на титрование, вычитают число кубических сантиметров 0,1 норм. серной кислоты, прибавленной для усиления реакции; разность делится на количество грамм взятого масла; частное же за вычетом числа кубич. сантиметров 0,1 норм. едкого кали, пошедшего на нейтрализацию одного грамма оливкового масла до опыта, покажет: сколько куб. сантиметров 0,1 норм. едкого кали потребовали образовавшиеся из масла под влиянием фермента жирные

кислоты. По полученной величине судят об относительной омыляющей способности фермента данного семени.

2. Семя освобождается от шелухи и тщательно измельчается в ступке; после этого берется определенная навеска касторового масла, вносится в коническую колбочку, насыпается туда 20% подготовленной семянной массы, все это тщательно растирается, прибавляется около 20% соляной кислоты 0,1 норм., разбавляется дистиллированной водой до приблиз. 0,01 норм., снова тщательно перемешивается, взбалтывается и оставляется стоять 3—4 дня. По прошествии этого срока содержимое колбочки обрабатывается этиловым спиртом, предварительно нейтрализованным, и определяется путем титрования 0,1 норм. раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина, как индикатора, количество образовавшихся жирных кислот.

Из полученного числа кб. см. 0,1 норм. едкого кали, пошедшего на нейтрализацию жирных кислот, вычитается колич. кб. см. 0,1 норм. соляной кислоты, которые прибавлялись для возбуждения реакции, делится затем оставшееся число на количество взятого масла и из полученного числа кб. см. вычитается число кб. см. пошедшее на 1 гр. этого масла перед опытом (без семени, кислоты и воды). Таким образом узнается сколько кб. см. 0,1 норм. едкого кали идет на нейтрализацию образовавшихся жирных кислот в 1 гр. взятого касторового масла.

3. Определение переваривающей способности „искусственного желудочного сока“.

Приготовление. Берется свиной желудок; бережно отделяется его слизистая оболочка и разрезывается на мелкие полоски; последние погружаются в смесь 4,9 литров воды и 0,1 литра 12,5% соляной кислоты. В этом растворе размельченная слизистая оболочка, при частом периодическом помешивании, настаивается в прохладном месте трое суток. Получающаяся после этого опаловидная мутноватая жидкость фильтруется один раз через фланель и два раза через плотный фильтр. В целях консервирования т. обр. приготовленной энзиматической жидкости, ко всей ее массе прибавляется 2,5 гр. салициловой кислоты.

Опыт. Куриное яйцо варится 10 минут; добытый белок измельчается; отвешивается 10 гр. и смешивается со 100 к. с. желудочного сока; смесь помещается в термостат при 42° С. на 1 час.

Явления. Белок набухает, края его становятся прозрачными, мало по малу переходит в раствор и получается мутноватая жидкость.

ЛИТЕРАТУРА. В. Л. Омелянский. Основы микробиологии, 1917 г. L ö h n i s, Handbuch der Landwirtschaftlichen Bakteriologie, 1910. В e n e c k e, Bau und Leben der Bakterien, 1912. Charpentier, Les microbes, 1909; Фишер, Лекции о бактериях

(перевод с немецкого), 1906 г. Jordan, General Bacteriologic, 1914; Marschal Microbiologie, 1911; Moore, Principles of Microbiology, 1912; Pozzi—Escot, Leçons élémentaires de microbiologie générale, 1909. Gardner, Die Bakterien, 1910; Кон, Бактерии, 1902; Кон, Невидимые богатыри, 1904; Златогоров, Учение о микроорганизмах. Ч. I-я, Сербинов, Общая микробиология. Ч. II-я; Вислюх, Гайдуков, Горовиц, Златогоров и Эберт, Основные методы бактериологических и биологических исследований, 1916. Абрамов, Патогенные микроорганизмы, 1913; Шоттелиус, Бактерии, заразные болезни и борьба с ними, 1912; Bayliss, das Wesen der Enzym-Wirkung, 1910; Effront, Les enzymes et leurs applications, 1899; Euler, General chemistry of the Enzymes, 1912; Грин, Растворимые ферменты и брожение, 1905; С. Г. Шиманский, Энзимная обработка волокнистых веществ, С. Г. Шиманский, Присутствие липазы в семенах различных растений; С. Г. Шиманский, Применение диастафора, дрожжей и солода в текстильной промышленности С. Г. Шиманский, Определение достоинства диастафора.

Уксусное производство.

Уксус получается: 1) при окислении содержащей спирт жидкости, или 2) при сухой перегонке дерева (так называемый древесный уксус).

Уксус, получаемый по первому способу содержит ряд других вкусовых и ароматических веществ и употребляется, как пищевое вещество под названием столового уксуса, а получаемый сухой перегонкой дерева идет, главным образом, для приготовления чистой уксусной кислоты (эссенции) и ее соединений.

Исходным сырым материалом для приготовления спиртового уксуса служит вино, пиво, хлебные заторы и чистый спирт. Чистый винный спирт в этом случае не пригоден, так как уксусный грибок, кроме спирта, для своего роста требует также азотистых веществ и солей. Для изготовления уксуса путем окисления спирта употребляются некоторые виды бактерий, каковы, например, *Bacterium aceti*, *Mycoderma aceti* и мн. др.

В настоящее время стараются применить для этой цели чистые культуры определенных рас.

При ускоренном способе производства получается обыкновенный уксус крепостью 4—6%, а винный уксус 6—10%-ный. Для получения более крепкого уксуса необходимо повторное окисление; обыкновенно начинают с окисления бедной спиртом жидкости, а затем прибавляют спирт и снова окисляют. Лучше всего перерабатывать на уксус 6—8% спиртовую жидкость, так как при 10—12% уксусный грибок ослабе-

вает и даже погибает. Помещения, где стоят чаны для получения уксуса должны иметь температуру 20—25°. Температура же в самих чанах поддерживается на высоте 25—35°. Не перегнанный уксус содержит различные посторонние вещества, что зависит от исходного материала. Так винный уксус содержит винный камень и ароматические вещества; хлебный и пивной уксус—декстрины и пептоны. Более чистый в этом отношении так называемый спиртовой уксус, которому аромат придают прибавлением эфирных масел или настаивают на анисе, гвоздике, тмине, эстрагоне и пр.; кроме того, для придания сходства с винным уксусом часто подкрашивают жженым сахаром и др. и прибавляют глицерин и консервируют нагреванием.

Окисление спирта возможно также и при прямом действии кислорода в присутствии губчатой платины, но при этом всегда образуются альдегиды.

Древесный уксус получается сухой перегонкой дерева, т. е. перегонкой в закрытом сосуде без доступа воздуха. Отделенный от дегтя сырой древесный уксус (водный перегон) содержит около 10% уксусной кислоты, 1—2% метилового спирта и 0,1—0,5% ацетона. Кроме того, он содержит пропионовую, масляную и муравьиную кислоты, ненасыщенные кислоты, уксуснометиловый эфир, гомологические кетоны, амиловый спирт, фурфурол, фенолы, амины, небольшие количества сернистых соединений и около 10% взвешенных и растворенных смолистых продуктов. Сырой уксус идет прямо для технических целей, но часто нейтрализуется известью и в виде известковой соли (древесный порошок) поступает в продажу; из полученного бурого порошка, содержащего до 68% уксуснокальциевой соли получают нечистую уксусную кислоту разложением серной кислотой в 66°Вé. Для получения высокопроцентного уксусного порошка в данное время дегтярную воду не прямо нейтрализуют известью, а предварительно перегоняют в медном котле, благодаря чему растворенные дегтярные вещества и часть фенолов остаются в перегонном котле. Полученную перегонную жидкость нейтрализуют известью и получают порошок серовато-белого цвета уже с содержанием до 80—84% уксуснокальциевой соли. На практике операцию перегонки соединяют с насыщением известью. Размолотую сырую уксуснокальциевую соль разлагают при помешивании в плоских чугунных котлах крепкой H_2SO_4 при нагревании и выделяющуюся при этом уксусную кислоту сгущают в глиняном змеевике. Эта сырая уксусная кислота содержит сернистую, муравьиную, пропионовую и масляную кислоты и пригорелые вещества; ее ректифицируют после прибавки солей уксусной кислоты в нагреваемом паром медном круглом котле с глиняным змеевиком. Котел при этом нагревают часа два до температуры близкой к

точке кипения кислоты, и удаляют таким путем большую часть примесей. Полученную уксусную кислоту для очищения и окисления SO_2 и органических веществ, обрабатывают в котле ректификационного аппарата при 50° хромпиком или марганцовокалиевой солью. При ректификации сырой кислоты с 70% уксусной кислоты получают первую фракцию, содержащую все примеси сырой кислоты. Следующие фракции уже чисты, но для пищевых целей (уксусная эссенция) и для применения в медицине уксусная кислота должна быть почти химически чистой, а потому ее (средний погон) еще раз перегоняют, наблюдая за термометром, в особых колонных ректификационных аппаратах непрерывного или периодического действия, состоящих из медного котла, шлема и холодильника из серебра, стекла, фарфора или глины. В этих аппаратах получают уксусную кислоту любой крепости и чистоты. Чистую крепкую уксусную кислоту можно получить также охлаждением кислоты и прибавлением кристаллов уксусной кислоты; закристаллизовавшаяся чистая кислота отделяется от жидкости.

Чистая 100% уксусная кислота (ледяная уксусная кислота) плавится при 17° и кипит при 118° . Техническая ледяная кислота содержит 95—99% кислоты. При прибавлении воды ее удельный вес сначала увеличивается, а затем падает. Наибольший уд. вес кислота имеет в 80%, что видно из таблицы:

Уксусная кислота % по весу.	Удельный вес при 15° (d $_{15}^{15}$).
0°	0,9992
10	1,0142
20	1,0284
30	1,0412
40	1,0523
50	1,0615
60	1,0685
70	1,0733
80	1,0748
90	1,0713
100	1,0553

Аналитические методы исследования уксусной кислоты.

Определение концентрации кислоты.

5 гр. уксуса титруют в присутствии фенолфталеина раствором $n/10$ NaOH. 1 к.с. его $\equiv 0,006$ гр. CH_3COOH .

Определение алкоголя.

200 к.с. уксуса нейтрализуют щелочью и подвергают его перегонке в кубе для определения алкоголя, указанным выше способом при исследовании пива. В 100 к.с. отгона определяют количество спирта пикнометром или спиртомером. Половина найденного количества \equiv содержанию алкоголя в уксусе.

Определение присутствия минеральных кислот.

Минеральные кислоты гидролизуют растворы крахмала, которые лишаются способности окрашивания иодом. Чтобы убедиться в присутствии минеральных кислот, пользуются следующим характерным опытом: к 10 к.с. уксуса прибавляют от 4—5 гр. тростникового сахара и инвертируют на водяной бане. После охлаждения жидкость обрабатывается 2—3 раза эфиром. Отфильтрованная эфирная вытяжка в фарфоровой чашке выпаривается на водяной бане. К охлажденному остатку после удаления эфира добавляют несколько капель 1%-ого раствора резорцина в соленой кислоте (1,19). Если в уксусе находятся минимальные следы минеральных кислот, то резорцин вызывает красивое розовое окрашивание, которое скоро переходит в вишнево-красное. В присутствии более значительных количеств окрашивание получается темно-красное до бурого. При отсутствии минеральных кислот окрашивания совершенно не получается или появляется только слабый лимонно-желтый оттенок.

Определение H_2SO_4 .

На сухой слой высушенного в фарфоровой чашке тростникового сахара помещают несколько капель исследуемого уксуса. При вторичном высушивании на водяной бане, появляется, в случае присутствия H_2SO_4 , темное или черное пятно.

Определение HCl.

К небольшой части отгона уксуса прибавляют AgNO_3 . Реакция известна.

Определение HNO_3 .

Уксус кипятят в колбочке с некоторым количеством металлической меди (порошковидной). Выступающие пары отводятся в раствор FeSO_4 , который в случае присутствия азотной кислоты в уксусе, окрашивается в бурый цвет.

ЛИТЕРАТУРА: Bersch, Essigfabrikation, 1907; Rothenbach, Organismen des Gärungssessigs, 1907; M. Klar, Technologie der Holzverkohlung, 1910; Mierzinski, Industrie der Essigsäure, 1905; Токарский, Сухая перегонка дерева, 1895; Вебер, Руководство по смолокурению; Проф. С. П. Ланговой, Продукты сухой перегонки дерева, 1914; Е. П. Орлов, Сухая перегонка дерева, получение древесного порошка и спирта, 1905; Квятковский, Сухая перегонка дерева, 1904; А. И. Тищенко Канифоль и скипидар; A. Tschirch, Die Harze und die Harzbehälter, 1906.

Крахмальное производство.

Крахмал, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, представляет собою продукт растительного происхождения и по своим химическим свойствам относится к классу углеводов, а именно: полисахаридам. Хотя элементарный состав крахмала и известен, но строение его молекулы до сих пор еще не установлено. Крахмал рассматривают как ангидрид гексозы: $n (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) - n \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$.

Молекулярный вес его очень велик и не поддается определению, а потому неизвестна величина (n) .

Воздушно сухой крахмал содержит около 10—20% воды; он начинает терять ее при 100—110°. С и окончательно просушивается при 130° С. При дальнейшем повышении температуры, а именно: при 150° С постепенно переходит в дектрины такого же элементарного состава, как и крахмал $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, но более малого неизвестного молекулярного веса.

