ИЗВѢСТІЯ
Томскаго Технологическаго Института
Императора Николая II.
т. 14. 1909. № 2.

III.

С. В. Лебедевъ.

КЪ РЕКТИФИКАЦІИ СПИРТА НА ПЕРІОДИЧЕСКИ ДѢЙСТВУЮЩИХЪ АППАРАТАХЪ.

1—33.

Къ ректификаціи спирта на періодически-дѣйствующихъ аппаратахъ.

Въ началѣ 1904 г. одинъ изъ крупныхъ заводовъ Евр. Россіи обратился къ Директору Томскаго Технологическаго Института проф. Зубашеву съ просьбой дать какія-либо указанія относительно способовъ ректификаціи съ химической очисткой спирта, которая, замѣнивъ угольную фильтрацію, дала-бы вмѣстѣ съ тѣмъ извѣстное увеличеніе выхода 1-го сорта. При этомъ былъ присланъ образецъ сырого спирта.

По предложенію проф. Зубашева для выясненія этого вопроса былъ поставленъ въ лабораторіи рядъ опытовъ. Послѣдніе привели къ результатамъ, имѣющимъ извѣстное практическое значеніе, и въ полученныхъ при этомъ данныхъ можно найти нѣкоторый матеріалъ для освѣщенія почти совершенно не разработаннаго до сихъ поръ вопроса о химической сторонѣ ректификаціи. Въ силу этого указанные опыты представляютъ нѣкоторый интересъ, почему и приводятся въ извѣстность, тѣмъ болѣе, что они связаны съ кропотливымъ лабораторнымъ трудомъ и такой заводской работой, которая могла быть воспроизведена только благодаря любезности владѣльцевъ и управленій заводовъ, гдѣ производились опытныя сгонки.

Такъ какъ вопросъ былъ поставленъ съ чисто практической стороны и притомъ требовалъ, по возможности, скораго отвѣта, то поэтому въ задачу не могло, конечно, входить всестороннее разсмотрѣніе въ высшей степени сложнаго вопроса ректификаціи съ предварительной химической очисткой спирта-сырца.

Сообразно условіямъ поставленной задачи, вся работа искомаго способа должна сосредоточиваться на улучшеніи качествъ перерабатываемаго сырца.

Хотя вопросъ этотъ до сихъ поръ мало разработанъ, тѣмъ не менѣе попытокъ разрѣшить его было сдѣлано очень много. Всѣ спо-

собы, предложенные съ этой цѣлью, не смотря на ихъ внѣшнее разнообразіе, можно разбить на 2 группы: въ одну изъ нихъ входятъ способы, очищающіе сырецъ, извлекая такъ или иначе часть его примѣсей; въ другую—способы, стремящіеся не выдѣлить, а лишь измѣнить ихъ форму, переводя изъ соединеній, трудно отдѣлимыхъ ректификаціей, въ легко отдѣлимыя послѣдней

Способы первой категоріи, требующіе, въ большинствѣ случаевъ' особыхъ приспособленій и аппаратовъ, основаны, въ большинствѣ случаевъ, на способности нѣкоторыхъ тѣлъ или удерживать часть примѣсей сырца (угольная фильтрація, способъ Банга), или заставляющихъ эти примѣси выдѣляться изъ спирта въ той или въ другой формѣ (способъ Траубе).

Въ основаніи способовъ второй категоріи лежитъ дѣйствіе различныхъ химическихъ соединеній на примѣси очищаемаго спирта, которое и должно лечь, сообразно поставленнымъ условіямъ, въ основу рѣшаемаго вопроса.

Съ точки зрѣнія способовъ второй категоріи, для химической очистки сырого спирта при ректификаціи, было примѣнено въ разное время очень много различныхъ химическихъ соединеній,—но въ большинствѣ случаевъ,—это лишь практическіе опыты съ тѣмъ или другимъ веществомъ, сообразно чему и результаты всего этого сводятся большею частью къ перечисленію примѣнявшихся для этой цѣли химическихъ соединеній, число которыхъ, надо сказать, очень велико. Систематическихъ изслѣдованій въ этой области, въ силу трудности ихъ постановки, очень мало,—и совершенно нѣтъ такихъ изслѣдованій, гдѣ бы производились попутно анализы какъ исходнаго матеріала, такъ и всѣхъ получающихся продуктовъ ректификаціи, въ совокупномъ измѣненіи которыхъ и должно искать ключъ къ разрѣшенію вопроса о дѣйствіи даннаго химическаго соединенія.—До извѣстной степени исключеніемъ изъ этого является рядъ опытовъ, произведенныхъ Петербургской Химич. Лабораторіей Министерства Фичансовъ, имѣющихъ цѣлью замѣнить угольную фильтрацію дѣйствіемъ на очищенный спиртъ марганцево-каліевой соли со щелочами.

Но и указанные опыты, судя по докладу профессора Кучерова[1]), далеко не исчерпываютъ этого сложнаго вопроса, тѣмъ болѣе, что всѣ они сосредоточиваются на одномъ образцѣ спирта и потому не даютъ возможности обобщать полученные результаты.

Примѣчаніе [1]) Труды Техн. Ком. Гл. Управл. Неоклад. Сборовъ томъ XV, стр. 66; томъ XIV, стр. 120.

Отсутствіе же какихъ-либо указаній для опредѣленія потребнаго количества реактивовъ для каждаго отдѣльнаго случая оставляетъ вопросъ о дальнѣйшемъ примѣненіи указанныхъ средствъ открытымъ.

Также довольно неяснымъ остается вопросъ о полезномъ эффектѣ дѣйствія этихъ реактивовъ при ректификаціи, что, конечно, должно искать не только въ діаграммахъ, построенныхъ лишь для 1-го сорта на основаніи измѣреній окисляемости и дегустаціи, а также въ сравнительномъ химическомъ анализѣ вторыхъ и третьихъ сортовъ ректификаціи и при сгонкахъ какъ съ реактивами, такъ и безъ реактивовъ.

Принявъ за основаніе рѣшенія поставленнаго вопроса воздѣйствіе химическихъ агентовъ на примѣси спирта-сырца, прежде всего остановимся на качествахъ послѣдняго.

Для того, чтобы дать извѣстное представленіе на этотъ счетъ, привожу относительно сырыхъ спиртовъ данныя Центральныхъ Химическихъ Лабораторій Министерства Финансовъ въ гор. Одессѣ (табл. I) и Петербургѣ [1]) (табл. II), а также анализы, произведенные въ лабораторіи питательныхъ веществъ Томскаго Технологическаго Института за 1905 г. (табл. III).

Изъ указаннаго матеріала можно заключить, какое большое разнообразіе, какъ въ количественномъ, такъ и качественномъ отношеніи, можно встрѣтить въ примѣсяхъ сырыхъ спиртовъ, что зависитъ отъ разнообразія перерабатываемаго матеріала и совокупности условій заводской работы.

При ректификаціи однѣ примѣси остаются въ кубѣ аппарата, другія переходятъ безъ измѣненія въ погонъ, третьи во время перегонки претерпѣваютъ извѣстныя измѣненія, вступая во взаимодѣйствіе другъ съ другомъ и перегоняемымъ спиртомъ.—Съ другой стороны и самъ спиртъ въ теченіе сгонки отчасти окисляется кислородомъ воздуха, всегда имѣющимся въ началѣ сгонки какъ въ аппаратѣ, такъ и въ ректификуемомъ спиртѣ, гдѣ онъ находится въ растворенномъ состояніи. Продукты окисленія дѣйствуютъ на неокислившійся спиртъ,—въ результатѣ новыя соединенія, переходящія какъ примѣси въ погонъ. Въ процессахъ образованія новыхъ соединеній, переходящихъ въ примѣси ректификуемаго спирта очень вѣроятно играетъ также извѣстную роль перегрѣваніе спирта около трубъ парового змѣевика куба ректификаціоннаго аппарата, что въ связи съ высокой температурой обогрѣвающаго пара и слоемъ пористой накипи, облегающей эти трубы создаетъ условія очень бла-

---

Примѣчаніе [1]) Журн. „Винокуреніе", 1906 г, № 5—стр. 3; № 7—стр. 2.

Таблица I.

Результаты произведенныхъ губернскими и областными акцизными лабораторіями раіона дѣятельности Центральной Химической Лабораторіи Минист. Финансовъ въ г. Одессѣ изслѣдованій сырыхъ спиртовъ, принятыхъ въ казну за 1900—1903 годы.

Изъ какого матеріала выкуренъ спиртъ.	Число изслѣдованныхъ образцовъ.	Крѣпость въ % по Траллесу +12¾° R.			Фурфуролъ ‰ (promille) по объему на абсол. алкоголь.			Альдегиды въ ‰ по объему на абсолютный алкоголь.			Сивушное масло (по Rose) въ ‰ по объему на абсал. алкоголь.			Общая кислотность (на уксусную кислоту) миллиграм. на 1 литръ абсолютнаго алкоголя.			Эфиры (на этилъ-уксусн.) миллигр. на 1 литръ абсолютнаго алкоголя.		
		minimum.	maximum.	Среднее.	minimum.	maximum.	Среднее.	minimum	maximum.	Среднее.	minimum.	maximum.	Среднее.	minimum.	maximum.	Среднее.	minimum	maximum.	Среднее.
Картофель	369	84,	93,9	90,4	0	0.050	0.004	слѣды	0 360	0.016	0 160	0 450	0.297	3,0	1826,9	64,4	17,6	818,4	270,7
Картофель и хлѣбъ . .	801	78,2	96,2	90,4	0	0.500	0.006	слѣды	0.100	0.015	0 160	0.545	0.279	12,0	948,0	93,9	76,2	1249	296,4
Картофель и рожь . . .	2	90,1	90,7	90,4	0.001	0.001	0.001	0.003	0.005	0.004	—	—	—	49,6	73,3	61,5	278,4	281,4	279,9
Картофель, рожь и кукуруза	5	90,7	91,1	90,8	0.002	0.025	0.019	0.004	0.007	0.006	—	—	—	65,9	66,2	66.1	217,3	286,2	251,8
Хлѣбъ	91	81,4	94,5	89,9	0	0.060	0.005	0.002	0.041	0 007	0.450	0.680	0.554	13,0	257,5	48,5	152,7	671,3	311,7
Рожь . . . . . , .	23	80,4	91,5	87,2	0	0 023	0.005	0.003	0.013	0.007	—	—	—	37.8	107,1	74,5	206,3	552,7	34
Кукуруза	31	85,6	92,6	89,4	0	0 010	0.003	0.002	0.012	0.007	—	—	0.458	16,2	712,6	96,2	172,2	639,5	329,2
Рожь и кукуруза. . . .	7	89,7	93,9	91,9	0	0.014	0.003	0.003	0 022	0.008	—	—	—	81,3	284,8	183,1	345,3	455,7	400,5
Хлѣбъ (съ дрожже-винокуренныхъ заводовъ .	6	8	91,7	89,8	0	0.001	слѣды	0.003	0 056	0.022	—	—	—	20,5	132,5	55,5	160,3	393,3	261,0

Таблица II.

