

Проф. П. П. Будников.

# РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ В ТЕХНО-ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ.

(ОРГАНИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ).

---

ВЫПУСК I.

---

При участии ассист. П. И. Грюнберга и П. В. Золотарева.

---

Издание Иваново-Вознесенского Политехнического Института.

---

ПЕТЕРБУРГ.  
1919.

---

---

Печатается с разрешения ректора Иваноно-Вознесенского Политехнического  
Института.

---

---

# Оглавление.

	стр.
Предисловие . . . . .	1
<b>Сахарное производство . . . . .</b>	<b>3</b>
Аналитические приемы контроля производства сахара . . . . .	8
Анализ свеклы . . . . .	11
Определение сухого вещества, клетчатки и золы . . . . .	12
Определение количества сока в свекле . . . . .	—
Исследование жидкого сока . . . . .	—
Определение содержания сахара в соке . . . . .	13
Определение истинного содержания сухого вещества . . . . .	—
Определение количества солей . . . . .	—
Определение инвертного сахара . . . . .	14
Исследование диффузионного сока . . . . .	15
Определение щелочности сока . . . . .	—
Определение цветности . . . . .	16
Рефрактометрические исследования . . . . .	—
Исследование стружки, промойных и сточных вод . . . . .	17
Исследование густых соков, утфеля, отеков и патоки . . . . .	—
Литература . . . . .	19
<b>Пивоварение . . . . .</b>	<b>19</b>
Приготовление солода . . . . .	—
Приготовление пивного сусла . . . . .	21
Брожение сусла . . . . .	23
Аналитические приемы контроля производства . . . . .	24
Определение качеств ячменя по внешнему виду . . . . .	—
Исследование солода . . . . .	27
Исследование сладкого сусла . . . . .	30
Определение мальтозы по объемному способу . . . . .	—
Определение способности сбраживания сусла . . . . .	—
Исследование пива . . . . .	30
Определение экстракта . . . . .	—
Определение алкоголя . . . . .	—
Определение кислотности пива . . . . .	31
Консервирующие вещества в пиве . . . . .	31
Определение борной кислоты . . . . .	—
Определение салициловой кислоты . . . . .	32
Определение сернистой кислоты . . . . .	—
Определение бензойной кислоты . . . . .	—
Определение сахарина . . . . .	—
Определение глицерина . . . . .	33
Литература . . . . .	—

Винокурение . . . . .	33
Аналитические приемы контроля винокуренного про- изводства . . . . .	37
Исследование исходных материалов . . . . .	—
Определение крахмала в картофеле . . . . .	—
Определение крахмала в хлебных злаках . . . . .	38
Весовое определение . . . . .	—
Определение содержания крахмала в ячмене при помощи поляризации . . . . .	39
Исследование зеленого солода . . . . .	39
Определение диастатической силы . . . . .	—
Определение инвертного сахара в солоде . . . . .	40
Исследование сладкого сусла . . . . .	40
Определение неразложенного крахмала . . . . .	—
Определение содержания экстракта . . . . .	—
Определение кислотности затора . . . . .	41
Определение диастаза в заторе . . . . .	—
Определение алкоголя в зрелой бражке . . . . .	—
Определение мальтозы и декстрина в зрелой бражке . . . . .	—
Определение алкоголя в барде . . . . .	42
Определение веществ в зрелой бражке способных еще к всбраживанию . . . . .	—
Исследование ректифицированного спирта . . . . .	42
Проба с $H_2SO_4$ . . . . .	—
Определение сивушного масла . . . . .	—
Определение алдегидов . . . . .	43
Определение фурфурола . . . . .	—
Литература . . . . .	—

---

## Предисловие.

Этот труд предназначен для практических работ в техно-химических лабораториях. Мне казалось наиболее целесообразным составить его по следующему плану. Каждому описанию аналитических приемов контроля химических производств предшествует описание производства с краткой теорией процессов, главным образом, для того, чтобы практикант мог вполне сознательно относиться к работе и разбираться во всех происходящих явлениях. В практических указаниях я старался упоминать обо всем наиболее существенном в сжатой форме. В конце каждого отдела приводится литература для того, чтобы практикант мог, в случае нужды, более основательно изучить ту или иную отрасль химической промышленности.