Крахмал нерастворим ни в одном из органических растворителей (спирт, эфир, ацетон и т. д.). В холодной воде также нерастворим, но при нагревании с водой крахмальные зернышки начинают набухать и при 70—80° С образуется однородная слизистая масса, называемая клейстером. При нагревании крахмала с водою в автоклаве при 2—3 атмосферах давления происходит так называемый гидролиз, т. е. присоединение воды. Гидролиз происходит также и при действии различных кислот и энзим. При гидролизе вначале получают дек-

стрины, а под конец с кислотами моноза d—глюкоза ($C_6H_{12}O_6$), а с энзимами (диастаз) биоза—мальтоза (кристал $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$).

Декстрины и мальтоза растворимы в воде. Декстрин можно осадить из водного раствора винным спиртом.

Характерной реакцией на крахмал является окрашивание его раствором иода в синий цвет. При нагревании окраска ослабляется и при 80—90° исчезает совсем, но появляется снова при охлаждении.

Окрашивание крахмала иодом объясняют двояко: одни предполагают, что при этом происходит чисто химический процесс присоединения иода, а другие видят в этом нечто в роде твердого раствора иода в крахмале.

Декстрин окрашивается иодом в красный цвет. Крахмал содержится во всех видах растений, как продукт ассимиляции углекислоты воздуха зелеными листьями.

Особенно много отлагается крахмала в семенах злаков и клубнях некоторых растений. Так, например, пшеница содержит 60—65%, ячмень 59%, рожь 59%, овес 55%, рис 77%, картофель 20% крахмала.

Содержание крахмала в муке выше, чем в соответствующих семенах злаков. Так в пшеничной муке 69%, в ржаной 59% крахмала.

Крахмал отлагается внутри клеточек растений в виде зернышек микроскопических размеров. Под микроскопом зернышки различных сортов крахмала отличаются друг от друга по характерному внешнему виду (пшеничный, рисовый, картофельный и т. д.), благодаря чему возможно не только что качественное определение происхождения крахмала, но и приблизительный количественный подсчет смеси различных сортов.

В продаже крахмал встречается или в виде белой муки, издающей при растирании характерный скрип, или в виде кусков различной величины и формы.

Крахмал применяется в громадных количествах в текстильной промышленности для приготовления аппретуры, загустки и т. п., в писчебумажном производстве, в переплетном и обойном деле, на пивоваренных и паточных заводах, в косметике и, наконец, служит продуктом питания.

Исходным материалом для получения крахмала у нас в России служит, главным образом, картофель и пшеница, в Америке кукуруза. Для ознакомления разберем два наиболее распространенных и характерных способа производства, а именно: производство картофельного крахмала и производство пшеничного крахмала.

Производство картофельного крахмала. Картофель предварительно освобождается от земли и грязи промывкой водою, что производится в особых машинах, состоящих из железных или кирпичных желобов

с вращающейся внутри их осью, на которой по спирали насажены, так называемые, кулаки; картофель загружается с одного конца желоба и при помощи кулаков передвигается к другому концу; на встречу ему течет вода, которая уносит с собою всю грязь, освобождающуюся при трении отдельных картофелин друг о друга.

Промытый картофель измельчается в так называемую кашку в аппаратах, носящих название терок или терочных барабанов; отсюда и самые заводы носят название терочных. По существу эта операция самая главная в производстве, так как зерна крахмала отложены внутри клеточек паренхимы и извлечь их оттуда можно только после того, как будет разрушена охраняющая их оболочка. Конструкций терочных аппаратов имеется большое количество. Существенной частью терки является барабан, по образующей которого насажены пилы с мелкими острыми зубьями; этими зубьями картофель и измельчается во время весьма быстрого вращения барабана.

При растирании картофеля постоянно приливают воду, в количестве равном его весу. При выходе из терки картофель имеет вид кашки, состоящей из разбавленного плодового сока, освобожденных крахмальных зерен, разорванных клеточных стенок и целых неразрушенных клеточек.

В последних остается еще около 2—3% крахмала от веса картофеля, поэтому на некоторых заводах, остающаяся после извлечения крахмала нерастворимая в воде часть кашки, называемая мязгой, вторично измельчается уже на мельничных жерновах с целью извлечения последних крахмальных частиц.

Крахмальные зерна извлекаются из кашки в вымывных машинах, снабженных ситами; крахмал вымывается водой из разрушенных и целых клеточек и проходит через сита с весьма малыми отверстиями. На ситах остается т. н. мязга, а чистый крахмал, в виде, так называемого, крахмального молока, проходит через отверстия в ситах.

Мязга собирается в особые ямы или отжимается и сушится; в обоих случаях используется, как кормовое средство для скота.

Крахмальное молоко фильтруется через тонкие сита, сделанные или из металлической сетки или из шелкового газа. При фильтровании на ситах остаются мелкие частички мязги, которые проскочили через сита вымывных машин.

Из крахмального молока выделяется после отстаивания крахмал-сырец. Отстойники представляют собою деревянные или кирпичные цементированные чаны около 1½ аршина вышиной.

Спустя 10—8 часов крахмал оседает на дне отстойника. Соковые воды спускают через боковые отверстия или сифоном во вторичные отстойники, где оседают последние остатки крахмала. Крахмал, плотно

слежавшийся, т. н. сырец, выламывается кусками со дна чанов и переносится в другие аппараты для дальнейшей переработки. Крахмал-сырец обыкновенно окрашен в различные цвета: красный, желтый, бурый или серый. Очистка крахмала-сырца производится в промывных чанах. Последние делаются из кирпича, цемента, или дерева и представляют собою круглые резервуары с мешалками на дне, насаженными на вертикальные оси.

Крахмал замешивается в промывных чанах с водой в молоко 18 Ве и в течение 1 часа перемешивается мешалкой.

В это время при плохих сортах картофеля прибавляют для ускорения оседания крахмала различные химические вещества (сернистая кислота, сернистокальциевая соль, белильная известь и др.). После перемешивания и последующего 6—8 часового стояния, крахмал оседает на дне чана в виде плотного белого осадка, поверх которого ложится небольшой слой нечистого, так называемого, грязевого крахмала.

Последний смывают или соскребают с белого слоя. Промывка крахмала в чанах повторяется несколько раз, в зависимости от сорта, который хотят выпустить с завода.

Грязевый крахмал и осадки из вторичных отстойников также используют, для чего их подвергают вторичному фильтрованию и перемешивают в промывных чанах.

Соковая и промывная воды, содержащие значительные количества азотистых веществ, солей калия и фосфора, употребляются для удобрения полей и лугов.

С завода крахмал поступает в продажу или в сыром виде (каким он получается в промывных чанах) под названием сырого или зеленого крахмала, или в сухом виде.

Сушка крахмала производится в сушильнях различного типа и многочисленных конструкций. Для избежания клейстеризации крахмала температуру сушильных камер поддерживают при 30—35° С.

Перед сушкой крахмал предварительно центрифугируется для удаления большей части воды.

Производство пшеничного крахмала в отличие от картофельного усложняется тем обстоятельством, что в пшенице наряду с крахмалом содержится 10—16% нерастворимых в воде белковых веществ, называемых клейковиной, которые трудно отделяются от крахмальных зерен.

Имеется два способа приготовления пшеничного крахмала: кислый (с брожением) и сладкий (без брожения).

По первому способу, пшеничные зерна замачивают водой в деревянных, железных или кирпичных цементированных чанах, как в пивоваренном или винокуренном производстве.

Продолжительность замочки зависит от окружающей температуры: летом 3—4 дня, а зимой 10—11 дней.

После замочки зерна расплющивают между чугунными вальцами в густую кашу, прибавляют закваски и оставляют бродить.

Процессы брожения очень сложны, так как наряду со спиртовым брожением развивается уксусно-кислое, молочнокислое и масляное брожение, а под конец гниlostное.

При брожении часть клейковины переходит в раствор, а потому крахмал легко отделяется. Брожение ведется при обыкновенной температуре (15—20° С) в течение 10—14 дней, а при повышенной (25—30° С) 5—6 дней.

В остальном с перебродившей массой поступают, как и в картофельно-крахмальном производстве.

По второму способу, после замочки и плющения зерен, крахмал выделяют двояко:

1) Расплющенные зерна пропускают под непрерывной струей воды между несколькими парами вальцов; при этом крахмал вымывается и в дальнейшем отделяется на ситах, 2) кашу помещают в холщевые мешки и пропускают между вальцами в чане с водой; здесь крахмал выдавливается наружу через стенки мешка, а клейковина остается внутри.

При последнем ходе работы получается та выгода, что клейковина не пропадает и может быть использована для приготовления питательных, а также клеящих веществ (сапожный клей).

Полученный тем или другим способом пшеничный крахмал в виде молока обрабатывается в дальнейшем аналогично картофельному.

Исходным материалом для получения пшеничного крахмала берется также и пшеничная мука.

Аналитические приемы контроля производства крахмала.

Исследование картофеля.

Для крахмальных заводов важно знать, сколько содержится в картофеле воды, сухого остатка и крахмала.

Содержание крахмала в картофеле колеблется в больших пределах, в зависимости от его сорта, зрелости, климатических условий, состава почвы и т. д. Для примера приводим след. таблицу составных частей крахмала:

	Мах. %	Мин. %	Средн. %
Содержание крахмала	29	11	18
» сухого остатка	30	20	25
» воды	80	70	75

Быстрое приблизительное техническое определение % содержания крахмала в картофеле производится на десятичных весах *Реймана*. Для этого берут среднюю пробу картофеля, весом около 5 килограмм, взвешивают сначала на верхней корзинке весов в воздухе, а потом на нижней в воде.

Положим, что вес картофеля в воздухе был— g кгр., а в воде g_1 кгр. тогда удельный вес его будет равен $\frac{g}{g-g_1}$.

По этому вычисленному удельному весу определяют % содержание крахмала и сухого остатка при помощи специальных таблиц:

Удельный вес.	Сухого остатка %	Крахмала %	Удельный вес.	Сухого остатка %	Крахмала %
1,080	19,7	13,9	1,120	28,3	22,5
1,085	20,7	14,9	1,125	29,3	23,5
1,090	21,8	16,0	1,130	30,4	24,6
1,095	22,9	17,1	1,135	31,5	25,7
1,100	24,0	18,2	1,140	32,5	26,7
1,105	25,0	19,2	1,145	33,6	27,8
1,110	26,1	20,3	1,150	34,7	28,9
1,115	27,2	21,4			

Количество крахмала можно приблизительно определить и химическим способом; для этого крахмал в картофеле превращают в глюкозу, определяют ее количество и перечисляют затем на крахмал, принимая во внимание, что 111 частей глюкозы соответствуют 100 ч. крахмала. Гидролиз производится или с водой, в автоклаве при 135°C . или с 2% HCl , при кипячении с обратным холодильником.

В картофельных клубнях при хранении в погребах, ямах, комнатах и т. п. развивается дыхательный процесс, сопровождающийся выделением CO_2 и H_2O и тепла; на все это расходуется часть крахмала; для сбережения последнего стараются уменьшить дыхательные процессы картофеля, что достигается понижением температуры до известных пределов, так как чрезмерное охлаждение ведет к образованию сахара на счет крахмала, который желательнее сохранить. Нормальной температурой хранения является $8-10^\circ$. Содержание сахара в картофеле не должно превышать $1\frac{1}{2}\%$.

Определение содержания сахара в картофеле при помощи брожения.

Около 600 гр. картофеля растирают на кухонной терке; сок отпрессовывается через полотно и фильтруется. К 200 гр. фильтрата прибавляют 1 к.с. n^1 , H_2SO_4 ($= 0,04$ гр. SO_3) и доводят его до кипения (чтобы убить бактерии). Охлажденный раствор, к которому добавлены 2 гр. дрожжей, подвергается брожению при 30°C . По окончании брожения (через 17—18 часов) смесь подвергают перегонке; в перегнанном определяют количество алкоголя при помощи пикнометра или спиртомера. Известно, что теоретический выход из 100 гр. декстрозы $= 48,67$ гр. алкоголя (по Jodlbaueгy), откуда 1 гр. алкоголя соответствует 2,055 гр. декстрозы (в 100 гр. сока). Для определения содержания сахара (перечислен. на декстрозу) в самом картофеле, необходимо знать содержание сухого вещества в нем, а также и в соке подвергнутом брожению.

Для определения сухого вещества в картофеле, его нарезают на тонкие ломтики и сушат (около 10 гр.) при 105°C . до постоянного веса.

Сухое вещество картофельного сока определяется также высушиванием (около 10 гр. его) при 105° до постоянного веса.

Тогда
$$\frac{\% \text{ влаг. в карт.} \times \text{колич. сахар. в соке}}{\% \text{ влаги в соке}} = \% \text{ содержания сахара (декстр.) в картофеле.}$$

Определение крахмала в мезге.

К 3 гр. высушенной при $95-100^\circ$ мезги прибавляют 50 к.с. воды, 5 к.с. солодовенной вытяжки и в продолжение 2 часов обсахаривают при 70°C . Далее смесь помещают на $\frac{1}{4}$ часа в автоклав при давлении в 3,5 атм., после охлаждения до 60° , добавляют 10 к.с. солодовенной вытяжки и снова обсахаривают при этой температуре в течение 1 часа. Фильтруют через взвешанный заранее фильтр, а затем высушиванием

и взвешиванием определяют количество оставшейся мезги. Разность между первоначально взятым количеством и только что найденным будет выражать количество крахмала в мезге, из которого необходимо вычесть количество белковых веществ в добавленной солодовенной вытяжке, т. е. в 15 к. с.

Механический способ определения крахмала в мезге, производится промыванием ее водой на частом сите.