Результаты произведенныхъ Центральной Химической лабораторіей Министерства Финансовъ въ Петербургѣ изслѣдованій сырыхъ спиртовъ.

Содержаніе.	Крѣпость въ град. Траллеса.	Сивушное масло въ объемн. %%.	Альдегиды въ миллиграм. на 1 литръ абс. алкоголя.	Фурфуролъ въ миллиграм. на 1 литръ абс. алкоголя.	Кислоты въ мил уксус. кислоты на 1 литръ абс алкоголя.	Эфиры въ миллиграм. этилъ-укс. эф. на 1 литръ абс. алкоголя	Примѣчаніе.
Максимумъ.	94	0.8	250	20	—	350	Цифры составляютъ средній выводъ изъ 3700 анализовъ
Среднее . .	90	0.35	70	2.5	270	290	
Минимумъ .	87	0.1	20	0	50	230	

гопріятныя для различнаго рода реакцій, связанныхъ съ превращеніемъ какъ самого спирта, такъ и имѣющихся въ немъ примѣсей въ новыя разнообразныя химическія соединенія.

Этимъ процессамъ въ извѣстной степени способствуетъ большая, продолжительность сгонки и громадная поверхность ситъ ректификаціонной колонны, не могущихъ, конечно, быть безусловно чистыми. Помимо воздѣйствія какихъ-либо химическихъ реактивовъ, сама ректификація частью измѣняетъ, частью отдѣляетъ примѣси сырого спирта. При этомъ, однѣ изъ нихъ легко поддаются отдѣленію, другія - нѣтъ. Сообразно этому дѣйствіе химическихъ реактивовъ должно быть направлено въ сторону трудно отдѣлимыхъ примѣсей.

Опредѣленіе „трудно отдѣлимыя“ можно толковать въ двухъ различныхъ направленіяхъ сообразно задачамъ ректификаціи, стремящейся получить: во первыхъ, какъ можно чище, а во вторыхъ, по возможности, больше 1-го сорта. Съ первой точки зрѣнія, подъ указанное опредѣленіе придется подвести примѣси сырца, проходящія черезъ

Таблица III.

Анализы сырыхъ спиртовъ Сибирскихъ винокуренныхъ заводовъ, произведенные питательной лабораторіей Томскаго Технологическаго Института за 1905—1906 г.

Владѣльцы винокуренныхъ заводовъ.	Гг. Вытновы.	Г. Звѣревъ.	Г. Королевой. Елизаветинскій заводъ.	Г. Королевой. Паросенскій заводъ.	Гг. Кухтерины.	Г. Лобановъ.	Г. Плещеевъ.	Г. Чердынцевъ.	Г. Шмурло.	Г. Фуксманъ.
№ образца спирта.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Сивушное масло (по Rose)	0.1525	0.2188	0.2652	0 2122	0.1459	0.1790	0.1591	0.2652	0.1857	0,2719
Альдегиды въ миллигр. на 1 литръ абс. алког.	77,6	91,6	68,3	96,5	80,2	84,5	72,3	81,8	74,3	87,6
Кислоты (на уксн. кисл.) въ миллигр. на 1 литръ абс. алког.	109,3	140,5	125,4	282,6	58.4	69,9	117,3	142,6	79,8	183,5
Эфиры (на укс.-этиловый) въ миллигр. на 1 литръ абс. алкоголя	268,6	390,0	343.0	574,2	317,5	306,5	346,7	621,2	293,7	508,3

всѣ фракціи ректификаціи и потому всегда попадающія, въ большихъ или меньшихъ количествахъ, въ 1-й сортъ,—каковыми являются кислоты и эфиры.

Кромѣ примѣсей, проходящихъ черезъ всю ректификацію, есть также въ сыромъ спиртѣ и такія, отъ которыхъ большая срединная часть погона бываетъ обыкновенно свободна.—Тѣмъ не менѣе и изъ этихъ примѣсей нѣкоторыя, съ точки зрѣнія возможности увеличенія выхода перваго сорта, приходится разсматривать такъ же, какъ трудно отдѣлимыя. Причина этого, съ одной стороны, въ томъ, что онѣ являются совершенно недопустимыми для перваго сорта, даже въ минимальныхъ количествахъ; а съ другой стороны, въ неспособности ихъ концентрироваться въ узкихъ предѣлахъ начальныхъ или конечныхъ фракцій. Изъ такихъ примѣсей по сравнительно очень большой растянутости по фракціямъ ректификаціи являются наиболѣе трудно отдѣлимыми альдегиды, проходящіе черезъ первыхъ 13—22% фракцій ректификаціи.—Для того, чтобы дать представленіе о томъ, какъ распредѣляются различныя примѣси сырца по фракціямъ ректификаціи, привожу результаты анализовъ двухъ опытныхъ сгонокъ, произведенныхъ въ 1905 г. на заводахъ г. Вытновыхъ и г. Королевой (Поросенскій заводъ), находящихся близъ г. Томска.

Обѣ сгонки произведены съ аппаратами системы Мюллеръ—Фугельзангъ, приблизительно одинаковыхъ размѣровъ. Навалки, какъ въ этихъ сгонкахъ, такъ и въ остальныхъ, о которыхъ будетъ рѣчь впереди, колеблются около 40000°—45000°, нормальная величина относительно рабочей емкости данныхъ аппаратовъ. При этомъ должно замѣтить, что аппаратъ завода г. Вытновыхъ былъ въ полномъ порядкѣ, работалъ очень отчетливо, чего нельзя сказать о Королевскомъ аппаратѣ, ужъ въ достаточной мѣрѣ старомъ, требующемъ ремонта и къ тому же съ колонной, установленной не вполнѣ правильно. Такимъ образомъ, одна изъ сгонокъ производилась въ благопріятныхъ, другая въ неблагопріятныхъ условіяхъ, что, съ точки зрѣнія опытовъ, представляетъ также извѣстный нтересъ, такъ какъ даетъ возможность судить, до нѣкоторой степени, о вліяніи неблагопріятныхъ условій сгонки на результаты ея при условіяхъ химической очистки, о которой будетъ сказано ниже.

Въ приведенныхъ таблицахъ IV—V, какъ и въ остальныхъ анализахъ, числа показываютъ содержаніе альдегидовъ, кислотъ и эфировъ въ миллиграммахъ на 1 литръ абсолютнаго спирта.

Сивушное масло опредѣлялось по хлороформенному способу Rose и

дано въ объемныхъ $^0/_0$ на абсолютный алкоголь, альдегиды опредѣлялись съ помощью фуксино-сѣрнисто-кислыхъ реактивовъ Gayon'a *) и колориметра Дюбоска.

Содержаніе альдегидовъ, кислотъ и эфировъ въ спиртѣ выражено въ видѣ этиловаго альдегида, уксусной кислоты и уксусно-этиловаго эфира.

Изъ приведенныхъ таблицъ IV—V ясно, что наиболѣе трудно отдѣлимыми примѣсями являются эфиры, кислоты и альдегиды. Сообразно этому, выборъ тѣхъ или другихъ химическихъ соединеній, могущихъ служить цѣлямъ предварительной очистки сырого спирта долженъ быть таковъ, чтобы дѣйствіе примѣнимыхъ веществъ было направлено, главнымъ образомъ, на альдегиды, кислоты и эфиры.

Намѣтивъ то направленіе, въ какомъ долженъ быть разрѣшенъ поставленный вопросъ, приходится остановиться на выборѣ соотвѣтствующихъ химическихъ соединеній.—Выборъ этотъ, конечно, не можетъ представить большого затрудненія, такъ какъ его указываетъ химическая природа самихъ примѣсей спирта, противъ которыхъ должно быть направлено дѣйствіе искомыхъ средствъ.—Кромѣ того, многочисленныя попытки разрѣшить этотъ вопросъ уже давно констатировали несомнѣнно полезное дѣйствіе щелочей и несильныхъ окислителей, напр., $KMnO_4$ марганцево-кислый калій, на который еще въ 1845 г. указывалъ Баллингъ.

Конечно, марганцево-кислый калій дѣйствуетъ не только на альдегиды, но и на самый спиртъ; но такъ какъ при слабыхъ окислителяхъ скорость воздѣйствія ихъ на этиловый спиртъ и альдегидъ очень различна, то поэтому естественно, что дѣйствіе ихъ направляется главнымъ образомъ въ сторону альдегида, задѣвая сравнительно слабо самый спиртъ и отчасти сивушное масло.

На успѣшность хода реакціи въ указанномъ направленіи, въ значительной степени вліяютъ условія, въ которыхъ протекаетъ реакція, какъ-то концентрація очищаемаго спирта, количество и концентрація взятыхъ растворовъ реактивовъ, температура, при которой происходитъ реакція и т. п.

---

*) *Примѣчаніе.* Реактивъ Gayon'a готовится такъ: къ раствору 1 gr. фуксина въ литрѣ воды добавляютъ 20 с.с. кислаго сѣрнисто-кислаго натра 30° Боме, черезъ часъ приливается 4,8 с.с. сѣрной кисл удѣл. вѣса 1.84. При изслѣдованіи берется на каждый куб. сантиметръ этого реактива два кубическихъ сантиметра изслѣдуемаго спирта, разведеннаго до 40 градусовъ —Сравненіе съ типовыми растворами при количественномъ опредѣленіи производятъ черезъ 20 минутъ.

Таблица IV.

Сгонка № 1 на заводѣ г.г. Вытновыхъ.	Общая проба.	III сортъ нач.	II сортъ нач.	I-й сортъ.	II сортъ конц.	III сортъ конц.
Отборъ при ректифик. . . .	—	5.00%	9.00%	77.90%	3.40%	4.00%
Объемн. % алкоголя . . .	50.00%	88.13%	96.52%	96.60%	95.45%	36.89%
Сивушнаго масла.	0.2188%	0.0265%	—	—	0.2321%	2.6403%
Альдегидовъ	65.1	949.5	126.0	—	15.0	40.0
Кислотъ	121.2	154.5	68.6	12.7	28.0	32.8
Эфировъ	240.0	2968.0	296.4	26.2	40.8	238.0

Таблица V.

Сгонка № 5 на заводѣ г. Королевой.	Общая проба.	III сортъ нач.	II сортъ нач.	I-й сортъ.	II сортъ конц.	III сортъ конц.
Отборъ при ректифик. . . .	—	9.00%	11.00%	61.50%	10.00%	7.50%
Объемн. % алкоголя . . .	50.00%	89.72%	95.37%	95.84%	94.79%	58.36%
Сивушнаго масла	0.2255%	0.0332	—	—	0.0597%	1.4721%
Альдегидовъ	90.0	841.7	82.5	—	13.5	28.6
Кислотъ	219.0	180.8	65.7	11.8	19.0	34.3
Эфировъ	494.9	1807.8	203.0	20.4	29.5	186.6

Сообразно этому, одной изъ первыхъ задачъ является выработка этихъ условій.—Изъ окислителей, пригодныхъ для данной цѣли, остановимся на марганцево-кисломъ кали, какъ на наиболѣе подходящемъ для даннаго случая и отчасти испытанномъ.

Дѣйствіе этого реактива идетъ гладко и легко или въ кислой, или въ щелочной средѣ. Понятно, что въ разсматриваемомъ случаѣ возможно примѣнить только щелочь. Послѣдняя является помимо указаннаго соображенія необходимой, какъ средство противъ находящихся всегда въ сыромъ спиртѣ кислотъ и эфировъ.

Такъ какъ при настоящемъ положеніи техники броженія каждый сырой спиртъ всегда заключаетъ извѣстное количество кислотъ и эфировъ, то поэтому щелочь является съ этой стороны средствомъ, примѣнимымъ ко всѣмъ сырымъ спиртамъ, конечно, въ соотвѣтствующемъ количествѣ и надлежащихъ условіяхъ, колеблющихся въ зависимости отъ качествъ очищаемаго спирта.—Такимъ образомъ, замѣчаніе профессора Вериго[1]) относительно того, что ѣдкія щелочи, подобно другимъ химическимъ реактивамъ[2]), не представляютъ универсальнаго средства, примѣнимаго ко всѣмъ сырымъ спиртамъ, такъ какъ для однихъ это можетъ быть полезно, а для другихъ вредно,—приходится понимать въ томъ слыслѣ, что щелочь не является универсальнымъ средствомъ лишь при существованіи какого-либо „универсальнаго рецепта", по которому щелочь употребляется для каждаго спирта, не сообразуясь съ его свойствами. Слѣдовательно можно отрицать „универсальные рецепты", но не универсальность въ данномъ случаѣ щелочи, по крайней мѣрѣ, при тѣхъ качествахъ сырцовъ, какія возможны въ настоящее время.

Дѣйствіе ѣдкихъ и углекислыхъ щелочей состоитъ, главнымъ образомъ, въ слѣдующемъ: свободныя кислоты нейтрализуются, эфиры омыляются, причемъ выдѣляется свободный алкоголь, альдегиды частью осмоляются, частью полимеризуются.

Подъ вліяніемъ ѣдкихъ щелочей образуется въ извѣстномъ количествѣ алкоголятъ, который, весьма вѣроятно, подъ вліяніемъ ранѣе указанныхъ уже обстоятельствъ, разлагается къ концу сгонки.

Продукты разложенія, вступая во взаимодѣйствіе съ этиловымъ спиртомъ и различными соединеніями сивушнаго масла, имѣющимся въ этотъ періодъ особенно въ большомъ относительно количествѣ, даютъ начало новымъ химическимъ соединеніямъ. Въ результатѣ

Примѣчаніе: [1]) Труды Техн. Комитета XV т., стр. 56.

[2]) Известь, сѣрн. кисл., хамелеонъ, хлорная известь и т. п.

этихъ процессовъ разложенія и взаимодѣйствія въ концевыхъ фракціяхъ ректификаціи появляются въ значительно увеличенномъ количествѣ, сравнительно съ предыдущими фракціями, характерныя примѣси начальныхъ отгоновъ, какъ-то: альдегиды, эфиры и кислоты. Благодаря этому обстоятельству, ѣдкая щелочь, желательная какъ болѣе энергичная по сравненію съ углекислой, въ то же время является опасной при значительномъ ея избыткѣ. Но такъ какъ, съ одной стороны, реакція съ марганцево-кислымъ каліемъ требуетъ щелочной среды, т. е. нѣкотораго избытка свободной щелочи, а съ другой стороны, то же требованіе ставитъ реакція омыленія эфировъ и процессъ осмоленія альдегидовъ, то поэтому нужное количество щелочи приходится употреблять въ видѣ углекислой, давая приблизительно лишь только $^1/_5$ ея въ формѣ ѣдкаго натра.

Лабораторные опыты показали, что даже очень значительный избытокъ углекислой щелочи не оказываетъ замѣтнаго вліянія въ отрицательную сторону на результаты сгонки, тогда какъ значительно меньшій избытокъ ѣдкаго натра вызываетъ нѣкоторыя нежелательныя явленія, о чемъ будетъ сказано ниже.

Содержаніе кислотъ и эфировъ въ сырыхъ спиртахъ рѣдко идетъ выше такого количества, которое эквивалентно, считая на 1 литръ абсолютнаго спирта 0.4 gr. химически-чистаго ѣдкаго натра. Сообразно этому общее количество щелочи берется въ 2 раза больше указаннаго числа, что составитъ на 1000° навалки приблизительно 100 gr. химически чистаго ѣдкаго натра При этомъ $^4/_5$ дается въ видѣ углекислаго натра и только $^1/_5$ въ видѣ ѣдкаго натра.—Конечно, указанное число можетъ колебаться въ отдѣльныхъ случаяхъ.—Условія, въ какихъ должна задаваться щелочь, опредѣляются той работой, которую она должна совершить: нейтрализація свободныхъ кислотъ (сода), омыленіе эфировъ и осмоленіе имѣющихся въ спиртѣ альдегидовъ (NaOH). Осмоленіе альдегидовъ, имѣющихся въ спиртѣ послѣ воздѣйствія на него хамелеона (NaOH). Сообразно этому вся щелочь задается въ три раза. Въ первый пріемъ въ разбавленный спиртъ количествомъ воды, необходимымъ для доведенія его до 45—50°, съ котораго сброшено, судя по навалкѣ, 60—100 ведеръ воды, нужной для растворенія марганцево-кислаго калія и другихъ реактивовъ, прибавляется при сильномъ размѣшиваніи тонкой струей растворъ всего количества соды, нужной для данной навалки.

Черезъ 20—30 мин. прибавляется такимъ же образомъ растворъ $^1/_3$ ѣдкаго натра, остальныя $^2/_3$ котораго задаются черезъ 2—3 часа послѣ прибавки къ спирту раствора марганцево-кислаго калія.

О дѣйствіи хамелеона ($KMnO_4$) сказано въ главныхъ чертахъ уже раньше, сообразно чему условія прибавленія и дѣйствія его на очищаемый спиртъ должны быть таковы: по возможности слабыя концентраціи раствора реактива, невысокая температура, щелочная среда и возможно полное соприкосновеніе реактива съ очищаемымъ спиртомъ. Такъ какъ при такихъ условіяхъ реакція протекаетъ не особенно быстро, то поэтому долженъ быть предоставленъ достаточный промежутокъ времени для ея окончанія, что, конечно, не представляетъ никакого затрудненія, такъ какъ при обычной наличности посуды завода и нормальномъ ходѣ работы всегда можно располагать для этой цѣли промежуткомъ времени въ 16—20 час.

Соотвѣтственно этимъ требованіямъ, обработка сырца хамелеономъ велась такъ: растворъ марганцево кислаго калія съ концентраціей въ 0,1—0,05% постепенно вливался изъ особаго чанка съ краномъ въ теченіе 15—20 минутъ въ разсиропку, получившую уже 2 часа тому назадъ все потребное количество соды и $^1/_3$ ѣдкаго натра. При приливаніи раствора хамелеона такъ же, какъ и послѣ того, въ теченіе 20—30 мин., спиртъ въ разсиропкѣ энергично размѣшивается или спеціальной мѣшалкой, или вручную металлическими бойками.

При дѣйствіи хамелеона на спиртъ получается въ результатѣ значительное уменьшеніе, но не полное устраненіе альдегида, нѣкоторое количество котораго всегда должно находиться въ очищенномъ такимъ образомъ спиртѣ, какъ результатъ дѣйствія марганцево-кислаго калія, на самый этиловый спиртъ.

Для того, чтобы уменьшить и этотъ остатокъ, прибавляется черезъ 2—3 часа, а лучше незадолго передъ перекачкой разсиропки въ кубъ аппарата, остальныя $^2/_3$ полагающагося на данную навалку ѣдкаго натра, прибавка котораго ведется, какъ и въ предыдущемъ случаѣ.

Для полнаго взаимодѣйствія и окончанія реакцій между очищаемымъ спиртомъ и прибавленными реактивами послѣ перекачки расиропки въ кубъ аппарата и нагрѣванія его до 50—60°R спиртъ остается при этой температурѣ 30 мин., послѣ чего берется проба и фильтруется черезъ обыкновенный фильтръ. Если при этомъ фильтратъ оказывается совершенно безцвѣтнымъ, то начинаютъ гонку обычнымъ порядкомъ; въ случаѣ присутствія хотя бы малѣйшихъ признаковъ желтаго оттѣнка въ фильтратѣ, должно температуру поднять еще градусовъ на 5 и оставить при ней спиртъ въ кубѣ до полнаго исчезновенія желтой окраски въ фильтратѣ.

Намѣтивъ, такимъ образомъ, необхидимые реактивы и выяснивъ до извѣстной степени, на основаніи общихъ соображеній, условія, въ

какихъ эти реактивы должны дѣйствовать, перейдемъ теперь къ установленію необходимаго количества марганцево-кислаго калія.

Какъ уже видно изъ сказаннаго, дѣйствіе его представляется довольно сложнымъ, направленнымъ въ различныя стороны, благодаря чему простой ариѳметическій подсчетъ на основаніи той или другой реакціи, является дѣломъ въ высшей степени труднымъ и едва-ли возможнымъ, особенно, если принять во вниманіе параллельное дѣйствіе щелочей и разнообразіе въ примѣсяхъ сырыхъ спиртовъ. Нельзя, напр., ставить въ прямую зависимость содержаніе альдегида въ очищаемомъ спиртѣ къ необходимому количеству марганцево-кислаго калія, какъ это видно изъ табл. VI.