Исследование крахмала. При анализе крахмала определяют: 1—влажность, 2—золу, 3—азот, 4—крахмал, 5—кислотность, 6—качественное определение остатков клеточного сока, 7—качественное определение остатков клетчатки, 8—вязкость, 9—засаренность, 10—величину зерен.

1. Определение влаги. А. 10 гр. крахмала вносят в весовой стаканчик с притертой пробкой, ставят стаканчик с содержимым в сушильный шкаф и оставляют там в продолжении одного часа при 50° С., а потом 4 часа при 120° С., после этого переносят стаканчик в эксикатор и по охлаждении взвешивают. Разность в весе до просушки и после просушки даст потерю в воде.

В. Влагу в крахмале можно определить с помощью крепкого спирта, в котором крахмал нерастворим, но который отнимает от него воду и при этом сам, конечно, разбавляется. По степени разбавления спирта можно судить о количестве воды в крахмале.

Степень разжижения спирта определяется ареометром. Определение ведется по проф. *Я. Я. Никитинскому* следующим образом: берут навеску крахмала в 41,7 гр., энергично взбалтывают в колбе с 100 куб. ст. 90° спирта, после часового отстаивания фильтруют и определяют ареометром при 15,5° С. удельный вес спирта.

Количество воды определяют по следующей таблице:

Удельный вес.	Содержа- ние воды %.	Удельный вес.	Содержа- ние воды %.	Удельный вес.	Содержа- ние воды %.
0,8323	10	0,8446	21	0,8555	33
0,8335	11	0,8455	22	0,8571	35
0,8346	12	0,8465	23	0,8587	37
0,8358	13	0,8474	24	0,8603	39
0,8370	14	0,8484	25	0,8620	41
0,8382	15	0,8493	26	0,8635	43
0,8394	16	0,8502	27	0,8651	45
0,8405	17	0,8511	28	0,8665	47
0,8416	18	0,8520	29	0,8680	49
0,8426	19	0,8529	30	0,8688	51
0,8436	20	0,8538	31	0,8710	53

С. Количество влаги в данном сорте крахмала можно определить и при помощи аппарата Гофмана, так же как и в зерновых хлебах.

Нормальным содержанием воды в картофельном крахмале считается 16—18%, а в пшеничном 14—16%.

2. *Определение количества золы.* Навеска крахмала в 10 гр. прокаливается в платиновой чашке. Для полного сгорания можно в конце прокалывания прибавлять к золе немного азотноаммониевой соли.

Содержание золы в крахмале может доходить до 1,68%, но обыкновенно таковое колеблется в пределах от 0,75% до 0,9%.

Растворяя золу в соляной кислоте, можно определить оставшийся нерастворимым песок.

3. *Определение азота.* Определение азота ведется обыкновенно по способу *Кельдаля* по общему правилу.

По проф. *Я. Я. Никитинскому* содержание азотистых веществ в крахмале колеблется в пределах от 0,32% до 1,88%. Нормальным можно считать 0,75%.

4. *Определение количества крахмала.* Для этого крахмал переводят в глюкозу. Берут 2,5—3 гр. крахмала, взбалтывают с 200 к. с. воды и прибавляют 15 к. с. HCl удельного веса 1,125. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 2 часов. По окончании гидролиза жидкость фильтруют, прибавляют раствор щелочи до слабо-кислой реакции и доливают водой до 500 к. с. 25 к. с. этого раствора кипятят с 50 к. с. феллингового раствора. По количеству осажденной меди определяют по таблицам количество глюкозы, затем пересчитывают на крахмал. (111 частей глюкозы соответствуют 100 ч. крахмала). Высчитывают количество крахмала на всю навеску и пересчитывают на проценты.

5. *Определение кислотности.* Для определения кислотности берут навеску крахмала в 25 гр. размешивают в 30 к. с. воды и титруют $\frac{1}{10}$ N NaOH . Конец реакции узнается по контрольной пробе; для чего берут крахмальное молоко той же концентрации приготовленное из химически-чистого крахмала, и 2 капли его наносят на фильтровальную бумагу, сложенную в несколько слоев; то же самое проделывают и с испытуемой пробой.

На смоченную бумагу наносят несколько капель нейтрального лакмусового раствора. Титрование раствором едкого натра ведут до тех пор, пока цвет пробы на фильтровальной бумаге не будет совпадать с контрольным. Титрование повторяют несколько раз до более точной подгонки цвета.

Кислотность вычисляют по количеству к. с. $\frac{1}{10}$ N NaOH пошедших на 100 гр. воздушно-сухого крахмала.

Крахмал, требующий для нейтрализации 5 к. с. $\frac{1}{10}$ п едкого натра считается слабо кислым, 8 к. с.—кислым, а выше 8 к. с.—сильно кислым.

6. *Качественное испытание на присутствие остатков клеточного сока в крахмале.* Испытание ведут по следующему способу: крахмальная проба взбалтывается с двойным объемом водного раствора аммиака (2 гр. аммиака на 100 гр. воды) и по цвету судят о том, хорошо ли промыт крахмал или плохо, так как чем больше осталось клеточного сока в крахмале, тем более бурой получается окраска.

7. *Качественное определение присутствия остатков клетчатки.* По проф. Я. Я. Никитинскому поступают следующим образом: 10 гр. воздушно-сухого крахмала смешивают с 20 гр. соляной кислоты, уд. вес 1,134, нагревают 2 минуты при 40°, раствор разбавляют 20 гр. воды и дают отстояться; при этом проба издает тем более резкий запах, чем больше содержится клетчатки.

8. *Определение вязкости.* Для определения вязкости 50 гр. крахмала кипятят с 1000 гр. воды до получения клейстера. Полученный клейстер испытывают на вязкость в вискозиметре Энглера или др. Полученную вязкость сравнивают с таковою известных испытанных образцов.

9. *Определение засоренности крахмала.* О засоренности крахмала судят по количеству крапин темного цвета, выделяющихся на белом фоне. Происхождение крапин разнообразное (от сажи из дымовых труб, или керосинового освещения, от нечистоты воды и т. п.). По Зааре количество крапин высчитывают рассматривая невооруженным глазом 1 кв. ст. рассыпанного по белой бумаге крахмала и придавленного сверху стеклом. Подсчет повторяют несколько раз, после предварительного перемешивания пробы. Таким путем Зааре нашел следующее содержание крапин в различных сортах крахмала:

Крахмал супериор	15— 30 крапин
„ высоких марок	35— 80 „
„ прима	27—170 „
„ ниже прима	700—800 „

10. *Определение величины крахмальных зернышек.* Величина крахмальных зернышек имеет большое влияние на достоинство крахмала: замечено, что чем выше сорт, тем крупнее зернышки крахмала. Величину зернышек определяют под микроскопом, для чего Зааре рекомендует взболтать 5 гр. крахмала в 300 гр. воды, из смеси быстро взять оттянутой стеклянной трубочкой одну каплю и нанести ее на предметное стеклышко в счетную камеру. Под микроскопом тем или

другим способом измеряют средний диаметр зернышек. Зааре указывает следующую зависимость между диаметром зернышек и сортом крахмала:

Кюстринский крахмал В. К. М. Ф. имеет средний диаметр	. 0,0355 т.т.
I сорт (Superior)	0,0328 „
I „ (prima)	0,0210 „
II „ (secunda)	0,0169 „
III „ (tertia)	0,0125 „

Производство крахмальной патоки и крахмального сахара.

Крахмальная патока и крахмальный сахар получают путем гидролиза (инверсии) крахмала. Первая представляет собою водный крепкий раствор глюкозы, а второй—ту же право вращающую глюкозу, но только в твердом кристаллическом виде. d—глюкоза принадлежит к классу углеводов, а именно: к монозам и представляет собою гексозу $C_6H_{12}O_6$; она вращает плоскость поляризованного луча вправо; восстанавливает Феллингов раствор, легко бродит, развивая спиртовое брожение, причем образуется этиловый спирт и углекислота: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$. d—глюкоза встречается в плодах многих растений, особенно в винограде, почему и называется виноградным сахаром. Обыкновенно d — глюкозу называют просто глюкозой или декстрозой.

Крахмальная патока и сахар применяются в текстильной промышленности, в пивоваренном деле, затем идут в громадных количествах для изготовления кондитерских продуктов и сбраживания вин; употребляются также для фальсификации меда и т. д.

Состав крахмальной патоки (по Кёнигу):

	Min.	Max.	Сред.
Декстрозы с небольшим количеством мальтозы	30,1%	48,3%	41,7%
Несбраживающихся веществ (декстрина изомальтозы)	39,7	53,0	38,4
Воды	16,5	22,4	19,6

Состав крахмального сахара (по Кёнигу):

	Min.	Max.	Сред:
Декстрозы	38,3%	77,8%	64,3%
Несбраживающихся веществ	5,1	43,8	18,0
Воды	6,0	27,5	17,0
Золы	0,2	2,2	0,7

Крахмальная патока и сахар получают путем гидролиза крахмалов при помощи кислот: серной, сернистой, соляной, азотной и фтористо-водородной.

В последнее время в Бельгии и Америке кукуруза осахаривается энзиматическим путем, причем фермент глюкоза, содержится в самой кукурузе; полученный при этом продукт содержит глюкозу и называется цереалёзой.

Наиболее распространенным способом осахаривания является кипячение крахмала с серной кислотой. Операция производится в деревянных или металлических чанах, выложенных свинцом, с медными или свинцовыми змеевиками; через змеевики пропускают пар (3 атмосферы давления), который и нагревает содержимое чана до желаемой температуры; кипячение ведут иногда при помощи открытого пара, а также и на голом огне.

Практически для получения патоки берут на 100 частей крахмала 300 частей воды и 2—3 части крепкой серной кислоты, а для получения сахара на 100 частей крахмала берут 200—300 частей воды и 3—4 части серной кислоты.

В первом случае кипятят 2—3 часа, а во втором 5 часов.

Самую работу ведут следующим образом: всю воду смешивают с кислотой, $\frac{2}{3}$ этого раствора нагревают в чане до кипения, а в остающейся $\frac{1}{3}$ разбалтывают крахмал; полученное молоко постепенно вливают в кипящий раствор кислой жидкости при сильном перемешивании. При варке на патоку конец осахаривания узнают по окрашиванию раствором иода пробы, а именно: когда вместо фиолетового окрашивания взятой пробы получится красное окрашивание.

При варке на кристаллический сахар проба, взболтанная с двойным объемом 95% спирта не должна давать белого осадка декстрина. На хорошо оборудованных заводах осахаривание ведут в конверторах при 130° С. Конверторы представляют собою медные или железные котлы, выложенные внутри свинцом; нагревание ведется при помощи пара.

По окончании осахаривания, для нейтрализации серной кислоты в кипящий раствор вводят постепенно разболтанный в воде мел или,

порошек известняка. Нейтрализованную жидкость оставляют отстаиваться в течение 12—24 часов., а затем прозрачный раствор сливают с осевшего на дне гипса. Оставшийся раствор отделяют от примешенного гипса в особых чанах с сетчатым дном, покрытого холстом; осадок гипса промывают на холсте для окончательного удаления глюкозы горячей водой. На больших заводах гипс отделяют от жидкости при помощи фильтр-прессов. Плотность полученного таким образом нейтрального раствора глюкозы 12° — 15° Вё. Этот раствор уваривают на голом огне или паром в особых аппаратах до 38° Вё. При этом оседает оставшийся еще в растворе гипс, который также тем или другим способом отфильтровывается. Сгущенный раствор фильтруют через костяной уголь, для обесцвечивания и для освобождения от различных дурно пахнущих неприятных на вкус веществ, и окончательно упаривают до 45° Вё. Это упаривание на больших заводах ведут в вакуум-аппаратах при 65° — 75° С. и давлении 120—150 мм. ртутного столба.

Полученная жидкость поступает в продажу под названием карамельной патоки или капиллярной. Последнее название патока получила за ее способность вытягиваться в тонкие нити.

При производстве крахмального сахара уваренную жидкость охлаждают в холодильных ящиках, где происходит кристаллизация; для ускорения последней, прибавляют некоторое количество готовых уже кристаллов глюкозы. Охлажденную смесь заливают прямо в деревянные ящики или в особые конические формы.

Исследование крахмальной патоки и крахмального сахара.

Исследования сводятся к определению количества глюкозы, воды, золы и количества несбраживающихся веществ.

1. Определение глюкозы.

Поляриметрическое определение глюкозы приводит к плохим результатам, так как при осахаривании крахмала на ряду с глюкозой получают и другие оптически деятельные вещества; точно также и способ с фелинговой жидкостью дает неточные результаты ввиду того, что кроме глюкозы здесь приходится считаться и с другими восстанавливающими веществами (мальтоза, изомальтоза).

Количество глюкозы можно определить при помощи брожения, а именно: по количеству выделяющейся при этом углекислоты по реакции: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$. Таким образом 1 грамм CO_2 соответствует 2,5 гр. глюкозы. Но так как при брожении глюкоза разлагается не вся, а только около 96%, то рассчитывают не на 2,05 гр., а на 2,16 грамма.

Брожение ведут в особой бродильной колбочке сходной с аппаратом для определения углекислоты.

Исследуемого вещества берут около 5 гр., смешивают с 20 к. с. разболтанных в воде свежих пивных дрожжей, подкисляют слегка серной или винной кислотой и доводят водой до 100 к. с.

Вся смесь вместе с бродительной колбочкой взвешивается. Брожение ведут при 30° С, при этом углекислый газ выделяется через предохранительный слой крепкой серной кислоты. Брожение считается оконченным, когда прекратится прохождение пузырьков CO₂ через кислоту; тогда нагреванием и встряхиванием выгоняют из колбочки остатки углекислоты, взамен которой через серную кислоту поступает сухой воздух. После охлаждения колбочку вторично взвешивают и по разности в весе находят количество CO₂, которую перечисляют на глюкозу и, относя к навеске, перечисляют на проценты.

2. *Определение воды.*

Навеску около 10 грам вносят в взвешенный стаканчик с притертой крышкой, в который насыпают прокаленного песка и вкладывают маленькую стеклянную палочку, но так, чтобы можно было закрывать стаканчик крышечкой, после чего сушат до постоянного веса при 110° С. По разности в весе определяют количество воды.

3. *Определение золы.*

Количество золы определяется сжиганием навески (2--3 гр.) в тигле.

4. *Определение количества несбраживающихся веществ.*

Количество несбраживающихся веществ вычисляют по разности между 100% и суммой процентных содержаний глюкозы, воды и золы.

ЛИТЕРАТУРА: Проф. Никитинский, Я. Я. Производство крахмала; проф. Глазенапп, М., Крахмально-паточное производство (Сельско-хоз. энцикл., изд. Девриена, т. IX); Вебер, К. К., Крахмальное, декстриновое и паточное производства; Parow, E., Lehrbuch der Stärkefabrikation; Dr. Bersch, W. Die Fabrikation von Stärke-zucker, Dextrin, Maltosepräparaten; Saare, Fabrikation der Kartoffelstärke; Meyer Arthur, Untersuchungen über d. Stärkekörner; Otto-Birnbaum, Fabrikation der Stärke, des Stärkezuckers, des Dextrins und das Brotbacken, 1886; Wichelhaus, Der Stärkezucker, 1913.

Жиры и жирные масла.

Жиры и жирные масла—продукты животного и растительного происхождения. Они широко распространены в природе, часто представляя собою главную составную часть по весу от того материала, в котором заключаются. По своей консистенции жиры разделяются на

твердые, кристаллические и жидкие. Чистые жиры не имеют ни запаха ни вкуса, они легче воды (уд. вес колеблется от 0,90—0,99), маслянисты, скользки наощупь, нерастворимы в воде, но растворимы в эфире, сероуглероде, бензине (исключение—касторовое масло), бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде, а некоторые и в спирте. На бумаге они оставляют несмывающееся жирное пятно. Твердые жиры плавятся при 100°. При нагревании они расширяются больше, чем другие жидкости. Все жиры нелетучи и при обыкновенном давлении без разложения не перегоняются. Без доступа воздуха и в темноте жиры сохраняются без изменения, но от действия света и воздуха они разлагаются и горкнут, приобретая при этом, во многих случаях, неприятный запах и вкус; в них наблюдается образование свободных жирных кислот и обнаруживается присутствие альдегидов, спиртов, ангидридов, кислот и др. продуктов распада глицерина и высших жирных кислот. Прогорклые жиры растворяются в спирте и имеют кислую реакцию.

В отличие от минеральных и эфирных масел, большинство растительных и животных масел состоит почти исключительно из смеси нейтральных эфиров стеариновой, пальмитиновой и олеиновой кислот и глицерина (глицеридов), а именно:

твердых $\left\{ \begin{array}{l} \text{стеарина (тристеарина), } C_3 H_5 (O. C_{18} H_{35} O)_3 \dots \text{с. т. пл. } 71^{\circ},6 \text{ и} \\ \text{пальмитина (трипальмитина), } C_3 H_5 (O. C_{16} H_{31} O)_3 \text{ с. т. пл. } 65^{\circ} \text{ и} \\ \text{жидкого олеина (триолеина), } C_3 H_5 (O. C_{18} H_{33} O) \dots \text{с. т. пл. } 6^{\circ}. \end{array} \right.$

В некоторых же пищевых средствах находятся и другие глицериды, как, например, льняной кислоты в льняном и конопляном масле и масляной кислоты в коровьем масле и т. д.

Расплавленные жиры и масла способны образовать с водой т. наз. эмульсию-смесь, состоящую из воды со взвешенными в ней мельчайшими шариками масла (в таком виде они находятся, напр. в молоке).

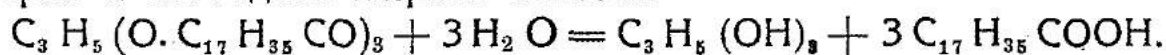
Легче всего эмульсируются масла: льняное, оливковое и земляного ореха; касторовое же масло почти не дает эмульсии. Примеси сильно облегчают образованию эмульсии, каковы, например, мыло, слабые растворы соды (0,06—0,18%), кислоты (до 5%), желатина и пр. Разложить же эмульсию во многих случаях бывает довольно трудно; в некоторых случаях достаточно только подкисления, иногда пользуются сепаратором, а иногда прибавляют для этого гидрат окиси алюминия (обезжирив. фабричн. сточных вод) и т. д.

При нагревании с едкими щелочами жиры омыляются, образуя жирнокислую щелочь и глицерин:



Жирнокислая щелочь, растворимая в воде, называется *мылом*. Обмыливание происходит также с щелочными землями, с окисью свинца и др. основаниями; при этом получают жирнокислая известь или жирнокислый свинец, не растворимые в воде. Углекислые же щелочи при кипячении жиров не обмыливают.

Под влиянием серной кислоты и воды при нагревании получается глицерин и свободная жирная кислота:



Обмыливание жиров происходит также под влиянием некоторых энзим (стеапсин или липаза)¹⁾.

Под влиянием воздуха все жидкие жиры полимеризируются и окисляются в большей или меньшей степени.

Некоторые жидкие масла, и именно высыхающие (льняное, конопляное, маковое и др.) в тонком слое жадно поглощают кислород воздуха, превращаясь при этом в твердое, эластичное, прозрачное вещество-линоксин, нерастворимый ни в воде, ни в спирте, но отчасти растворимый в эфире. Невысыхающие же масла (пальмовое, кокосовое, какао, пальмовых орехов, оливковое, прованское, сурепное, буквое, горчичное, касторовое и др.) от действия воздуха превращаются часто в густую слизистую массу, приобретают особый характерный неприятный вкус и запах, делаются прогорклыми. Тот и другой процесс сопровождаются поглощением кислорода воздуха и выделением тепла. Происходящие же при процессе высыхания химические реакции очень сложны и мало изучены. Высыхающие масла содержат линолевую и линоленовую кислоты.

Масла, содержащие преимущественно олеин, а также глицериды кислот определенного ряда, не высыхают, а горкнут. Способность же масел высыхать связана с содержанием непредельных кислот и чем больше последних, тем масло скорее высыхает. Для определения количества непредельных кислот служит т. наз. „иодное число“. При обработке спиртовым раствором иода и хлорной ртути жиры и масла, содержащие непредельные кислоты, обладают способностью присоединять к себе галоиды в виде хлористого иода. Связанное таким образом количество иода, определяемое титрованием, и является мерой отношения, в котором смешаны друг с другом, в жирах и маслах, ненасыщенные глицериды насыщенными. Выраженное же в процен-

¹⁾ О получении жирных кислот из жиров действием энзим липаза клещевинных семян см.: Hoyer, Wagner's J. 1905, II, 547. Разложение жиров поджелудочной железой Baur. ib. 1909, II, 537. О гидролизе жиров панкреатическим липазом Rosenheim, Moly's Jahresb. f. Thierch. 1910 г., 384; Terreine, ib. 385; Baur, Ch. Centralbl. 1909 г. I, 955; Фокин, Ж. Хим. Общ. 1903 г., (I) 831 и 1197.

тах по отношению к количеству жира или масла, полученное число называется „иодным числом Гюбля“ ¹⁾).

Высыхающие жиры	дают иодное число	130—200
Невысыхающ. „	„	„	ниже 95
Полувыхающие „	„	„ 95—135

У жиров морских животных иодное число достигает от 100—170, а сухопутных не превышает 80.

В жирах и маслах растительного происхождения содержится всегда небольшое количество (0,1—0,3%, редко больше) *фитостерина*, который представляет собою спирт ароматического ряда с высоким содержанием углерода $C_{26}H_{43}\cdot OH$. В жирах же животного происхождения всегда находится некоторое количество (0,1—0,5%) *холестерина*, вещества изомерного с фитостерином.

Приемы извлечения жиров и масл из веществ, содержащих их, находятся гл. обр. в зависимости от их физических свойств. Извлечение животных жиров производятся нагреванием веществ, содержащих жиры, на голом огне или действием водяного пара, а для усиления действия пара при извлечении жира из шквары прибавляют разбавленной серной или др. кислоты или щелочи. Серная кислота при нагревании разрушает перепонки ячеек, в которых заключено сало и тем самым способствует выделению его. Некоторые жиры извлекаются действием перегретого пара в автоклаве; жиры же из костей часто извлекаются экстракцией бензином.

Из сала сырца получают обыкновенно от 80—82% топленного сала первого сорта и от 10 до 15% шквары; чистые сорта сырца дают до 90% сала. Выделение масла из масличных семян и плодов производится по двум способам: прессованием на холоду или при нагревании и экстракцией при помощи растворителей. При извлечении масла из семян, хорошо очищенные семена, прежде всего, измельчаются толчеями, вальцами или бегунами, а затем прессуются при сильном давлении б. ч. гидравлическим прессом один или два раза. В кустарном же производстве применяют простые клиновые прессы. Для того, чтобы масло лучше стекало, семя часто осторожно предварительно подогревают; подогревание, однако, вредно отражается на качестве масла, так как в горячем жире красящие и терпкие вещества растворяются гораздо легче, что портит цвет и вкус масла.

Извлечение масла из семян экстракцией растворителями, дает больший выход масла, чем прессование. Наиболее употребительными

¹⁾ Dingl. pol. J. 253, 281.

растворителями являются чаще всего сероуглерод и петролейный эфир.

Полученное тем или другим путем масло рафинируют. Рафинировка масел требует особой осторожности и большого навыка. Эта операция часто производится одновременно с отбелкой. Беление жиров и масел производится воздухом, светом, химическими реактивами, щелочами, серной и сернистой кислотами, хлором, марганцевокалиевой солью и кислой хромовокалиевой солью, смешанной с кислотой и др.

Таблица некоторых жиров с указанием иодного числа и коэффициента обмыливания.

Название.	Иодное число.	Коэффиц. обмыливания.
Коровье	26—35	221—227
Говяжье сало	35,5—44	193—206
Костяной жир	46—55	—
Конопляное	140,5—157,5	190—193
Льняное	170—183	187,4—195,2
Хлопчатниковое	102—112	191—198
Подсолнечное	122—134	189—194
Кунжутное	103—112	187—192
Сурепное	98—104	175—179
Кокосовое	8—9,35	253—262
Оливковое	79—88	185—196
Тресковый жир	123—166	175—194
Пальмовое масло	51—52,4	200—202,5
Касторовое	82—85,9	176—183
Масло земляного ореха	87,3—103	190—197

Аналитические методы и приемы исследования жиров и масел.

Определение коэффициента обмыливания.

Коэффициент обмыливания выражает количество миллиграммов едкого кали, необходимого для обмыливания 1 гр. жира или масла.

Отвешивают в колбе Эрленмейера емкостью 150—200 к.с. 1,5—2 гр исследуемого вещества, добавляют 25 к.с. алкогольного раствора КОН. (40 гр. КОН на 1 литр). Обмыливание производят на водяной бане с обратным холодильником в течение $\frac{1}{2}$ часа. По окончании обмыливания, еще теплый раствор титруют $\frac{n}{2}$ НСІ в присутствии фенолфталеина и определяют избыток КОН.

Определение коэффициента кислотности.

Коэффициент кислотности выражает количество миллиграммов едкого кали, необходимого для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 гр. исследуемого масла или жира и характеризует степень разложения последних. Отвешивают до 10 гр. жира и растворяют его в нейтрализованном высокопроцентном алкоголе или в смеси алкоголя с эфиром при нагревании. После растворения свободные кислоты титруются $\frac{n}{10}$ КОН в присутствии фенолфталеина.

Иодное число (число Гюбля).

Иодное число выражает количество иода в процентах, которое может быть связано с исследуемым жиром или маслом. Берут 30 к.с. алкогольного раствора иода (25 гр. на 500 к.с.) и 30 к.с. алкогольного раствора сулемы (30 гр. на 500 к.с. спирта). Эти жидкости сливают и дают простоять от 12—24 часов. В стеклянку емкостью 500 к.с. с притертой пробкой отвешивают при исследовании—высыхающего масла 0,15—0,18 гр., полувысыхающего 0,2—0,3 гр., невысыхающего 0,3—0,4 и твердого жира 0,8—1,0 гр. Отвешанное количество растворяют в 10 к.с. хлороформа и добавляют из пипетки 25 к.с. смеси иода с сулемой. Во вторую такую же стеклянку с притертой пробкой помещают 25 к.с. одной только смеси иода с сулемой для установления титра. Через 24 часа к обоим растворам добавляют 10—20 к.с. 10%-ного раствора КJ и около 300 к.с. воды. Если при этом образуется осадок иодистой ртути, то следует к обоим пробам еще добавить равные количества КJ до полного растворения. Свободный иод титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (24 гр. на 1 л.) и в конце титрования добавляют раствор крахмала в качестве индикатора.

Титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ устанавливают по раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (3,8747 гр. в 1000 к.с.). Отбирают в колбу с притертой пробкой емкостью 500 к.с. 20 к.с. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (количество-точно), прибавляют около 300 к.с. воды, 10 к.с. раствора КJ и 20 к.с. НСІ. 1 к.с. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, приготовлен-

ный выше упомянутым способом, освобождает ровно 0,01 гр. J. Количество освобожденного иода титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

ЛИТЕРАТУРА: Hefter, Technologie der Fette und Öle 1906—10; Ulzer & Klicmont, Chemie der Fette, 1906; Leukowitsch, Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, 1905; Holde, Untersuchung der Mineralöle und Fette, 1913; Ulbehold, L. Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette, Лидов, А. П. Руководство к химическому исследованию жиров и восков, 1894; Орлов, Ф. И. Катлизис химических производств, II, 1910.