Тѣ данныя, которыя представляетъ намъ обычный анализъ спирта, являются настолько общими, обнимающими сразу цѣлыя группы разнообразныхъ соединеній, состоящія, въ существѣ дѣла, изъ цѣлаго ряда различныхъ химическихъ представителей, весьма возможно, очень неодинаково относящихся къ тѣмъ или другимъ химическимъ соединеніямъ, что ставитъ въ прямую ариѳметическую зависимость эти данныя къ количеству дѣйствующихъ реактивовъ нѣтъ возможности,— какъ это довольно наглядно показываетъ табл. VI съ анализами сырыхъ спиртовъ, для которыхъ было установлено наивыгоднѣйшее потребное количество хамелеона.

Изъ этихъ данныхъ можно только заключить, что по отношенію къ марганцево кислому калію повидимому главное значеніе имѣютъ альдегиды и отчасти сивушныя масла, какъ съ количественной, такъ и съ качественной стороны.—Въ самомъ дѣлѣ, спирты № 1 и 7, а также № 8 и № 10, почти одинаковые (попарно) по даннымъ анализа, оказываются очень различными по отношенію къ $KMnO_4$.

Съ другой стороны, спирты №№ 1, 3, 5, 6, 9 показываютъ, что при одинаковомъ отношеніи къ хамелеону, содержаніе сивушнаго масла и альдегидовъ можетъ въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ колебаться очень сильно. Содержаніе въ сырыхъ спиртахъ кислотъ и эфировъ, повидимому, имѣетъ очень небольшое значеніе относительно указаннаго реактива. Такимъ образомъ, вопросъ о количествѣ $KMnO_4$, потребномъ для каждаго отдѣльнаго случая, приходится рѣшать какимъ-либо методомъ, въ основѣ котораго лежитъ равнодѣйствующая всѣхъ факторовъ, связанныхъ съ процессомъ раскисленія.

Естественно, что при этомъ прежде всего напрашивается на мысль принципъ реакціи Барбе—дѣйствіе хамелеона на холоду, но дѣло въ томъ, что эта реакція имѣетъ въ виду, главнымъ образомъ, минимальныя количества веществъ, сравнительно легко и быстро оки-

Таблица VI.

№ образца сырого спирта	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Сивушнаго масла	0.1525%	0.2188%	0.2652%	0.2122%	0.1459%	0.1790%	0.1591%	0.2652%	0.1857%	0.2719%
Альдегидовъ	77.6mg.	91.6mg.	68.3mg.	96.5mg.	80.2mg.	84.5mg.	72.3mg.	81.8mg.	74.3mg.	87.6mg.
Кислоты	109.3 „	140.5 „	125.4 „	282.6 „	58.4 „	69.9 „	117.3 „	142.6 „	79.8 „	183.5 „
Эфировъ	268.6 „	390.0 „	343.0 „	574.2 „	317.5 „	306.5 „	346.7 „	621.2 „	293.7 „	508.3 „
Взято при ректификаціи на 1000° спирта $KMnO_4$ въ gr.	8.53	10.66	8.96	11.52	8.96	8.53	7.03	9.81	8.54	14.33
Альдегидная фракція въ с.с. при лабор. сгонкѣ:										
а) безъ реактивовъ . . .	23 с.с.	42 с.с.	23 с.с.	47 с.с.	23 с.с	23 с.с.	19 с.с.	43 с.с.	24 с.с.	51 с.с.
в) съ NaOH	13 „	18 „	—	21 „	15 „	—	11 „	22 „	15 „	22 „
с) $NaOH+KMnO_4$	3—4 „	4—5 „	4—5 „	5—7 „	3—4 „	3—4 „	2—3 „	5—6 „	2—3 „	7—9 „

сляющихся и встрѣчающихся въ ректификованныхъ спиртахъ. Когда же приходится имѣть дѣло съ сырыми спиртами и притомъ въ совершенно особенныхъ условіяхъ сравнительно съ рекомендуемыми для реакціи Барбе, то дѣло не ограничивается только этими соединеніями: захватывается, повидимому, извѣстная часть сивушнаго масла и, до извѣстной степени, самый спиртъ.

Кромѣ того, попутное дѣйствіе щелочей, высокая температура, продолжительность нагрѣванія,—все это заставляетъ итти въ сторону такого метода опредѣленія количества марганцево кислаго калія, при которомъ, по возможности, были бы соблюдены хотя особенно характерныя черты заводской перегонки, каковыми являются высокая температура и значительная продолжительность нагрѣванія.—Такъ какъ при разсматриваемомъ вопросѣ имѣетъ значеніе не только абсолютное количество примѣсей всего получаемаго ректификата, но также въ значительной степени играютъ роль и условія распредѣленія послѣднихъ по фракціямъ, то поэтому, казалось, что въ искомый методъ должна входить перегонка съ раздѣленіемъ погона на фракціи и извѣстный контроль за распредѣленіемъ хотя бы наиболѣе вредныхъ примѣсей спирта, напр. альдегида, способнаго особенно плохо концентрироваться въ узкихъ предѣлахъ погона.

Конечно, было бы всего проще рѣшить вопросъ практической работой на заводѣ съ даннымъ спиртомъ, но такими условіями въ настоящемъ случаѣ не приходилось располагать. Въ рукахъ былъ только образецъ сырого спирта, исходя изъ свойствъ и особенностей котораго требовалось дать желаемый отвѣтъ, а потому нужно было искать иныхъ путей.

Исходя изъ указанныхъ соображеній, послѣ нѣсколькихъ измѣненій, былъ принятъ, въ концѣ концовъ, слѣдующій способъ опредѣленія необходимаго количества марганцево-кислаго калія: сырецъ, разведенный точно до 45°, берется въ количествѣ 300 с.с. и перегоняется на водяной банѣ въ литровой колбѣ съ дефлегматоромъ Глинскаго, снабженнымъ сѣточками. Гонка ведется чрезвычайно медленно, такъ что въ 4—5 часовъ отгоняется только $^1/_3$ всего взятаго спирта. Отгонъ собирается въ мѣрные цилиндрики съ пробками емкостью по 10 с.с.

Каждая проба испытывается на альдегидъ съ помощью метафениленъ-діаминъ-хлоргидрата[1]) и, такимъ образомъ, приблизительно опредѣляется длина получаемой альдегидной фракціи, которая уста-

Примѣчаніе: [1]) Препаратъ долженъ быть совершенно бѣлый и растворъ его для каждаго раза долженъ готовиться особо.

навливается съ точностью до 1 с.с. слѣдующими сгонками.—Послѣ этого переходятъ къ опредѣленію необходимаго для даннаго спирта количества марганцево-кислаго калія, употребляемаго при этомъ въ растворѣ съ концентраціей 0,02%.

Въ основѣ опредѣленія лежитъ то соображеніе, что съ помощью соотвѣтствующаго, строго опредѣленнаго количества хамелеона, можно содержаніе альдегида въ спиртѣ, а слѣдовательно и альдегидную фракцію, получающуюся при перегонкѣ, свести на minimum, который тотчасъ же возрастаетъ при измѣненіи взятаго количества $KMnO_4$ въ ту или другую сторону отъ нормы.--Конечно, при этомъ альдегидъ принятъ за критерій не потому, что имъ исчерпывается вся сущность происходящаго процесса, а лишь какъ своего рода довольно удобный индикаторъ. Самое опредѣленіе ведется такъ: къ сырцу, взятому въ количествѣ, соотвѣтствующемъ 300 с с. спирта крѣпостью 45°, прибавляется необходимое количество щелочи, затѣмъ извѣстное количество раствора марганцево-кислаго калія, послѣ чего объемъ доводится дистиллированный водой до 300 с.с. Далѣе все сильно взбалтывается и переводится въ колбу для перегонки, гдѣ оставляется при комнатной температурѣ съ плотно заткнутой резиновой пробкой на 12 часовъ.—По истеченіи этого срока нагрѣвается съ обратно поставленнымъ холодильникомъ до 50°R и оставляется при этой температурѣ на 45 мин. За это время происходитъ полное освѣтленіе первоначально мутной жидкости. Затѣмъ ведется сгонка точно въ такихъ же условіяхъ, какъ и при испытаніи сырца.—Далѣе опредѣляется длина альдегидной фракціи, которая при правильно взятомъ количествѣ $KMnO_4$ колеблется въ предѣлахъ для среднихъ сырыхъ спиртовъ отъ 3 до 6 с.с., для плохихъ—отъ 6 до 9 с.с.

При нѣкоторомъ навыкѣ, руководствуясь до извѣстной степени внѣшними признаками реакціи (скорость исчезновенія розовой окраски, время освѣтленія, длина первоначальной альдегидной фракціи и т. п.), оказывается совершенно достаточнымъ 3-хъ сгонокъ, чтобы точно установить требуемую норму.

Результаты такимъ образомъ испытанныхъ сырцовъ приведены въ таблицѣ VI, гдѣ показана величина альдегидныхъ фракцій, полученныхъ при лабораторныхъ перегонкахъ сырыхъ спиртовъ безъ реактивовъ, со щелочью и щелочью съ хамелеономъ. Изъ названной таблицы видно, что дѣйствіе одной щелочи, по крайней мѣрѣ относительно альдегидовъ, составляетъ $^1/_3$—$^1/_2$ общаго дѣйствія щелочи съ хамелеономъ.

Изъ этихъ данныхъ обращаетъ также на себя вниманіе то обстоятельство, что абсолютное содержаніе альдегида въ сыромъ спиртѣ еще

не всегда рѣшаетъ вопросъ о длинѣ альдегидной фракціи, по крайней мѣрѣ, въ условіяхъ лабораторной сгонки, такъ напр., спирты №№ 6, 8, 10 почти при одинаковомъ содержаніи альдегида по отношенію къ величинѣ альдегидной фракціи оказываются очень различными такъ же, какъ и по отношенію къ марганцево-кислому калію. Съ другой стороны, сравненіе спиртовъ № 1, № 3 со спиртами № 2, № 4 позволяетъ наблюдать извѣстную пропорціональность въ указанномъ отношеніи. Всѣ же остальные спирты въ разсматриваемомъ смыслѣ приблизительно одинаковы съ № 1, такъ что № 8 и № 10 являются нѣкоторымъ исключеніемъ, причину котораго, повидимому, нужно искать какъ въ качествѣ, такъ и количествѣ остальныхъ ихъ примѣсей.

Опредѣленныя указаннымъ способомъ количества марганцево-кислаго калія для различныхъ спиртовъ оказываются очень точно установленными, такъ что даже очень небольшія уклоненія (0.1 золотника на 1000° спирта) въ ту или другую сторону отъ найденной нормы уже влекутъ за собой, какъ показали пробы на заводѣ г. Вытнова, замѣтное уменьшеніе выхода 1-го сорта.

Относительно щелочей на основаніи данныхъ указанныхъ испытаній можно добавить слѣдующее: дѣйствіе ихъ оказывается наилучшимъ приблизительно при двойномъ количествѣ относительно теоретическаго, причемъ дальнѣйшее увеличеніе не даетъ улучшенія.