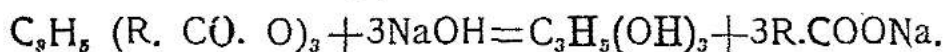
Мыловаренное производство.

Мыло является одним из главнейших продуктов переработки жировых веществ, как растительного, так и животного происхождения. Мылами называются натриевые или калиевые соли жирных кислот, чаще всего пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот. Мыла разделяются на твердые и мягкие: твердые мыла представляют собою натриевые соли жирных кислот, а калиевые — жидкие. Последнее большею частью приготавливаются из олеина, получающегося на стеариновых заводах.

Мыло получается путем обработки жиров щелочами; при этом жиры омыливаются или расщепляются на кислоту и глицерин; кислота же соединяется с избытком щелочи и дает соответствующую соль. В зависимости от исходного материала, из которого приготавливается мыло, различают: сальное, олеиновое, пальмовое, кокосовое, оливковое, смоляное, из ворвани и др. мыла.

Мыло готовится по следующим способам.

1. Нейтральный жир омыляется NaOH или KOH , причем побочным продуктом является глицерин:



Для полного омыления жиров следует брать едкую щелочь в избытке против того количества, которое необходимо для нейтрализации кислот, выделяемых из жира. По окончании омыления, получается прозрачный, светлый густой раствор мыла, который носит название «мыльного клея». Варка считается законченной, когда густой раствор мыла стекает с пробной лопаточки тягучими нитями. Когда мыльный клей готов, то приступают к отсаливанию. Оно имеет целью 1) отнять воду от мыла и, следовательно, вызвать выделение его в твердом состоянии и 2) очистить его от избытка щелочи и глицерина.

Для этой цели ко всей массе прибавляют некоторое количество малыми порциями NaCl, причем мыло, ввиду нерастворимости его в растворе поваренной соли, всплывает на поверхность жидкости в виде густого, полурасплавленного слоя, а глицерин остается в растворе; соляной же раствор собирается внизу¹⁾. После отстаивания, готовый продукт кипятят—уваривают на ядро²⁾, а затем сливают в формы, где мыло должно медленно охладиться.

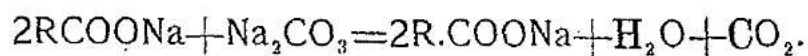
Для получения глицерина хорошего качества, омыление иногда производят под давлением в автоклавах. Однако, жирные кислоты, получаемые из жира под давлением, имеют бурую окраску и дают мыло грязного вида. Мыло иногда белят препаратом, называемым бланкитом (гидросернистонатриевая соль, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). В этом случае гидросернистонатриевая соль прибавляется в сухом виде в количестве 0,2—0,3 % от взятого жира или в виде 10% свежеприготовленного раствора.

Для получения так называемого *шлифованного* или *лощеного* мыла, к готовому, уваренному до ядра, мылу добавляют воды. Для этой цели мыло расплавляется, кипятится 1—1½ часа и заливается в формы. Из 100 частей жира получается 150—155 частей ядрового мыла и до 165—170 ч. лощеного или шлифовонного мыла.

Для получения так называемого *мраморного мыла*, к массе прибавляют некоторое количество какого-либо красящего вещества. *Туалетные мыла* после застывания превращают в стружки, которые окрашивают в соответствующий цвет и добавляют эфирных масел и духов и прессуют в формы. Туалетные мыла приготавливаются из самых чистых жиров и лучших материалов. Дешевые же сорта туалетного мыла готовятся омылением смеси свиного с бараньим или говяжьим салом или пальмовым маслом.

Для получения *прозрачного* мыла, сухое мыло растворяют в спирту при нагревании и отгоняют большую часть спирта, после чего оставшийся студень застывает в теплом месте в продолжение 3—4 недель. Примеси, нерастворимые в спирту, при этом оседают на дне. Прозрачные мыла можно готовить также смешением расплавленного мыла с сахарным раствором и глицерином.

2. Другой, более дешевый способ приготовления мыла заключается в том, что освобожденные жирные кислоты нейтрализуют содой или поташем:



¹⁾ При приготовлении натрового мыла из кокосового масла отсаливание не производится.

²⁾ Вынутая проба мыла должна по застывании давать сухую, гибкую, но не ломкую массу.

В данном случае к кипящему раствору соды медленно прибавляют расплавленные жирные кислоты при хорошем перемешивании паром для удаления получающейся при реакции CO_2 . В виду того, что нейтральный жир не омыляется углекислыми щелочами, а жирные кислоты содержат его иногда до 20%, то по окончании омыления в котел добавляют соответствующее количество едкой щелочи.

Для приготовления дешевых сортов ядрового мыла, к основной жировой массе прибавляют канифоль, представляющую собою смесь различных кислот и дающую со щелочами соли, напоминающие мыло. Такие мыла называются *смоляно-ядровыми*. Канифольное мыло отличается легкой растворимостью, с водой дает много пены и часто бывает дешевле сальных мыл.

Если при варке мыла, полученный мыльный клей не отсаливать, а продолжать варить до застывания, то получают так называемые *клеевые мыла*, которые содержат, помимо избытка воды, весь глицерин, выделяющийся из жира, свободную щелочь и др. примеси. Для приготовления таких мыл берутся кокосовое или пальмоядерное масла которые способны омыляться крепким щелоком даже на холоду и давать весьма твердые мыла. В этом случае берут обыкновенно смесь до $\frac{2}{3}$ кокосового и $\frac{1}{3}$ сала пальмового, костяного и т. д. Так как получаемый при этом мыльный клей растворяется в растворе NaCl , то отсаливанием из него нельзя выделить мыла. Клеевые мыла, а особенно приготовленные холодным способом (для начала разложения жир нагревают до 35°), способны, не теряя твердости, удерживать большие количества воды, растворимого стекла, соды, буры, талька, извести, глины, крахмала и т. п. С кокосовым мылом крепкий раствор растворимого стекла дает легко затвердевшую массу даже с содержанием до 40—50% растворимого стекла. Кроме того, в мыла вводят часто искусственные органические красители, ультрамарин, окись железа, вазелин, фенол, крезол, формалин, березовый деготь, скипидар, сулему и др. лекарственные вещества. В некоторые медицинские мыла прибавляют неомыленный жир ланолин.

Выходы клеевого мыла из жира могут быть от 220 до 1600%, т. е. из 100 ч. жира получается 220—1600 ч. мыла.

Нормальное мыло содержит 25—30% воды, а лучшие сорта от 10—15%.

Хорошее мыло не должно содержать свободной щелочи и неомыленного жира.

*) Hauser, Ch. Centralbl. 1912 г., I. 691.

Калиевые, жидкие мыла могут быть приготовлены по тем же способам, что и натриевые мыла. Операция отсаливания NaCl здесь, конечно, не применяется, так как иначе мыло перейдет в натровое, твердое мыло. Для того, чтобы получить наливное мыло иногда к нему добавляют некоторое количество натровых соединений. Для приготовления калиевого мыла идет конопляное масло, неочищенное хлопчатниковое масло и темный олеин со стеариновых заводов. Калиевое мыло, ввиду его легкой растворимости в воде, на фабриках часто предпочитают натровому мылу и оно применяется для мойки шерстяных материй и сукон. Действие мыла заключается в том, что оно в воде разлагается на кислые и основные соли жирных кислот, которые эмульгируют кожный жир подобно щелочам, не раз'едая при этом кожу.

Аналитические приемы и методы исследования мыла.

Определение воды в мыле.

Около 5 гр. отвешанного из середины куска и мелко изрезанного мыла предварительно высушивают при 50° 1—2 часов, затем медленно поднимают температуру до $105-110^{\circ}$ и продолжают высушивать до постоянного веса.

При определении воды в жидком мыле в предварительно прокаленной с песком и стеклянной палочкой фарфоровой чашке отвешивают около 5 гр. мыла, прибавляют около 25 к.с. спирта и нагревают при частом помешивании палочкой. Окончательное высушивание производится в сушильном шкафу при $105-110^{\circ}$.

Определение общей щелочности и общего количества жира в мыле.

Растворив при нагревании 3—5 гр. исследуемого мыла в 36—40 к.с. воды переносят его в специальную отделительную бюретку Huggen-berg'a, в которой помещено точное количество (25 к.с.) $n/1$ H_2SO_4 . После разложения, содержимое охлаждают, добавляют такое количество эфира, чтобы он занял верхнее расширенное пространство бюретки до половины. Перемешиванием достигается разделение обеих жидкостей, причем соответственным положением притертой пробки (которая имеет специальный желобок) удаляются избыточные пары эфира и регулируется давление. Открыв нижний кран, слой кислоты отделяют в стаканчик; содержимое бюретки выполаскивают 2—3 раза водой, которая переносится в тот же стаканчик. В соединенном водном растворе обратным титрованием $n/2$ щелочью определяют избыток взятой кислоты. Зная израсходованное количество

H_2SO_4 , можно легко вычислить общую щелочность мыла, т. е. сумму связанной и свободной щелочи, относя количество ее к Na_2O или K_2O .

Для определения общего количества жира, эфирную вытяжку находящуюся в бюретке, доливают эфиром до метки в 148 или 149 к.с., перемешивают и отмечают. Открыв нижний кран вытесняют находящуюся в конце заострения бюретки воду. Затем отбирают точно 25 или 50 кс. эфирной жидкости в предварительно взвешанную колбу, удаляют эфир выпариванием на водяной бане, сушат при $105-110^\circ$ до постоянного веса и взвешивают. Перечисляя на полное количество эфирной вытяжки, определяют общее количество содержащегося в мыле жира, в состав которого входят как содержащийся в малом количестве нейтральный жир, так и свободные жирные кислоты.

Определение едкой щелочи в мыле.

10 гр. мыла растворяют в спирте при нагревании, фильтруют и тщательно промывают спиртом (лучше пользоваться воронкой, снабженной кожухом для нагретой воды). Раствор хорошо промытого остатка титруют $n/10$ раствором кислоты в присутствии фенолфталеина.

Для определения углекислой щелочи отфильтрованный нерастворимый в спирте остаток растворяют в воде и титруют $n/10$ раствором кислоты в присутствии метил-оранжа. Вычитая из общей щелочности мыла сумму определенных свободной и углекислой щелочей (перечисленную на едкую щелочь) находят количество щелочи, связанной с жирными кислотами.

Определение свободных жирных кислот в мыле.

Если в вышеупомянутом спиртовом растворе мыла не было обнаружено присутствие свободной едкой щелочи, то в нем могут содержаться свободные жирные кислоты. Для определения их спиртовой раствор титруют $n/10$ раствором щелочи.

Объемный метод определения свободных жирных кислот в мыле.

Навеску мыла в 20 гр. растворяют в небольшом количестве воды при кипячении в форфоровой чашке и выделяют жирные кислоты серной кислотой.

Содержимое переливают в особую колбочку ¹⁾, затем, насадив воронкообразную трубку, доливают горячей водой приблизительно до точки „0“. Содержимое колбочки доводят осторожным нагреванием до кипения и установив уровень жирного слоя на „0“ при помощи наклонения воронки, отсчитывают об'ем жирных кислот. Умножив полученный об'ем на 5 и на средний уд. вес жирной кислоты при точке кипения воды, получают ‰ содержания жирных кислот в исследуемом мыле.

Определение нейтрального жира.

Навеску в 20 гр. мелкоизрезанного мыла высушивают и обрабатывают эфиром в экстракционном аппарате Soxhlet'a. Для удаления следов перешедшего мыла, эфирный раствор взбалтывают 2—3 раза в отделительной воронке с небольшим количеством воды, затем, если нужно, фильтруют, выпаривают эфир, сушат при 105° и взвешивают. Только что определенные экстракцией вещества содержат также находящиеся в пробе свободные жирные кислоты; если они еще не были определены раньше, то могут быть определены непосредственно титрованием. Количество последних вычитается из веса извлеченных эфиром веществ—разность дает нейтральный жир.

ЛИТЕРАТУРА: Deite, C. Handbuch des Seifenfabrikation. B. I. Hausseifen und Textilseifen. 3-te Auflage 1906/12, B. II. Toiletteseifen, medizinische Seifen, Seifenpulver und andere Spezialitäten, 2-te Auflage. 1903; Hirzel, Toilettenchemie; Благовещенский, В. П., Туалетные мыла, 1914 г.

Кожевенное производство.

Если мы снимим шкуру с убитого животного и оставим лежать в сыром месте, то, спустя некоторое время, она начнет гнить; та же шкура, после просушки становится твердой и ломкой, а после увлажнения портится. Как сырая, так и высушенная шкура не растворима ни в холодной, ни в горячей воде, но при долгом кипячении с водой разваривается, образуя клеевой раствор и выделяя густую пену, содержащую волосы и пр. Задача кожевника состоит в том, чтобы превратить шкуру, обладающую вышеупомянутыми свой-

¹⁾ Zeitschr. für Unters. d. Nahr. u. Genussmit. 1906, 11. 729.

ствами, в мех или кожу, т. е. в такие продукты, которые, при достаточной прочности, гибкости и эластичности, не загнивают и при кипячении с водою не превращаются в клей.