Сравнительно съ углекислыми, ѣдкія щелочи даютъ нѣсколько лучшіе результаты относительно сокращенія альдегидной фракціи, но, съ другой стороны, находясь въ избыткѣ, вызываютъ нѣкоторыя нежелательныя явленія при дальнѣйшемъ ходѣ сгонки, состоящія въ томъ, что послѣ полнаго исчезновенія альдегида во фракціяхъ, слѣды его снова начинаютъ появляться черезъ короткій промежутокъ. Явленіе исчезаетъ при замѣнѣ ѣдкаго натра углекислымъ натромъ.

Съ особенной наглядностью это было замѣтно на спиртахъ, богатыхъ сивушнымъ масломъ, именно № 3, № 8 и № 10 (табл. VI).

Это обстоятельство заставило относиться къ NaOH съ осторожностью, а такъ какъ онъ имѣетъ все-же свои преимущества, то поэтому въ употребляемомъ количествѣ щелочи ему отводится только $^1/_5$ части, остальные же $^4/_5$ количества потребной щелочи даются въ видѣ углекислаго натра.—Ограничиваясь сказаннымъ относительно лабораторныхъ работъ, перехожу къ заводскимъ опытнымъ сгонкамъ.

Всего было сдѣлано 8, но 2 изъ нихъ, благодаря случившемуся недоразумѣнію при отборкѣ пробъ, не могутъ быть приняты во вниманіе.

Изъ остающихся—4 были сдѣланы на заводѣ Вытновыхъ и 2 на заводѣ г. Королевой, находящемся около г. Томска.

Количество взятыхъ реактивовъ (перечислено на хим. чист.), произведенный отборъ при ректификаціи, качество, какъ перерабатываемаго спирта, такъ и полученныхъ продуктовъ видно изъ таблицы VII.

Анализы ректификуемаго спирта, пробы котораго были взяты изъ сборника отъ каждой навалки, указываютъ на большія колебанія въ его качествѣ, особенно при гонкахъ на зав. г. Вытновыхъ. Эти колебанія возникли на почвѣ неожиданно случившейся, какъ разъ передъ опытами, остановки работы ректификаціоннаго отдѣленія и накопленія за этотъ періодъ сырого спирта, непрерывно поступающаго съ дѣйствующаго безъ остановокъ за все это время винокуреннаго завода.

Кромѣ того, необычный для завода отборъ каждой фракціи отдѣльно, вызвалъ, особенно при работѣ 2-хъ ректификаціонныхъ аппаратовъ, нѣкоторое затрудненіе въ посудѣ, которая не будучи приноровлена къ даннымъ требованіямъ, не имѣла надлежащихъ трубопроводовъ, непосредственно ведущихъ къ сборному чану.

Слѣдствіемъ всего этого была неравномѣрная прибавка вторыхъ сортовъ къ перегоняемому сырцу, что явилось причиной отмѣченнаго значительнаго колебанія качествъ перерабатываемаго спирта въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ.—Такъ въ гонку № 1 поступилъ только сырецъ; въ № 2, кромѣ того, какъ небольшое количество второго сорта, состоящаго изъ смѣси начальн. и конечн. соотвѣтствующихъ фракцій, взятыхъ отъ другого дѣйствующаго аппарата; въ гонку № 3 поступилъ въ очень большомъ количествѣ второй начальный спиртъ, въ № 4 была сдѣлана прибавка второго начальнаго сорта отъ гонки № 3 и часть смѣшаннаго второго сорта съ сосѣдняго аппарата. Такимъ образомъ произошла большая неравномѣрность въ качествѣ перерабатываемаго матеріала, съ чѣмъ пришлость волей-неволей мириться, такъ какъ, пользуясь любезностью частнаго ректификаціоннаго завода, находящагося на полномъ ходу, притомъ связаннаго съ винокуреннымъ заводомъ, конечно, трудно разсчитывать на полное удобство и спеціальныя условія, желательныя для производства опытовъ.

Сгонка № 5 и № 6 производились на другомъ заводѣ, конечно, съ другимъ, какъ видно изъ анализа, спиртомъ.

Хотя колебанія въ качествѣ перерабатываемаго матеріала въ значительной степени затрудняютъ возможность сравненія и выводовъ, тѣмъ не менѣе полученный матеріалъ всеже освѣщаетъ, до извѣстной степени, разбираемый вопросъ.

Для того, чтобы полученные результаты сдѣлать болѣе наглядными и сравнимыми, предлагается табл. VIII, гдѣ содержаніе примѣсей каждой отдѣльной фракціи выражено въ % первоначальнаго ихъ количества въ перерабатываемомъ спиртѣ.

Такъ какъ, кромѣ того, для оцѣнки результатовъ ректификаціи, помимо качествъ и количества получаемаго перваго сорта и остальныхъ фракцій, имѣетъ также значеніе общее количество примѣсей, уносимыхъ всѣми фракціями вмѣстѣ, то поэтому въ табл. VIII дано еще содержаніе примѣсей въ суммѣ всѣхъ фракцій ректификаціи, выраженное, какъ и въ предыдущемъ случаѣ, въ % первоначальнаго количества этихъ примѣсей въ перерабатываемомъ спиртѣ.

Изъ табл. VIII, судя по числамъ сгонки № 1 и № 5, дающимъ содержаніе оставшихся примѣсей въ суммѣ всѣхъ фракцій ректификаціи, видно, что наибольшей легкостью отдѣленія въ обыкновенныхъ условіяхъ ректификаціи обладаютъ кислоты, далѣе идетъ сивушное масло, послѣднее мѣсто принадлежитъ эфирамъ и альдегидамъ.

Если же оцѣнку легкости отдѣленія примѣсей производить по ихъ способности концентрироваться въ болѣе или менѣе короткой фракціи, то порядокъ получается иной: при этомъ условіи первое мѣсто принадлежитъ сивушнымъ масламъ, далѣе идутъ альдегиды, затѣмъ слѣдуютъ кислоты и эфиры.

Прибавка реактивовъ въ принятыхъ условіяхъ, повидимому, не даетъ никакого улучшенія относительно сивушнаго масла, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ, вѣроятно въ зависимости отъ качества перерабатываемаго сырца, можетъ даже вызывать замѣтное ухудшеніе, такъ напр., судя по табл. VIII, общее содержаніе сивушнаго масла въ суммѣ всѣхъ фракцій ректификаціи въ сгонкахъ безъ реактивовъ оказывается меньше, чѣмъ съ реактивами.

Совершенно понятно, что при данныхъ условіяхъ прибавленія и дѣйствія химическихъ реактивовъ, приходится очень мало разсчитывать на улучшеніе въ отношеніи сивушнаго масла. Обыкновенно въ основу этого процесса кладется окисленіе нѣкоторой части послѣдняго, что идетъ значительно труднѣе, чѣмъ окисленіе альдегидовъ, а потому и требуетъ, конечно, соотвѣтствующихъ совершенно иныхъ условій сравнительно съ принятыми.

Въ разсматриваемомъ же случаѣ вся цѣль была направлена къ тому, чтобы дѣйствіе химическихъ реактивовъ и особенно марганцевокислаго калія было бы, главнымъ образомъ, направлено въ сторону альдегидовъ, этихъ наиболѣе окисляющихся соединеній,—поэтому совершенно естественно, что сивушное масло остается при этихъ условіяхъ почти не тронутымъ или измѣненнымъ даже въ нежелательную сторону.—Послѣднее обстоятельство приходится ставить въ связь съ дѣйствіемъ избытка щелочей и, конечно, съ извѣстной химической природой сивушнаго масла даннаго спирта.

ТАБЛИ

№№ сгонокъ.	1.						
Фракція ректификаціи.	Общая проба.	III с. нач.	II с. нач.	I с.	II с. кон.	III с. кон.	Общая проба.
Отборъ при ректиф. . . .	—	5,00%	9,00%	77,90%	3,40%	4,00%	—
Объемн. % спирта . . .	50%	88,13%	96,52	96,60	95,45	36,89	50%
Сивушное масло	0.2188	0.0265	—	—	0.2321	2.6403	0.2022
Альдегиды.	65,1	949,5	126,0	—	15,0	40,0	60,3
Кислоты	121,2	154,5	68,6	12,7	28,0	32,08	118,2
Эфиры	240,0	2968,0	296,4	26,2	40 8	238,0	248,8
Реактивовъ (химич. чист.) на 1000° спирта навалки. $KMnO_4$			—				
Реактивовъ (химич. чист.) на 1000° спирта навалки. $NaOH$			—				
Реактивовъ (химич. чист.) на 1000° спирта навалки. Na_2CO_3			—				

№№ сгонокъ.	4.							
Фракція ректификаціи.	Общая проба	III с. нач.	II с. нач.	I с.	II с. кон.	III с. кон.	Общая проба.	III с. нач.
Отборъ при ректиф. .	—	5,00%	8,25%	78,55%	3,50%	4,10%	—	9,00%
Объемн. % спирта .	50%	86,35	96,08	96,29	95,11	42,04	50%	89,72%
Сивушное масло. . .	0.1989	0.0265	—	—	0.1658	2.3210	0.2255	0.0332
Альдегиды	75,3	1005,9	153,6	—	22,0	42,0	90,0	841,7
Кислоты	110,6	117,0	50,2	7,1	61,0	101,5	219,0	180,8
Эфиры	237,7	1931,0	69,6	10,4	33,4	65,0	494,9	1807,8
Реактивовъ (химич. чист.) на 1000° спирта навалки. $KMnO_4$			—					
Реактивовъ (химич. чист.) на 1000° спирта навалки. $NaOH$			—					
Реактивовъ (химич. чист.) на 1000° спирта навалки. Na_2CO_3			110,0 gr.					

ЦА VII.

2					3.					
III с. нач.	II с. нач	I с.	II с. кон.	III с. кон.	Общая проба.	III с. нач.	II с. нач.	I с.	II с. кон.	III с. кон.
3,75%	9,00%	78,80%	3,50%	4,25%	—	2,50%	5,50%	84,00	3,00%	4,30%
83,39	96,20	96,50	95,45	38,07	50,%	79,72	95,79	96,29	94,32	37 97
0.0332	—	—	0.2188	2.3081	0.1857	0.0409	—	—	0.1724	2.2815
954,0	97,5	—	18,0	44,0	89,7	1554,0	175,8	—	20,5	42,5
115,0	63,3	8,9	75,8	110,6	113,0	139,9	79,2	12,4	70,5	104,7
2861,2	137,6	12,6	24,9	38,6	226,5	2986,0	150,4	15,0	30,2	55,5
—					8,54 gr.					
119,0 gr.					23,1 gr.					
--					122,7 gr.					