Шкуры представляют собою первый основной материал в кожевенном производстве. Они различаются по полу, по расе и по возрасту. В дело идут шкуры бычьи, коровьи, буйволодые, лошадиные, свиные, овечьи, козьи и телячьи, реже оленье, серн, ослиные, собачьи, кошачьи, тюленьи, слоновые, сумчатых животных и еще реже крокодилы, змеиные и шкуры других животных. Шкуры, пригодные для выделки меховых товаров, например: медвежьи, волчьи, лисьи и т. п. перерабатываются с сохранением волос или шерсти в скорняжном производстве. Там же перерабатываются и шкуры мелких пушных зверей, как, например, бобр, куница, хорек, белка и т. п.

Свежие шкуры только что снятые с животных, называются „*парными*“. Во избежание загнивания их перерабатывают сейчас же, в противном случае их консервируют. Для консервирования свежие шкуры посыпают поваренной солью и тогда они называются *мокро-солеными*, или посыпают солью и слегка подсушивают, тогда называются *сухо-солеными*; если же они просушиваются совсем без соли, то называются *сухими*. Отдельные части шкуры и готовой кожи по своей крепости и добротности сильно отличаются друг от друга. Наиболее прочная и наилучшая часть находится посреди, а, именно: по длине от хвоста до начала затылка, а по ширине захватывая бока брюха. Эта часть обозначается хребтом и делится на две части: половина к хвосту называется крупом, а к затылку—спинкой. Отбросом кожи называется та часть, которая остается после вырезывания хребтовой части. Отброс состоит из шеи с головой и из брюшной части. В отбросах бока считаются ниже по своему достоинству, чем шея. Головную кожу для продажи весьма часто разрезают на отдельные части и продают в отдельном виде—хребет, шею и бока. Шкуры рогатого скота представляют собою наиболее важное сырье в кожевенном производстве. Различают при этом: шкуры домашних и диких животных. Первые происходят от того т. н. говяжьего скота, который культивируется у нас, как домашнее животное, в то время, как последние происходят от говяжьего скота, живущего в Ю. Америке, Индии, Австралии, Восточной Азии и Ю. Африке.

В зависимости от сорта дубильных материалов, различают: 1) дубление дубильными кислотами; 2) дубление минеральными солями: квасцами и поваренной солью, окисью хрома и др. минеральными солями; 3) дубление жирными маслами, выделка замши.

Кожа (*integumentum*) животных состоит из трех главных слоев: верхней или наружной очень тонкой кожицы, называемой также ро-

говым слоем, надкожицей, эпидермисом, эпидермой и мереей (собственно лицевая сторона кожи), образована из эпителиальных клеток; этот слой, при сгонке волоса, удаляется; среднего или кожного слоя, называемого также собственно кожей, хорионом, *cutis*, *corium*, *derma*, состоящего из соединительной ткани и в эмбриональном периоде соединенного в одно целое с надкожицей, нижнего—сосудистого слоя, называемого также подкожной клеточкой, мездрой, бахтармой, гиподермой; этот слой отходит при обработке кожи.

Верхний слой в свою очередь состоит из двух слоев: роговой оболочки или плоти, слизистого или мальпигиевого слоя. Первый слой образует полупрозрачную мертвую оболочку, обновляемую нижележащим Мальпигиевым слоем, состоящим из живых, наполненных полужидкой протоплазматической массой клеток с ядрами.

Средний толстый слой состоит из (сосудов и нервов) плотно сплетенных пучков соединительнотканых разветвленных волокон, расположенных, главным образом, параллельно наружной поверхности кожи, т. н. фибрил (или в общем клеевины), образующих весьма прочную кожную ткань (к наружу плотнее, а к середине рыхлее), превращающуюся при дублении в известную нам продажную кожу. Между пучками фибрил, связывая их между собою, находится еще ткань длинных и т. н. упругих волокон. Обе части ткани отличаются несколько друг от друга по своим качествам и по химическим составам, а именно: клеевинная или фибрильная ткань играет при дублении главную роль и состоит из глутина, а упругие волокна, будучи по количеству ниже фибрил, состоят из эластина. Эти два рода волокон можно отделить друг от друга помощью желудочного сока, в котором глутин растворим.

По *Реймеру* основные составные части волокнистой соединительной ткани (фибриллы) склеены между собою интерцеллюлярным веществом, т. наз. корином.

В этом слое заложены, кроме того, кровеносные и лимфатические сосуды, нервы, гладкие мышцы (*Erector pili*), луковицы волос, жировые клетки, собственно белковые и минеральные вещества, потовые железы, потовые поры, сальные железки. Гистологически он слоится из двух слоев: поверхностного или сосочкового и глубокого или сетчатого. Сосуды и нервы, проходя этот слой, ответвляются к сальным и потовым железкам; жировые железки находятся у корней волос. Кожевой слой не во всех местах животного одинаковой толщины и не везде одинаково эластичен. В общем наибольшая толщина его замечается вдоль хребта (пригоден для приводных ремней и пр.), а наименьшая по бокам.

Нижний (подкожный или жировой) слой (рыхлый и ячеистый) образуется из грубой сети соединительнотканых волокон. Здесь скапливается жир или сало (доводящее этот слой иногда до значительной толщины), проходят крупные кровеносные сосуды и залегают потовые железы с канальцами, проходящими через два верхних слоя и кончающимися на поверхности последнего.

Волоса эпидерматического происхождения; они сидят в особых сумочках (углублениях эпидермы), более или менее глубоко входящих в средний—волокнистый слой и даже в нижний—ячеистый, смазываются салом жировых корневых железок и, прободая эпидермис, выходят наружу по большей части наклонно.

По своему *химическому составу* кожа относится к протеиновым веществам и содержит, исключая воды, золы и жира, для всех животных одинаковый элементарный состав:

C	50,2%
H	6,4%
N	17,8%
O	25,4%
S	0,2%
<hr/>	
100,0% (по Шредеру и Песлеру).	

Кожа козы и овцы несколько отличается своим содержанием азота, а именно: козья голь содержит 17,4% N, а овечья 17,1% N.

Содержание азота имеет то значение, что, принимая во внимание эти цифры из количественного содержания азота тех сортов кожи, при дублении которых не употребляется N содержащие вещества, можно узнать содержание количества чистой кожи и дубленой.

Подготовка кож к дублению. Кожу, прежде чем подвергнуть процессу дубления, необходимо сделать достаточно удобной для обработки и восприимчивой к дубящим веществам. Для этой цели кожи прежде всего: 1) *Замачивают* в чистой воде, дабы размягчить их и удалить грязь, кровь, а при соленых и сухосоленых — еще и соль; 2) *Мездрят*, т. е. удаляют ножом—мездряком или специальными мездрильными машинами с размоченной и промытой шкуры мездру; при этой же операции удаляют рога, уши, хвост, прирези мяса и сала; 3) *Сгоняют волос*, для чего прежде всего разрушают мальпигиев слой настолько, чтобы эпидермис при сбивке тупым ножом отделялся бы от кориума вместе с волосом (в местах, где остается эпидермис, кожа не продубливается). Это достигается *золением*, т. е. обработкою кожи известковым молоком (иногда с некот. колич. соды или поташа). В настоящее время, сгонку волоса производят также и сернистым нат

рием. С тяжелых шкур сгонку волос можно производить *сносением* в штабелях. Затем следует 4) *бучение кожи*, т. е. обработка кожи слабыми растворами органических или минеральных кислот. При этой операции удаляются щелочи, которые остались в коже от золениия; кроме того, разрыхляется кожный слой, а иногда, что весьма важно для толстых подошвенных кож, кожа и утолщается (нажор) вследствие разбухания кожных волокон. Бучение производят старыми дубными соками, содержащими молочную, уксусную и масляную кислоту вследствие брожения глюкозы дубильных материалов. При этом способе бучения происходит также и *заличка* кожи, т. е. задубливание кожи с поверхности. На некоторых заводах для бучения применяют также подсмольную воду, получаемую при сухой перегонке хвойных деревьев. Толстую подошвенную кожу бучат часто в слабом растворе серной кислоты, благодаря чему она сильно утолщается, делается рыхлой (важно, т. к. легче продубливается), но вместе с тем приобретает жесткость и ломкость лица. Такая кожа называется *спиртовой* или *сульфатной* и менее доброкачественна; этот способ бучения широко применяется на наших заводах, благодаря скорости выделки.

В зависимости от сорта дубильных материалов, различают: 1) дубление дубильными кислотами (собственно дубление или *красное дубление*); 2) дубление минеральными солями, т. е. обработка кожи растворами солей—поваренной, квасцов (*белое дубление*), хромовых и железных солей; 3) дубление жирными маслами, выделка замши. Важнейшими растительными дубильными материалами являются следующие: *ивовая кора* (корьё), с содерж. дуб. вещ. 6—9%, *дубовая кора*, с сод. дуб. в. 9—13%, *кора хвойных пород* (ели, сосны и пихты), с сод. дуб. в. 5—9%, *кора мимозы*, с сод. дуб. в. 24—30%, *квебрахо-древесина* растения *Quebracho colorado*, с сод. дуб. в. 16—20%, *волония-чашечки* желудей некот. видов дуба, с сод. дуб. в. 18—30%, *мираболаны-плоды* *Terminalia chebula*, с сод. дуб. в. 24—33%, *сумах* (шмак) измельч. листья и ветки растения видов *Rhus*, с сод. дуб. в. 10—30% и т. д. Кроме того, применяются также экстракты: квебраховый, дубовый, каштановый, мимозовый, гемлочный и сумаховый. *Оценка дубильных материалов* производится по количественному содержанию в них дубильных кислот.

Экстрация дубильных веществ.

5 или 10 гр. размельченного сырого дубильного вещества помещают в банку с резиновой пробкой, через которую проходит приводная трубка для воды и отводная трубка с воронкообразным концом, обтянутой фильтрующей тканью. Банку, наполненную водой, помещают

в водяную баню, плотно завязав предварительно пробку, закрыв зажим отводной и открыв зажим приводной трубки. При открытом ходе вода, под давлением из резервуара, помещенного на высоте 1,5 метров, выщелачивает дубло. При таком положении аппарат оставляют на 15 часов; на другой день водяную баню медленно нагревают до кипения и по прошествии 3—4 часов открывают зажим отводной трубки настолько, чтобы приблизительно через 2 часа приемная литровая колба была бы заполнена.

Определение общего содержания экстракта.

Отбирают 100 к.с. полученной жидкости, выпаривают на водяной бане и сушат при 100—105° до постоянного веса. Найденное количество перечисляется по отношению к 100 гр. исходного материала.

Определение дубильных веществ.

Отбирают около 150 к.с. экстрагированной жидкости в эрленмейер, добавляют от 2—3 гр. кожного порошка небольшими порциями при взбалтывании, которое продолжают 30 минут. Лучше всего смесь оставить на ночь, и на следующий день, прибавив самое небольшое количество (около 0,2 гр.) кожного порошка, чтобы связать последние следы дубильных веществ, продолжают взбалтывать около 15 минут. Если в фильтрате не будет больше обнаружено содержание дубильных веществ (помощью FeCl_3), то 100 к.с. его выпаривают на водяной бане, сушат до постоянного веса при 100—105° и определяют количество дубильных веществ. Результаты исследования относят к 100 гр. исходного материала.

Различные дубильные материалы содержат и различные вещества; в зависимости от этого при дублении получаются и кожи различного характера. При дублении часть дубильного вещества проникает через стенки кожного волокна и соединяется с его содержимым, другая часть абсорбируется веществом клеточных стенок, а третья—остается в промежутках между волокнами, что наблюдается уже при законченном дублении.

К важнейшим сортам дубленых кож относятся:

1. *Подошвенные кожи*. От этого сорта кож требуется прочность, толщина и непромокаемость, а кожи, идущие на ремни, должны быть жирны на ощупь и хорошо сопротивляться разрыву. Различают соковые и спиртовые, или сульфатные подошвенные кожи, что зависит от способа бучения.

II. *Мягкий товар*, к которому принадлежит опоек и выросток. Опоек, предназначенный для шагреня отделывается с лица и окрашивается в черный и другие цвета. Черный опоек идет, главным образом, на обувь; цветной же идет, главным образом, на галантерейные изделия. Кроме того, опоек отделывается также на лакированную кожу для обуви.

Выросток отличается более грубыми свойствами чем опоек, и поступает на рынок в виде мостовья, а также отделывается на шагрень. К мягкому товару относятся также *яловые кожи* и *конины*, которые идут исключительно на тяжелую обувь; из конины выкраивают различные сорта вытяжек, а именно: гамбургские, платовые и лицевые.

Юфть и *сафьян* также относятся к мягкому товару и являются специально русскими сортами. Юфть красного, черного и белого цвета готовится, главным образом, из коровьих шкур. Сафьян отличают— козловый и бараний, причем этот сорт товара бывает окрашен в различные, большей частью, яркие цвета. Сафьян применяется в переплетном деле, для обивки мебели, матрацов, как подкладной материал и для дешевой детской обуви.

Кожи минерального дубления, т. е. дубленые различными химическими солями, а именно: поваренной солью, квасцами, железными и хромовыми солями. К козам минерального дубления относятся—сыромятные, для которых идут крупные коровьи, воловьи и бычьи шкуры. Смотря по способу выделки—различается и цвет сыромятного товара: квасцованная сыромять—белая, а хлебная—желто-грязного цвета. Сыромятные кожи имеют громадное значение в шорном деле для выделки ремней и пр., так как отличаются значительной прочностью.

К этому же роду дубления относятся: *лайка* и *хромовые кожи*. Для приготовления лайки применяются шкуры баранов, телят, козлов, собак, жеребят и пр. Лайка идет, главным образом, для приготовления мелких галантерейных изделий и женской обуви.

Хромовые кожи отличаются синевато-зеленым цветом, гибкостью, мягкостью и в то же время—прочностью на разрыв. Выделка кож этого сорта—преимущественно машинная.

Хромовое дубление применяется, как для крупных кож, так и для мелких. Эти кожи идут для подошв, приводных ремней и для обуви. В настоящее время хромовым дублением готовится и шевро из козловых шкур.

К *козам, изготовляемым жированием* относятся *замша* и *пергамент*. Обработывающими материалами для этого сорта кож являются ворвань, ализариновое масло, оливковое масло, дегра и др. Для выделки замши применяются олени, козловые, телячьи и большей ча-

стью бараньи шкуры. Жированием готовят „лосиную подошву“ и особую кожу для рояльных колков.

Животный пергамент изготавливается из козловых и бараньих шкур; виленевый же пергамент готовится из ослиных, опойковых и др. шкур. Пергамент идет для печатания ценных документов.

Определение достоинства кожи.

Отрезают для проб небольшие кусочки из разных мест кожи, а именно: возле шеи, спины, живота и пр.; каждый кусочек испытывают в отдельности и средний результат всех исследований принимают за истинный. Если по каким-либо причинам является неудобным брать пробы из разных частей кожи, то отрезают кусок от одной шейной части и удовлетворяются полученным результатом исследования, так как таковой приблизительно соответствует средним данным, получаемым при испытании всех упомянутых проб.

Физическое испытание. Делают острым ножом надрез или срез по коже и рассматривают продуб. Грубый, слишком рыхлый или волокнистый срез указывает на чрезмерную золку. Незначительная рыхлость свидетельствует о слабом бучении. Более темные или светлые слои происходят вследствие неравномерного отложения дубильных материалов. Для верных выводов требуется, однако, опытность; за отсутствием последней, надежнее производить следующие опыты.

Помощью особых приборов, а за неимением их, острым ножом, отрезают (по толщине) тонкую полоску кожи (кожу можно для этого зажать между двумя досками). Вырезают со спины, а в случае неудобства—с шеи. Срезаемая полоска приблизительно следующих размеров: длина 2—3 см. и толщина $\frac{1}{2}$ мм. 1) При смачивании водою свежесрезанной полоски кожи посреди ее ясно будет виден рогообразный слой непродубленных волокон. 2) Хорошо продубленная кожа при кипячении сморщится, но останется непрозрачной и по высыхании при растирании между пальцами крошится, в то же время недодубленная кожа разбухает, а совершенно непродубленная часть становится прозрачной и по высыхании остается мягкой и липкой; в раствор же (из недодубленной кожи) переходит коллаген, и его можно осадить из мутного раствора дубильной кислотой. 3) Полоску кожи погружают в 20%-ный раствор уксусной кислоты. Если кожа продублена насквозь, то происходит лишь незначительное набухание кожи, но слои сохраняют свой равномерный вид, при неполном продублении набухают соответствующие места, которые уже спустя 15 м., при рассматривании на свет, становятся в большей или меньшей степени прозрачными.

Определение удельного веса. I. 1) Отрезают полоску кожи приблиз. 25—30 см. длиною и 1—1,5 см. шириною. 2) Взвешивают. 3) Берут мензурку с мелкими и точными делениями, с налитой до известного уровня ртутью и помощью иглы погружают полоску кожи. 4) Отсчитывают количество куб. сантиметров, на которые поднялась поверхность ртути и высчитывают уд. в. обычным путем ($V = Pd$).

Весьма важно также *испытание кожи на разрыв* при растяжении и при раздувании. В первом случае применяются аппараты *Шоппера* с гиревым рычагом, который при растягивании до разрыва (при помощи особой рукоятки) образца зажатого в тиски, действует тяжестью гири и указывает на сегменте (поднимаясь как маятник) цифру крепости испытуемого образца. На квадратный дюйм сечения, сыромятные кожи выдерживают около 300 пуд., машинные ремни около 100 пудов, глянцевые кожи около 90 пуд., юфть около 80 пудов.

Этот аппарат дает возможность определить крепость кожи на разрыв и удлинение ее до момента разрыва. Пробу кожи следует брать всегда от одного и того же места, чтобы можно было более уверенно сравнить результаты. Также и времена разрывов должны быть одинаковыми и равны приблизительно трем минутам. Необходимо замечать момент растрескивания и длину разорвавшихся волокон. Результаты проб на разрыв высчитываются количествами килограммов на 1 к. см. поперечного разреза. Толщину кож измеряют на более узком месте, так как разрыв происходит только там. Между прочим, оказывается, что кожа при строго правильном хромовом дублении обладает более чем двойною крепостью на растяжение сравнительно с кожей красного дубления. Сыромять (квасцованная кожа) превосходит в этом отношении хромовую кожу.

Что касается до определения кожи на разрыв при раздувании, то это можно производить следующим образом. Из кожи вырезают кружок, закрывают им особое отверстие гидравлического пресса, прижимают особым кольцом и надавливают на рукоятку пресса до тех пор, пока кожа не лопнет.

Химическое исследование кожи красного дубления.

1) Определение количества воды, содержащейся в коже, производится два раза: один раз в отрезанном кусочке, а другой раз в отрезанном и мелко размолотом кусочке. Пробы (до анализа) необходимо сохранять в хорошо закупоренных стеклянках и в прохладном месте. Допускаемое количество воды ограничивается приблиз. 18% от веса кожи.

Все ходовые кондиционные (дессикаторы или сушильные) аппараты устроены таким образом, что известная навеска кожи просушивается до постоянного веса подогретым до 110—140° воздухом; подогревание воздуха производится при помощи газа, спирта, водяного пара и электрического тока. К наиболее применимым кондиционным аппаратам причисляются таковые следующих систем: Талабо Персо, Джузеппе Корти, Луи Шоппера и др.

Для совершенно точного определения влаги в коже и др. подобных материалах имеются приборы проф. В. Г. Шапошникова¹⁾ и проф. С. Г. Шиманского²⁾. Достоинства аппаратов проф. В. Г. Шапошникова и С. Г. Шиманского следующие: 1) Простое и быстрое выполнение точного кондиционирования с малыми навесками материалов. 2) Возможность кондиционирования в широких пределах температуры. 3) Возможность кондиционирования в атмосфере выбранного газа. 4) Возможность сохранения высушенных навесок, неопределенное время.

2) *Определение золы.* Допускаемое количество золы ограничивается пределами от 0,3—2% от веса кожи; большее количество золы могло оказаться вследствие плохой очистки и промывки кожи, или благодаря втиранию аппретуры, содержащей минеральные вещества или вследствие умышленного отяжеления кожи минеральными веществами.

В прелой коже, у которой разрыхление волос достигалось легким загниванием, содержится средним числом 0,13% окиси кальция. После известкового зольника и бучения серной кислотой содержание извести доходит до ½%. После же известкового зольника и бучения кислотными жидкостями, не содержащими серной кислоты, количество извести не превышает такового в прелой коже. Для определения количества извести берут образчик весом 20 гр., растирают в порошок, всыпают в литровую колбу, наливают 750 к. с. 1%-ной соляной кислоты и оставляют стоять сутки при 30—40°С.; после этого охлаждают, дополняют водой до литра и фильтруют. В фильтрате определяют известь обыкновенным путем.

3) Нормальное количество *серной кислоты* (причем сера входит в расчет как серная кислота) ограничивается 0,12%. При бучении серной кислотой количество ее значительно возрастает и тогда уже вредит коже. Серная кислота определяется или в той же жидкости, в которой определялась известь (после удаления последней), при по-

1) „Известия общества для содейств. улучшению и развитию мануф. промышленности.“ 1911 г. № 6, стр. 401.

2) К вопросу точного кондиционирования. Вебер, А. К., Рига.

мощи хлористого бария или же в особом отрезке кожи; в последнем случае отваривают образчик в 5,05 см., обрабатывают мутный отвар небольшим количеством раствора альбумина, фильтруют, и в фильтрате определяют серную кислоту при помощи хлористого бария.

4) Дубленая кожа сама по себе содержит в общем весьма незначительные количества *жира*, доходящие до 1,5% (некоторые же, напр. овечья, китовая и др.—до 6%). Количество жира в жированной коже доходит до 40%; средним количеством считается 20—30%. Определение количества жировых веществ достигается по общему способу экстрагирования помощью эфира, бензина и пр., причем результат не всегда отвечает действительности (и в последнем случае ниже следуемого); напр. при смазывании кожи чистым деграсом количество экстрагированного жира всегда оказывается меньшим действительного содержания, повидимому, по той причине, что этот сорт жира в особенности прочно соединяется с волокном.

Интересным является также то обстоятельство, что при втирании в кожу смеси различных твердых и жидких жиров наблюдается частичное разделение их друг от друга, это происходит, по всей вероятности, по той причине, что более жидкие масла проникают в поры кожи легче (а потому и глубже) твердых жиров и восков; последние остаются частью на самой поверхности кожи и удаляются при бланшировании.

5) Определение *количества веществ, вымываемых водой*. 1) Образчик кожи превращают в порошок и отбирают 20 гр. 2) Обезжиривают эфиром, бензином и т. п. 3) Переносят в колбу, приливают 100 к. с. воды и оставляют стоять сутки. 4) Экстрагируют в каком-либо подходящем приборе в продолжение 4-х часов водой при обыкновенной температуре таким образом, чтобы общее количество экстракционной (вместе с настойной жидкостью) жидкости (а) точно соответствовало 1 л. 5) Вынимают из экстракционного аппарата кожный порошок, отжимают между листами пропускной бумаги, высушивают до постоянного веса в одном из кондиционных приборов и определяют вес сухого порошка. 6) Отбирают 10 гр. кожного порошка, вносят вторично в колбу и обрабатывают водой, нагретой до 60—70°C., до тех пор, пока растворимые вещества не перестанут переходить в раствор. 7) Фильтруют и собирают кожный порошок на фильтре, а фильтрат (б) в колбу. 8) Кожный порошок просушивают по вышеупомянутому и взвешивают. 9) От экстракц. жидкости (а) отбирают 400 к. с., выпаривают немного более, чем на половину и доливают воды до точно 200 к. с. 10) Отбирают 100 к. с. и определяют количество дубильных и недубильных веществ. 11) Отбирают 50 к. с. (из оставшихся 100 к. с.) и определяют выпариванием общий остаток и

прокаливанием последнего количество золы. 12) Повторяют эти определения с жидкостью (б). (Необходимо, конечно, перечислить результаты на первоначально взятые колич. кож).

Эти определения важны в том отношении, что по ним можно судить о правильности произведенного дубления, о пригодности дубильных материалов как самих по себе, так и в зависимости от свойств выбранной кожи. Такие кожи, которые предназначаются в будущем для сырых мест, должны давать самый незначительный процент вымываемых веществ. В общем допускается вымываемость до 6—7% органических веществ, из которых на долю дубильных веществ полагается от 0,8 до 4,5%.

б) Определение количества *отяжеляющих веществ*. Отяжеление производится при помощи различных органических веществ (напр. самих же дубильных веществ, виноградного сахара и т. п.) или минеральными солями (напр. хлористым барием, сернокислым магнием, азотнокислым и уксуснокислым свинцом, поваренной солью и пр.). В последнем случае содержание золы доходит до 16%. Так как нормальная зола кожи растворяется в воде в количествах от $\frac{1}{2}$ до $\frac{2}{3}$ своего веса, то если в растворе окажется более 1,5% (от веса кожи), значит имеются искусственно отяжеляющие вещества минерального происхождения.

Если в кожном экстракте будет найдено слишком большое количество недубильных веществ, то из этого можно заключить, что имеются отяжеляющие вещества органического происхождения. Кожи отяжеляются в большинстве случаев сахаристыми веществами (т. е. такими, которые восстанавливают раствор Фелинга), напр. глюкозой. При анализе надо, однако, принимать во внимание, что небольшое количество сахара (в пределах 0,05—1,4%) воспринимается кожей из дубильного материала. Нормальным колич. считается приблизительно 0,25%.

Анализ. 1) Экстрагируют образец кожи по вышеописанному. 2) Отбирают 300 к. с. экстракта, вносят в колбу, прибавляют 3—4 гр. окиси магния и нагревают до кипения; при этом выделяются дубильные и родственные им вещества. 3) Охлаждают и фильтруют. 4) Выпаривают до-суха и взвешивают остаток; таким образом узнают количество веществ, не осаждаемых окисью магния. 5) Прокаливают, снова взвешивают и вычитают весовое количество золы из общего остатка; таким образом определяют приблизительно количество посторонних органич. веществ (главным образом сахара).

Продажная глюкоза содержит только $\frac{1}{3}$ по весу виноградного сахара (остальное приходится на декстрин и др. вещества), поэтому

найденное анализом количество виноградного сахара надо утроить чтобы узнать количество прибавленной глюкозы доходящего до 16%). В тех случаях, когда отяжеляют кожу одновременно минеральными солями и сахаром, количество первых узнают по золе, а количество сахара из водного экстракта.