5.				6.						
II с. нач.	I с.	II с. кон	III с. кон.	Общая проба.	III с. нач.	II „а" нач	II „в" нач.	I с.	II с. кон.	III с. кон.
11,00%	61,50%	10,00%	7,50%	—	4,00	2,00	4,50%	74,50%	7,50%	6,50%
95,37	95,84	94,79	58,36	50%	86,26	94,68	95,18	95,92	94,48	56,40
—	—	0.0597	1.4721	0.2188	0.0730	—	—	—	0.1923	1.5847
82,5	—	13,5	28,6	86,7	1338,8	193,5	93,2	—	15,5	38,7
65,7	11,8	19,0	34,3	217,2	199,4	87,9	53,0	11,8*)	25,0	79,8
203,0	20,4	29,5	186,6	483,4	2984,8	398,9	169,2	20,4*)	35,6	103 0
—				11,52 gr.						
—				23,1 gr.						
—				122,7 gr.						

ТАБЛИ

№№ сгонокъ.	1.						
Фракціи ректификаціи.	III с. н.	II с. н.	I с.	II с. к.	III с. к.	Сумма всѣхъ фракцій.	III с. н.
Сивушное масло. . . .	12,1	—	—	106,0	1206,7	52,5%	16,4
Альдегиды.	1458,5	193,6	—	23,0	61,4	93,5 „	1582,1
Кислоты	127,5	56,6	10,5	23,1	27,1	21,5 „	97,3
Эфиры	1236,7	123,5	10,9	17,0	99,2	86,1 „	1150,0

№№ сгонокъ.	4.							
Фракціи ректификаціи.	III с. н.	II с. н.	I с.	II с. к.	III с. к.	Сумма всѣхъ фракцій.	III с. н.	II с. н.
Сивушное масло . .	13,3	—	—	83,9	1166,5	51,4%	14,7	—
Альдегиды	1335,9	204,0	—	29,2	55,8	86,9 „	935,2	91,7
Кислоты	105,8	45,4	6,4	55,2	91,8	19,8 „	82,6	30,0
Эфары	812,4	29,3	4,4	14,1	27,3	48,1 „	385,5	41,0

Повидимому причина этого явленія лежитъ въ дѣйствіи щелочей на эфирныя соединенія, заключающіяся въ сыромъ спиртѣ, которыя, обладая очень высокой температурой кипѣнія, обыкновенно остаются въ кубѣ ректификаціоннаго аппарата; при дѣйствіи же щелочей разлагаются на соединенія съ низшей температурой кипѣнія, которыя, попадая въ отгонъ, понижаютъ сравнительно съ обычными условіями качества послѣдняго.

Дѣйствіе щелочей относительно кислотъ состоитъ въ нетрализаціи послѣднихъ и уменьшеніи, благодаря этому, количества получающихся въ отгонѣ эфировъ.

---

*Примѣчаніе.**) Проба I-го сорта сгонки № 6 не была доставл на въ лаборат рію почему относительно ея установлена только крѣпость (что было сдѣлано на заводѣ), остальныя-же данныя условно взяты изъ данныхъ соотвѣтствующей пробы сгонки № 5.

Ц А VIII.

2.					3.					
II с. н.	I с.	II с. к.	III с. к.	Сумма всѣхъ фракцій	III с. н	II с. к.	I с.	II с. к.	III с. к.	Сумма всѣхъ фракцій.
—	—	108,2	1141,4	52,9%	22,0	—	—	92,8	1228,6	56,2%
161,7	—	29,5	73,0	78,0 „	1732,4	196,0	—	22,9	47,4	56,9 „
53,6	7,5	64,1	93,6	20,6 „	123 8	70,1	11,0	62,4	92,4	22,0 „
55,3	5,0	10,0	15,4	53,0 „	1318,3	66,4	6,6	13,3	24,5	39,1 „

5.				6.						
I с.	II с. к.	III с. к.	Сумма всѣхъ фракцій	III н с.	II „а“ н. с.	I „в“ н.	I с.	II с. к	III с к.	Сумма всѣхъ фракій.
—	26,5	652,8	52,9%	33,4	--	--	—	87,9	724,3	55,0%
—	15,0	31,8	98,0 „	1544,2	223,2	107,5	—	17,9	44,6	75,3 „
5,4	8,7	15,7	16,1 „	91,9	40,5	24,4	5,4**)	11,5	36,8	12,8 „
4,1	5,9	37,7	45.2 „	617,3	82,7	25,0	4,2**)	7,4	21.3	33,0 „

Пониженіе количества самыхъ кислотъ въ отгонахъ ректификаціи приходится наблюдать въ очень слабой степени.

Надо замѣтить, что кислотъ во фракціи ректификаціи попадаетъ вообще сравнительно съ другими примѣсями сырца очень мало, такъ какъ большая часть ихъ переходитъ во время процесса сгонки въ эфиры, почему колебаніе содержанія ихъ въ погонахъ ректификаціи можетъ быть очень небольшое

Съ большою очевидностью изъ табл. VII и VIII выступаетъ при всѣхъ сгонкахъ дѣйствіе реактивовъ относительно эфировъ, содержаніе которыхъ въ суммѣ всѣхъ фракцій падаетъ на $^1/_3$--$^1/_2$ сравнительно съ данными обычной ректификаціи.

Непосредственное сравненіе чиселъ табл. VIII, показывающихъ содержаніе эфировъ въ суммѣ всѣхъ фракцій ректификаціи, приводитъ къ заключенію, что комбинація всѣхъ 3-хъ реактивовъ (сгонки № 3 и № 5) даетъ наибольшій эффектъ; далѣе слѣдуетъ сода, послѣднее мѣсто занимаетъ ѣдкій натръ.

Если же принять во вниманіе, что спиртъ сгонки № 4, судя по даннымъ анализа, является болѣе благодарной почвой для проявленія дѣйствія щелочей, чѣмъ спиртъ сгонки № 2, то придется считать, что преимущество остается за ѣдкимъ натромъ, что видно также изъ сравненія содержанія эфировъ въ конечныхъ фракціяхъ сгонокъ.

Значительное усиленіе дѣйствія щелочей относительно эфировъ въ присутствіи марганцево-кислаго калія приходится, повидимому, ставить въ связь съ уменьшеніемъ въ этихъ условіяхъ количества альдегидовъ, которые имѣютъ въ данномъ случаѣ косвенное значеніе, какъ соединенія, способныя при ректификаціи, особенно въ началѣ ея, переходить въ кислоты, слѣдствіемъ чего, конечно, являются эфиры.

Нежелательныя явленія, наблюдавшіяся при лабораторныхъ сгонкахъ въ присутствіи избытка ѣдкаго натра въ условіяхъ заводской работы, были совершенно не замѣтны.

Для дальнѣйшаго выясненія этого вопроса была сдѣлана заводская сгонка съ очень значительнымъ избыткомъ ѣдкаго натра, но, къ сожалѣнію, по указаннымъ уже раньше причинамъ, результатами ея не пришлось воспользоваться.

Особенно благопріятное дѣйствіе оказываютъ разсматриваемые химическіе реактивы по отношенію къ альдегидамъ.

Съ количественной стороны результаты близки къ результатамъ относительно эфировъ, —съ качественной же значительно выше, такъ какъ помимо большого уменьшенія количества альдельгидовъ въ суммѣ всѣхъ фракцій ректификаціи, происходитъ еще значительное сокращеніе большой альдегидной начальной фракціи, чего не наблюдается по отношенію эфировъ и кислотъ. Это заключеніе вытекаетъ изъ таблицъ VII и VIII, кромѣ которыхъ, для большей наглядности, приводится еще таблица IX, гдѣ дано содержаніе альдегидовъ въ двухъ начальныхъ фракціяхъ ректификаціи, въ предѣлахъ которыхъ происходитъ главная работа химическихъ реактивовъ относительно альдегидовъ.

Числа, приводимыя въ табл. IX, даютъ уносимое отдѣльной фрак- количество альдегидовъ, выраженное въ процентахъ того количества ихъ, которое заключалось въ перерабатываемомъ спиртѣ-сырцѣ.

Въ таблицѣ IX при сгонкѣ № 6 фракція, обозначенная въ таблицахъ VII и VIII черезъ „II а“ соединена съ фракціей „II в“.

Таблица IX.

№№ сгонокъ.	Начальныя фракціи.		Сумма (III-й—II-й с.).
	III- сортъ.	II-й сортъ.	
1	72,93%	17,42%	90,35%
2	59,33 „	14,55 „	75,88 „
3	43,31 „	10,78 „	54,09 „
4	66,79 „	16,83 „	83,62 „
5	84,17 „	10,09 „	94,26 „
6	61,77 „	9,30 „	71,00 „

Изъ приведенныхъ данныхъ видно, что наибольшій эффектъ получается при совмѣстномъ дѣйствіи всѣхъ реактивовъ. Дѣйствіе ѣдкаго натра равно приблизительно $^1/_2$ совмѣстнаго дѣйствія съ марганцевокислымъ каліемъ; дѣйствіе же углекислаго натра нѣсколько слабѣе ѣдкаго натра, хотя близко къ нему подходитъ. Изъ приведенныхъ данныхъ видно также, что количество выдѣленныхъ альдегидовъ,—этой наиболѣе трудно отдѣлимой примѣси средствами обычной ректификаціи, сильно повышается при содѣйствіи указанной химической очистки, хотя при заводской работѣ въ значительно меньшей степени, чѣмъ при лабораторныхъ условіяхъ.

Кромѣ уменьшенія количества альдегидовъ при дѣйствіи реактивовъ, судя по табл. VII и VIII, наблюдается также значительное измѣненіе (въ сторону повышенія) концентраціи этой примѣси въ начальной фракціи ректификаціи.—Это можетъ быть слѣдствіемъ или усиленнаго выдѣленія альдегида въ новыхъ условіяхъ въ этотъ періодъ сгонки, или же можетъ явиться результатомъ уменьшенія данной фракціи за счетъ части ея, бѣдной альдегидами, такъ что при томъ же или даже меньшемъ абсолютномъ содержаніи альдегида во всей фракціи процентное содержаніе его возрастаетъ.

Послѣднее объясненіе и является, повидимому, имѣющимъ здѣсь мѣсто. Отчасти данныя табл. VII, а, главнымъ образомъ, лабораторныя сгонки сырого спирта, устанавливающія длину начальной фракціи,

показываютъ, что содержаніе альдегидовъ, громадное въ началѣ этой фракціи, быстро падаетъ на сравнительно малый процентъ, который проходитъ далѣе черезъ довольно большой промежутокъ. Судя по лабораторнымъ сгонкамъ, всю альдегидную фракцію можно разбить на 3 части: въ первой, очень короткой, сосредотачивается главная масса альдегида, затѣмъ наступаетъ длинная фракція съ малымъ сравнительно его содержаніемъ, послѣ чего въ послѣдней части, по величинѣ занимающей среднее мѣсто между первыми двумя, содержаніе альдегида сводится на нуль.

Конечно, тотъ же характеръ распредѣленія остается и при заводской сгонкѣ.—Такъ какъ переходъ съ III-го начальнаго сорта на II-й сортъ производится на основаніи реакціи Савалля, при которой имѣютъ значеніе, помимо альдегида, также и другія примѣси сырца, количество которыхъ, очень возможно, при химической очисткѣ уменьшается, то поэтому естественно, что переходъ на II-й начальный сортъ въ связи съ этимъ происходитъ нѣсколько ранѣе, чѣмъ при обыкновенныхъ условіяхъ, чѣмъ, вѣроятно, и объясняется отмѣченное увеличеніе процентнаго содержанія въ начальномъ III сортѣ.

Что касается качествъ перваго сорта, получающагося съ примѣненіемъ химическихъ реактивовъ, то, судя по даннымъ обычнаго анализа спирта (табл. VII), качество его приблизительно такое же, какъ и при обычной ректификаціи, только выходъ больше.

Производя же сравнительную оцѣнку I-го сорта, полученнаго съ химической очисткой и безъ нея при помощи реакціи проф Вериго (испытаніе салициловымъ альдегидомъ) и реакціи Барбе (измѣреніе окисляемости спирта слабымъ растворомъ хамелеона) приходится отмѣтить даже нѣкоторое преимущество ректификованнаго спирта съ предварительной химической очисткой передъ обыкновеннымъ ректификованнымъ спиртомъ.

Причина этого заключается, какъ полагаетъ проф. Кучеровъ, въ окисленіи непредѣльныхъ соединеній,[1]) съ которыми трудно справляется ректификація, и которыя безъ содѣйствія марганцево кислаго калія попадаютъ въ I-й сортъ, понижая тѣмъ его качество

Для того, чтобы обезпечить насколько возможно однородность аналогичныхъ фракцій ректификаціи въ различныхъ сгонкахъ, помимо такихъ признаковъ, какъ видъ, вкусъ, запахъ погона при переходахъ отъ одной фракціи къ другой, примѣнялось еще качественное испытаніе Савалля съ крѣпкой сѣрной кислотой (10:10) и реакція проф. Вериго съ однопроцентнымъ растворомъ въ чистомъ этиловомъ спиртѣ (96^0) свѣжеперегнаннаго (т. к. 196^0 С.) салициловаго альдегида.

Примѣчаніе: [1]) Труды Техн. Комитета—томъ XIV; стр. 120.

Реакція ведется такъ: къ 10 с.с. испытуемаго спирта прибавляется 25—30 капель указаннаго раствора салициловаго альдегида, взбалтывается и затѣмъ по стѣнкѣ колбочки осторожно вливается 20 с.с. крѣпкой хим. чистой сѣрной кислоты, послѣ чего все тщательно снова взбалтывается и оставляется на 15—20 мин.

Если смѣсь по истеченіи этого времени принимаетъ только канареечно желтый цвѣтъ, то данный спиртъ свободенъ отъ сивушнаго масла и альдегида, въ случаѣ же самыхъ незначительныхъ количествъ этихъ примѣсей, въ отраженномъ свѣтѣ появляется красноватый оттѣнокъ, а такое содержаніе этихъ примѣсей, какъ въ сырыхъ спиртахъ, или въ II хъ сортахъ ректификаціи, достаточно, чтобы моментально вызвать очень темную окраску.—Переходъ съ III го начальн. на II нач. производится тогда, когда при пробѣ Савалля (10:10) при сливаніи спирта съ кислотой безъ кипяченія не получается окраска смѣси.

Переходъ со II-го начальн на первый сортъ производился, когда спиртъ вполнѣ выдерживаетъ пробу Савалля и кромѣ того, когда при реакціи проф. Вериго замѣтная розовая окраска появлялась не ранѣе, какъ черезъ 4—4½ мин. послѣ сливанія съ кислотой.—Фракція, удовлетворяющая послѣднему условію, появляется на 3—5% (считая по навалкѣ аппарата) позднѣе фракціи, выдерживающей пробу Савалля.

При этихъ условіяхъ и, конечно, при правильномъ переходѣ къ концевымъ фракціямъ ректификаціи весь 1-й сортъ свободно выдерживаетъ самыя строгія акцизныя испытанія.

Объ относительномъ качествѣ переходныхъ фракцій къ первому сорту можно судить по даннымъ таблицы X. Данныя эти относятся къ сгонкамъ, произведеннымъ на различныхъ заводахъ для выясненія возможной максимальной отборки 1-го сорта.

Таблица X[1])

% отобраннаго I сорта.	75%.			70%.			72%.		
Проба I-го сорта.	Начальная.	Генеральная.	Конечная.	Начальная	Генеральная.	Конечная.	Начальная.	Генеральная.	Конечная.
Объемн. % спирта . .	96,6%	96,6%	96,5%	96,8%	96,8%	96,5%	96,5%	96,3%	96,2%
Обезцвѣчиваніе по Lang-у (въ минут.) . .	31 м.	40 м.	33 м.	22 м.	32 м.	36 м.	14 м.	34 м.	39 м.
Фурфуролъ	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Альдегиды	Слѣды	—	—	Слѣды	—	—	Слѣды	—	—
Сивушное масло . .	—	—	—	—		Слѣды	—	—	Слѣды
Кислоты	45,3 mg	16,8 mg	18,0 mg	10,5 mg	10,5 mg	16,1 mg	18,0 mg	18,0 mg	6,0 mg
Эфиры	52,8 „	26,4 „	26,4 „	13,6 „	9,1 „	2,7 „	30,8 „	26,4 „	8,8 „
Проба Савалля . . .	выдерживаетъ.			выдерживаетъ.			выдерживаетъ.		

Примѣчаніе[1]): Заимствовано изъ актовъ акцизнаго надзора Тобольской и Акмолинской губ.

Изъ приведеннаго видно, что при правильной отборкѣ перваго сорта качество его генеральной пробы и переходовъ къ смежнымъ съ нимъ фракціямъ отличается очень мало другъ отъ друга.

Разсмотрѣвъ дѣйствіе реактивовъ въ отдѣльности по отношенію къ различнымъ примѣсямъ сырого спирта, попытаемся произвести сравнительную оцѣнку результатовъ ректификаціи въ разсмотрѣнныхъ сгонкахъ.

Въ практикѣ обычно принято оцѣнивать эти результаты, беря единственнымъ критеріемъ выходъ перваго сорта.

Понятно, что такая оцѣнка не можетъ быть правильной, такъ какъ на выходъ перваго сорта вліяетъ качество перерабатываемаго сырца и для оцѣнки результатовъ ректификаціи имѣетъ еще значеніе качество полученнаго перваго сорта, не всегда одинаковаго, а также и качество остальныхъ фракцій ректификаціи.—Сообразно этому, при сравнительной оцѣнкѣ результатовъ ректификаціи, должно принимать, что они прямо пропорціональны отбору перваго сорта, прямо пропорціональны количеству выдѣленныхъ изъ него примѣсей относительно содержанія ихъ въ сырцѣ и обратно пропорціональны количеству примѣсей, оставшихся въ суммѣ всѣхъ фракцій ректификаціи.

Качество перерабатываемаго сырца вводится сюда косвеннымъ образомъ тѣмъ, что примѣси выражаются въ $^0/_0$ первоначальнаго содержанія ихъ въ сырцѣ.

Такимъ образомъ, эффектъ ректификаціи, напр., для альдегида въ сгонкѣ № 1, выразится такъ:

$$\frac{77.9 \times 100}{93.5} = 83.3 \text{ (См. табл. VII и VIII).}$$

Для кислотъ въ той же сгонкѣ такъ:

$$\frac{77.9 \times (100 - 10.5)}{21.5} = 324.3$$

Въ таблицѣ XI приведены полученныя такимъ образомъ числа для всѣхъ произведенныхъ сгонокъ. Чѣмъ больше эффектъ ректификаціи, тѣмъ большее число ему соотвѣтствуетъ.

Таблица XI.

№№ сгонокъ.	1	2	3	4	5	6
Сивушное масло . . .	148.4	148.9	149.5	152.8	116.3	135.5
Альдегиды	83.3	101.0	147.6	90 4	62.7	98.9
Кислоты	324.3	353.3	378 0	371 3	361.4	542.8
Эфиры	80.7	141,2	200.6	156.1	130.5	216.3

Полагая, что ректификація безъ всякихъ вспомогательныхъ средствъ даетъ нормальную степень очищенія, принимаемую за 100, выразимъ на основаніи данныхъ таблицы XI результаты сгонокъ № 2, № 3, № 4 и № 6 въ % относительно результатовъ, полученныхъ при сгонкахъ № 1 и № 5.

Принимая, кромѣ того, нормальными условія сгонки № 1, какъ по качеству перерабатываемаго сырца, такъ и по достоинству ректификаціоннаго аппарата и условіямъ работы, выразимъ въ % ея также результаты сгонокъ № 5 и № 6.

Слѣдующая таблица XII наглядно показываетъ, что сгонка № 1, № 2 и № 3, равноцѣнныя по выходу 1-го сорта, оказываются далеко неодинаковыми по эффекту, достигнутому въ этихъ случаяхъ ректификаціей. Сгонка же № 6 съ выходомъ въ 74,5% оказывается по достигнутому ею эффекту немногимъ ниже сгонки № 3 съ выходомъ 84.0% 1 го сорта.

Эта же таблица даетъ наглядное представленіе о сравнительномъ дѣйствіи реактивовъ, о чемъ уже было сказано ранѣе.

На числа таблицы XII, конечно, нельзя смотрѣть, какъ на имѣющія мѣсто въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ.

Таблица XII.

№№ сгонокъ	1	2	3	4	5	6	5	6
Сивушное масло . . .	100%	100 3%	100.8%	109 7%	78.4%	91 3%	100%	116.5%
Альдегиды	100 „	121.2 „	177.2 „	108.5 „	75 4 „	118.5 „	100 „	157.7 „
Кислоты	100 „	109.0 „	116 6 „	114 5 „	111.4 „	166.7 „	100 „	150.2 „
Эфиры	100 „	175.0 „	148.5 „	193.4 „	161 7 „	268.0 „	100 „	165.7 „

Само собой понятно, что величина ихъ является равнодѣйствующей химической природы примѣсей перерабатываемаго сырца, качества ректификаціоннаго аппарата и работы ректификатора, — тѣмъ не менѣе приведенныя числа все же даютъ извѣстное представленіе объ относительномъ дѣйствіи реактивовъ и значеніи ихъ, какъ факторовъ, повышающихъ эффектъ ректификаціи.