7) Определение количества азота в кориуме. Голь, свободная от жира и минеральных веществ, т. е. чистый кориум, состоит из углерода, водорода, кислорода, азота и небольшого количества серы. Для кожевника наиболее важным является знать: сколько азота содержит кориум, так как по содержанию азота возможно установить количество дубильных веществ, воспринятых голью. Дело в том, что количество азота является постоянным и почти одинаковым во всех сортах голи; в среднем содержание азота колеблется между 17,1 и 17,8%; но азота становится тем меньше, чем большее количество дубильных материалов восприняла голь. Замечено, однако, что кожное вещество (т. е. кориум и связанное с ним дубильное вещество) никогда не содержит азота меньше 8,9%, и в последнем, минимальном случае кожа содержит равные количества кориума и дубильных веществ, что составляет максимум возможности воспринимания кожей дубильных веществ. Каким же образом производятся исследования. Для этого берется образчик кожи, растирается в тонкий порошок, определяется процентное содержание воды, жиров и вымывных веществ; если мы все это вычтем из 100, то у нас — процентное количество кориума и связанного с ним дубильного вещества (т. е. кожное вещество). Экстрагированный кожный порошок применяется дальше для определения количества азота. Определивши количество азота (в кожном веществе) и зная, что один процент азота соответствует приблиз. 5,75% кориума, мы можем вычислить непосредственно, как первоначальное его количество в кориуме, так и количество самого кориума, а затем косвенным путем мы можем узнать и количество связанного дубильного материала. Для определения можно брать кожный порошок, оставшийся после предыдущих опытов экстрагирования и пользоваться при вычислениях след. данными. Один процент азота соответствует кориуму: при воловьих, конских и свиных кожах 5,62%, при козьих и оленьих кожах 5,75% и при овечьих кожах 5,85%.

Для примера приведем данные одного из таких анализов кожи. Имелась подошвенная нежированная кожа красного дубового дубления. При анализе оказалось, что кожа содержит: 18% воды, 0,56 золы, 0,38 жира; органических экстрактивных веществ: 3,46 дубильных веществ, 2,31 недубильных веществ; 0,37 экстрактивной золы, 0,16 сахара, азота в коже 7,92, следовательно кориума (7,92.5,62) 44,51; а связанного дубильного вещества 30,25.

Азот определяется по способу *Кьелдаля*. От образчика, растертого в тонкий порошок, 0,6 гр., вносят в колбу Кьелдаля, прибавляют 25 к. с. конц. серной кислоты, 2 капли ртути и 5—10 гр. сернокалиевой соли. Колбу с содержимым (в наклонном положении), медленно и постепенно повышая температуру, нагревают в продолжение, приблиз. 5 часов, после чего дают остыть, добавляют дистил. воды, несколько кусочков цинка, переносят все содержимое в литровую перегонную колбу, закрывают резиновой пробкой, снабженной стеклянной шаровой насадкой, соединяют с холодильником, прибавляют 50 к. с. 5%-ного раствора сернистого натрия, взбалтывают, оставляют некоторое время стоять — пока жидкость не перестанет пахнуть сероводородом (так как сероводород, перейдя в перегон, мешает титрованию), осторожно прибавляют 400 к. с. раствора едкого натра уд. в. 1,34 и осторожно нагревают в продолжение 40 м. Вытесняемый едким натром аммиак перегоняется (вместе с парами воды) в приемную колбочку с 50 к. с. $n/10$ серной кислоты, где и связывается последнею с образованием сернокислого аммония. После этого титруют избыток кислоты в приемной колбе $n/10$ раствором едкого кали (индикатор-фенолфталеин) и вычисляют количество серноаммониевой соли, а затем и — азота.

Определение *Рандементного числа (R)*. Рандементное число (или титр) показывает, сколько просушенной на воздухе кожи красного дубления произошло из 100 ч. кориума. Если, напр., кожа, просушенная на воздухе, содержит кориума 44,5%, то $R:100=100:44,5$, откуда $R=223,5$. Чем большее количество дубильных веществ связалось с кориумом, тем основательнее продуб и тем больше кожный рандемент. Чем рациональнее желает работать кожевенный мастер, тем точнее должен он знать эту величину R, т. е. в каком соотношении находятся между собою израсходованные материалы и полученный продукт. Чтобы иметь в руках надежные данные, необходимо при вычислениях исходить из веса голи в тот момент, когда очистительные работы вполне закончены и когда вся вода скапала (требуется опыт).

Определение *продубного числа Д*. Число Д. указывает, сколько частей дубильного вещества связано со 100 частями глутина. Если напр., кожа, просушенная на воздухе, содержит кориума 44,51 и 30,25 связанного (т. е. не вымываемого) дубильного вещества, то $Д:100=30,25:44,51$, откуда $Д=67,9$.

При всех работах необходимо заботиться о том, чтобы по возможности щадить кожное вещество и в то же время стараться изыскивать способы, при которых поверхность кожных частиц увеличивалась в достаточной степени (чтобы голь разбухала), тогда голь воспримет большее количество дубильного материала. Опыты показали,

что лучших результатов (т. е. лучшего Рандемента) можно достигнуть при дублении экстрактами во вращающихся барабанах; в последнем случае потери кожного вещества значительно уменьшаются, а скорость дубления увеличивается. Раньше придерживались того взгляда, что кожа продубится настоящим образом лишь тогда, когда голь пролежит в дубильном материале достаточно долгий срок; теперь придерживаются того мнения, что время, нужное для дубления голи в покое, возмещается моторной силой. Также необходимо принять во внимание, что на кожный Рандемент влияет не столько количество дубильного материала, сколько его правильное применение.

Исследования хромовой кожи. Для определения количества воды отрезывается образцы кожи весом 5 гр. и просушивается в сушильном шкафу при $100-105^{\circ}\text{C}$. до постоянного веса. Для определения количества минеральных веществ, т. е. *зола*, берут 2 гр. кожи, вносят в платиновый тигель, осторожно нагревают, затем прокаливают (если нужно, то и с прибавкой нитрата аммония) и взвешивают.

Определен. кол. Cr_2O_3 . Полученную золу смешивают в платиновом тигле с $2\frac{1}{2}-3$ гр. смеси 60 ч. соды, 20 ч. поташу и 4 ч. бертолетовой соли, закрывают крышечкой, нагревают сначала слабо, затем сильнее, прибавляют еще немного упомянутой смеси и прокаливают до полного сплавления (минут 20). Охлажденный пламень растворяют в горячей воде и фильтруют. Прозрачный фильтрат (содержащий хром в виде хромата) разбавляют водой до приблз. 150 к. с., прибавляют 5—10 к. с. конц. соляной кислоты и 10 к. с. 10%-ного раствора иодистого калия; затем, титруют $\frac{n}{10}$ раствором тиосульфата, принимая во внимание, что 1 гр. тиосульфата соответствует 0,1603 Cr_2O_3 .

Определение количества Al_2O_3 . Превращают в золу 3 гр. кожи, полученную золу сплавляют с вышеприведенной смесью по вышеописанному. Пламень растворяют в горячей воде, фильтруют и разбавляют фильтрат до 250 к. с. Отбирают 100 к. с., прибавляют соляной кислоты и спирта и кипятят до полного восстановления хромовой кислоты; после этого осаждают окись хрома и глинозем помощью аммиака и определяют их общий вес. Так как нам известен вес Cr_2O_3 из предыдущего опыта, то разность даст нам Al_2O_3 .

Определение серной кислоты и щелочей. 1) Образчик кожи 5 гр. обрабатывают сернистым углеродом, чтобы удалить жир и серу, 2) вносят в лабораторный стаканчик, прибавляют приблз. 50 к. с. дымящейся азотной кислоты, оставляют стоять 12—18 ч., после чего получается раствор; если таковой окрашен в зеленый цвет, то удаляют большую часть азотной кислоты повторным выпариванием с водой; остаток растворяют в воде, фильтруют и разбавляют водой до 500 к. с.

Отбирают 200 к. с. и определяют количество SO_2 при помощи хлористого бария.

Отбирают еще 200 к. с. раствора, выпаривают до суха, умеренно прокаливают для разрушения органических веществ и экстрагируют остаток водой, содержащей соляную кислоту. Из этого раствора осаждают аммиаком и углекислым аммонием окись хрома, окись железа, глинозем и известь; фильтруют; к фильтрату прибавляют несколько капель разб. серной кислоты, выпаривают до суха, остаток умеренно прокаливают и определяют вес щелочей в виде сульфатов.

Определение хлора. Отвешивают 3 гр. кожи, пропитывают 25 к. с. 10%-ного раствора соды, просушивают и осторожно превращают в золу; этот остаток экстрагируют горячей водой, фильтруют, прибавляют воды до определенного объема, отбирают известную часть, нейтрализуют азотной кислотой, прибавляют три капли 10%-ного раствора калиумхромата и титруют $\frac{1}{10}$ раствором азотносеребряной соли.

Определение жира и свободной серы. Отвешивают 20 гр. кожи, вносят в экстракционный аппарат Сокслета и экстрагируют сернистым углеродом в продолжение 4 ч. После выпаривания сернистого углерода и взвешивания мы узнаем сумму весов. колич. жира и серы. Для определения колич. серы снова растворяют в сернистом углероде, споласкивают в платиновую чашку, отгоняют (на водяной бане) сернистый углерод, окисляют остаток красной дымящейся азотной кислотой, отгоняют (на водяной бане) азотную кислоту, прибавляют раствора соды, выпаривают до суха, осторожно прокаливают, остаток экстрагируют солянокислой водой и определяют в растворе колич. серной кислоты при помощи хлористого бария. Если теперь помножить найденное количество сернобариевой соли на 0,135 (фактор), то получится искомое количество серы.

Количество корнума определяется подобно тому, как это было описано выше при коже красного дубления, причем отвешивают только 0,5 гр. кожи.

ЛИТЕРАТУРА. Procter-Paessler, Gerbereichemische Untersuchungen; Jettmar, Handbuch der Chromgerbung; Moderne amerikanische Gerbmethoden, 1903; Nierenstein, Chemie der Gerbstoffe, 1910; Завадский, А. А., Кожевенное производство, 1918 г.; Еттмар, И. Руководство по хромовому дублению, 1918; Ламб, М. Крашение и отделка кожи, 1918; Шиманский С. Г. и Будников, П. П., Дубление кож, 1917; Крицков, Кожевенное производство, 1905; Хамков, Кожевенное производство, 1904; Хамков, Руководство по выделке лайковой кожи, 1904; Поварнин, Г., Практические этюды о хромовом дублении, 1910; Поварнин, Г., Основы хромового дубления, 1910; Даниловский, Технология выделанной кожи дубленой и сыромятной, 1894 г.; Шиманский, С. Г., Будников, П. П., Дерепачков, В. П., Руководство к практическим занятиям в красильной лаборатории Рижского Политехнического Института. Ч. I. Дубление кож; Ч. II. Крашение и выделка мехов.

Издания Иваново-Вознесенского Политехнического Института.

1. Проф. П. П. Будников. „Руководство к практическим занятиям в техно-химических лабораториях“ (орг. часть). Выпуск I. 1919 г. Вып. II. 1920 г.

2. Проф. П. П. Будников. „Глазури для керамических изделий“, 1919 г. Отдельный оттиск „Известий Иваново-Вознесенского Политехнического Института“.

3. Проф. П. П. Будников и ассист. П. В. Золотарев. „Крашение шерсти сернистыми красителями“. 1919 г. Отдельный оттиск „Известий Иваново-Вознесенского Политехнического Института“.

4. Проф. С. Г. Шиманский и проф. П. П. Будников. „Руководство по крашению хлопчатобумажных шерстяных и шелковых изделий“. 1920 г. 4-е издание.

5. „К вопросу о котонизации льняных очесов“. Вып. I и II. 1920 г. Работы комиссии при химическом факультете Иваново-Вознесенского Политехнического Института, проф. С. Г. Шиманский, проф. П. П. Будников и ассистенты П. В. Золотарев, П. И. Иванов и И. М. Хайлов.

Имеются в продаже.

6. Инж.-техн. П. П. Будников. „Краткий курс химической технологии волокнистых веществ животного происхождения, с примерами способов беления, крашения и расцветки шерстяных и шелковых изделий“. 1916 г. Изд. К. Г. Зихмана. Москва, Рига.

7. Инж.-техн. П. П. Будников. „Выделка и крашение мехов“. 1918 г. 3-е издание Г. К. Зихмана. Москва, Рига.

8. Инж.-техн. П. П. и А. П. Будниковы. „Глазури для керамических изделий“. 1917 г. Изд. К. Г. Зихмана. Москва, Рига.

9. Инж.-техн. П. П. Будников. „Элементарный курс химии“. 1918 г. 2-е изд. К. Г. Зихмана. Москва, Рига.

10. Проф. С. Г. Шиманский и инж.-техн. П. П. Будников. „Синтезы промежуточных продуктов искусственных органических красок“. 2-е издание К. Г. Зихмана. Москва, Рига.

11. Проф. С. Г. Шиманский и инж.-техн. П. П. Будников. „Руководство к практическим занятиям в учебно-красильных лабораториях. Беление и крашение хлопчато-бумажных тканей“. С образцами и рисунками. 1917 г. Изд. К. Г. Зихмана. Москва, Рига.

12. Проф. С. Г. Шиманский, П. П. Будников и А. Ю. Вебер. „Руководство к практическим занятиям в красильной лаборатории Рижского Политехнического Института“. Беление, крашение и расцветка хлопчато-бумажных изделий.

13. Проф. С. Г. Шиманский, П. П. Будников и В. П. Дерепазков. „Руководство к практическим занятиям в красильной лаборатории Рижского Политехнического Института“. Часть I. Дубление кож. Часть II. Выделка и крашение мехов.

14. Проф. С. Г. Шиманский и инж.-техн. П. П. Будников. Дубление кож. 1917 г. 2-е издание К. Г. Зихмана. Москва, Рига.

15. Проф. С. Г. Шиманский и инж.-техн. П. П. Будников. „Качественный анализ“. 2-е изд. К. Г. Зихмана. Москва, Рига.