На каждомъ заводѣ качество перерабатываемаго спирта всегда подвержено извѣстнымъ колебаніямъ, соотвѣтственно чему должно, конечно, измѣняться и количество потребнаго марганцево-кислаго калія, этого особеннаго важнаго реактива, избытокъ котораго такъ же, какъ

и недостатокъ можетъ уменьшить выходъ перваго сорта. Поэтому для заводской практики очень важно быть всегда въ курсѣ того, правильно или нѣтъ взято количество его.

Лабораторное испытаніе, о которомъ было сказано выше, непримѣнимо въ условіяхъ заводской обстановки, а потому приходится искать другихъ способовъ.—Хорошимъ критеріемъ правильности взятаго количества хамелеона можетъ быть совокупность явленій, сопровождающихъ воздѣйствіе этого реактива на очищаемый спиртъ. Характерными признаками являются: скорость исчезновенія розовой окраски послѣ прибавки хамелеона; цвѣтъ фильтрата пробы, взятой изъ куба аппарата послѣ предварительнаго прогрѣванія послѣдняго; характерный острый запахъ въ начальныхъ фракціяхъ при избыткѣ реактива.

Самый небольшой избытокъ употребленнаго хамелеона сейчасъ же обнаруживается желтоватымъ оттѣнкомъ фильтрата пробы, взятой изъ куба аппарата послѣ предварительнаго прогрѣванія спирта въ немъ. Въ существѣ дѣла при этомъ происходитъ реакція, предложенная Liebig'омъ и Bang'омъ для открытія альдегидовъ дѣйствіемъ на нихъ избытка щелочи.

Недостатокъ марганцево-кислаго калія сказывается въ сравнительно быстромъ исчезновеніи розовой окраски послѣ прилитія его раствора къ спирту хамелеона.

Что касается щелочи, то на основаніи имѣющихся пока данныхъ, наблюденія въ этомъ отношеніи должны сводиться къ контролю лакмусовой бумагой реакціи содержимаго куба ректификаціоннаго аппарата, которая отъ начала до конца сгонки должна быть ясно щелочной.

Конечно, желательно было бы подробнѣе остановиться на выясненія оптимума въ этомъ отношеніи, такъ какъ можно думать, что слишкомъ большой избытокъ щелочей также имѣетъ свои неудобства, но пока это вопросъ ближайшей работы въ томъ же направленіи.

При сравненіи результатовъ лабораторныхъ сгонокъ съ прибавкой химическихъ реактивовъ съ заводскими сгонками въ такихъ же условіяхъ оказывается, что получаюшійся эффектъ относительно альдегидовъ въ томъ и другомъ случаѣ чрезвычайно различенъ.

Въ заводскихъ условіяхъ, судя по даннымъ табл. VIII, уменьшеніе количества альдегида въ суммѣ всѣхъ фракцій ректификаціи, съ примѣненіемъ однѣхъ щелочей, повышается на 8—15% сравнительно съ результатами обычной ректификаціи и на 25—40% при совмѣстномъ дѣйствіи щелочей и хамелеона.

При лабораторныхъ сгонкахъ количественнаго опредѣленія альдегидовъ не производилось, тѣмъ не менѣе, можно составить себѣ ясное представленіе на этотъ счетъ, судя по измѣненію при прибавкѣ реактивовъ величины начальной альдегидной фракціи (табл. VI) и тѣмъ подробнымъ качественнымъ испытаніямъ этой послѣдней, которыя сопровождали каждую сгонку. Для спирта средняго качества дѣйствіемъ одной щелочи начальная альдегидная фракція уменьшается на $^1/_3$—$^1/_2$. Этой работой щелочи и объясняется, почему количество потребнаго хамелеона оказывается въ дѣйствительности значительно меньшимъ сравнительно съ тѣмъ, которое потребно, судя по содержанію однихъ альдегидовъ въ сыромъ спиртѣ, не принимая даже во вниманіе, что окислительное дѣйствіе этого реактива, кромѣ альдегидовъ, распространяется и на нѣкоторыя другія примѣси сырца, а также, отчасти, и на самый этиловый спиртъ.

Совмѣстнымъ дѣйствіемъ щелочей съ хамелеономъ начальная альдегидная фракція для спиртовъ средняго качества сводится вмѣсто первоначальной длины приблизительно въ 25 с.с. на 3 – 6 с.с. При этомъ въ первыхъ 2—3 куб. с содержаніе альдегида равно содержанію середины альдегидной фракціи, получающейся при перегонкѣ безъ реактивовъ, остальные же 3—4 куб. сент. заключаютъ самое минимальное количество этой примѣси.

Такимъ образомъ, на основаніи указаннаго, можно съ увѣренностью сказать, что въ лабораторныхъ условіяхъ работой одной щелочи количество альдегидовъ въ отгонѣ сводится во всякомъ случаѣ не болѣе, какъ на 30—40% первоначальнаго ихъ содержанія и на 10—15% при совмѣстномъ дѣйствіи щелочей и хемелеона. Слѣдовательно, получается рѣзкое несоотвѣтствіе въ результатахъ лабораторныхъ и заводскихъ сгонокъ. Послѣднее не можетъ быть объяснено несоотвѣтствіемъ взятаго количества хамелеона при заводской работѣ, такъ какъ самое незначительное измѣненіе его въ ту или другую сторону отъ установленной для даннаго спирта нормы влечетъ за собой ухудшеніе въ получаемыхъ результатахъ ректификаціи. Поэтому причину приходится искать не въ неправильно взятомъ количествѣ марганцевокислаго калія и другихъ реактивовъ, а въ различіи условій заводскихъ и лабораторныхъ перегонокъ. Различіе это заключается: во-первыхъ, въ большой продолжительности заводской сгонки, что въ данномъ случаѣ относительно альдегидовъ, заключающихся, главнымъ образомъ, въ начальныхъ фракціяхъ ректификаціи, конечно, не можетъ имѣть большого значенія; во-вторыхъ, въ очень большомъ объемѣ ректификаціоннаго аппарата по отношенію массы перегоняемаго спирта, чего

нѣтъ въ такой степени при лабораторныхъ перегонкахъ и, наконецъ, въ особенностяхъ заводской сгонки, связанныхъ съ работой многоситчатой высокой колонны ректификаціоннаго аппарата, создающей совершенно своеобразныя недоступныя для лабораторныхъ сгонокъ условія.

При большой постепенности въ заполненіи всего аппарата парами спирта и значительной продолжительности отъ начала прогрѣванія куба до появленія погона въ фонарѣ происходитъ, конечно, за счетъ имѣющагося въ аппаратѣ и растворенного въ жидкости куба воздуха частичное окисленіе спирта и альдегида, оставшагося въ спиртѣ послѣ воздѣйствія на него химическихъ реактивовъ.

Въ результатѣ новое количество альдегида, слѣдствіемъ чего по сравненію съ лабораторными сгонками и является увеличеніе содержанія его въ начальныхъ фракціяхъ заводской ректификаціи.

Кромѣ альдегидовъ, подобнымъ же образомъ при этомъ получаются и кислоты, но значительнаго увеличенія ихъ количества нельзя прослѣдить въ отгонахъ ректификаціи, такъ какъ, вслѣдствіе благопріятныхъ условій, онѣ большею частью переходятъ въ эфиры.

Такимъ образомъ, во время самаго процесса ректификаціи получаются новыя количества различныхъ примѣсей спирта, которыя большею частію переходятъ въ погонъ, частью увлекаются конденсирующимся спиртомъ въ кубъ аппарата, а частью остаются очень продолжительное время въ колоннѣ, ускользая такимъ образомъ отъ воздѣйствія на нихъ химическихъ реактивовъ и являясь вмѣстѣ съ тѣмъ источникомъ образованія новыхъ соединеній.

На большую трудность выдѣленія средствами періодической ректификаціи примѣсей начальныхъ фракцій указываютъ опыты Сореля и Барбе. Послѣднее обстоятельство послужило поводомъ Гильому устроить въ своемъ непрерывно дѣйствующемъ аппаратѣ особое приспособленіе для концентраціи и удаленія этихъ примѣсей, что при періодически дѣйствующихъ ректификаціонныхъ аппаратахъ можетъ быть достигнуто до извѣстной степени примѣненіемъ предварительной химической очистки перерабатываемаго сырого спирта.

На основаніи всего сказаннаго можно прійти къ слѣдующимъ выводамъ относительно химической очистки при ректификаціи на періодически дѣйствующихъ аппаратахъ.

а) Примѣненіе химическихъ реактивовъ для цѣлей ректификаціи можетъ при извѣстныхъ условіяхъ быть важнымъ факторомъ относительно увеличенія выхода 1-го сорта и улучшенія его качества.

в) Выработка какого-либо универсальнаго „рецепта“ химической очистки спирта, какъ относительно качества, количества примѣняемыхъ реактивовъ, такъ и способа ихъ употребленія, не можетъ имѣть мѣста въ силу большого разнообразія въ содержаніи и химической природѣ примѣсей сырыхъ спиртовъ.

с) Въ силу постояннаго присутствія среди примѣсей сырыхъ спиртовъ альдегидовъ, кислотъ и эфировъ щелочи и несильные окислители являются универсальными средствами, а потому для каждаго отдѣльнаго случая вопросъ—только въ количествѣ ихъ и условіяхъ дѣйствія.

Кромѣ примѣненія предварительной химической очистки къ сырымъ спиртамъ, въ лабораторіи начаты были изслѣдованія относительно распространенія ея и на переработку третьихъ продуктовъ ректификаціи, причемъ, кромѣ указанныхъ реактивовъ, были испытаны и нѣкоторыя другія химическія соединенія, примѣнимыя для даннаго случая, но результаты этихъ работъ, какъ неоконченныхъ, не могутъ быть здѣсь приведены, такъ какъ по нѣкоторымъ причинамъ работу съ указаннымъ вопросомъ пришлось прекратить раньше времени на довольно продолжительный срокъ.

Въ заключеніе считаю своимъ пріятнымъ долгомъ выразить благодарность г.г. владѣльцамъ и управленіямъ заводовъ г. Вытновыхъ и г. Королевой, любезно разрѣшившимъ произвести у себя указанные опыты сгонки.

С. В. Лебедевъ.

Г. Томскъ.
Лабораторія Питательныхъ веществъ
Томскаго Технологическаго Института.