Все способы и указания тщательно проверены и разработаны нами в техно-химических лабораториях Рижского Политехнического Института и Иваново-Вознесенского Политехнического Института.

Технические затруднения при издании труда заставили меня разделить его на два выпуска. При составлении первого выпуска участие приняли ассистенты П. И. Грюнберг и П. В. Золотарев, а при составлении 2-го выпуска профессор С. Г. Шиманский и ассистенты С. М. Синявский и И. М. Хайлов.

Считаю приятным долгом поблагодарить профессора Петроградского Института Инженеров Путей Сообщения Н. Н. Георгиевского за любезно оказанное содействие при печатании настоящего руководства, за совет и корректуру.

Иваново-Вознесенск.  
5 Июля 1919 года.

П. Будников.

## Сахарное производство.

В соку некоторых растений, как, например, в стеблях сахарного тростника, в свекловице, в различных пальмах, кукурузе, в моркови, в соке клена, березы, в различных плодах, ягодах, в цветах многих растений и т. д., содержится сахароза,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , обладающая большой сладостью. К сахарозам относится тростниковый, или обыкновенный сахар. Добывают его из сахарного тростника (гл. обр. в жарких странах) или из сахарной свекловицы (гл. обр. в умеренных странах). Наибольшее содержание сахара имеет белая сахарная свекловица <sup>1)</sup>. Некультивированная свекловица содержит не более 6% сахара, а хорошая свекловица в среднем содержит 14—16% сахара. В отдельных особях культурной свекловицы удалось довести содержание сахара до 20—22%. Хорошая свекловица должна быть возможно тяжелой и содержать много сахара и мало других органических веществ, растворенных в клеточном соке. Она должна иметь правильную форму без боковых корней. В среднем свекла состоит из нерастворимой в воде части—мезги 4% и растворимой—сока 96%. Мезга состоит из клетчатки, белков, золы, пентозонов и т. п. Состав сока приблизительно следующий:

Воды . . . . .	80—86%
Сахара . . . . .	12—17%
Несахара	{ Неорг. вещества или зола. 2—5% Органическ. вещ.

Состав органического несахара: щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая, гликолевая, винная, лимонная и др. кислоты, инвертный сахар, белковые вещества, амидосоединения, бетаин и др. Чем больше содержит сок органического несахара, тем труднее получается кристаллическая сахароза. В состав золы входят: К, Na, Ca, Mg,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $P_2O_5$ , Cl. Свекловичный сок, кроме следов глюкозы, содержит в себе еще существенную составную

<sup>1)</sup> Присутствие сахара в свекловице открыл нем. химик Маркграф в 1747 г. Он же доказал его тождественность с тростниковым.

часть—раффинозу, или мелитриозу,  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ , кристаллизующуюся в иглах, которая при неполном гидролизе распадается на левулозу,  $C_6H_{12}O_6$ , и мелибиозу,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , а при полном гидролизе на левулозу, декстрозу и галактозу,  $C_6H_{12}O_6$ . Раффиноза обладает более сильным правым вращением, чем сахароза, а потому иногда обуславливает повышенные показания поляриметра <sup>1)</sup> (аппарат для определения содержания сахара в сахарных растворах).

Не все растения, содержащие сахар (морковь, стебли маиса и др.), пригодны для добывания сахара, так как находящаяся в них глюкоза мешает кристаллизации сахарозы. В свекловице-же находятся только следы глюкозы.

Свеклосахарное производство можно разделить на следующие главные операции:

1) Добывание из свеклы сахаросодержащего сока, 2) очищение сока, 3) концентрирование сока и 4) отделение выкристаллизованного сахара от несахара и некристаллизующегося сахара (патоки).

Для добывания из свеклы сахаросодержащего сока прежде свеклу истирали на терках, а затем сок из мезги выжимали пресом. Недостаток этого способа заключается в том, что до тех пор, пока клетка цела, сок никаким давлением нельзя извлечь, а при разрушении клетки в сок попадает клеточная протоплазма, которая затрудняет кристаллизацию.

Более совершенным является диффузионный способ <sup>2)</sup>, который дает возможность полного извлечения сахара из свеклы. Этот способ основан на том, что если свеклу, разрезанную на пластинки толщиной от 4—6 мм., положить в теплую воду, то содержащий сахар сок из клеток диффундирует через оболочку, а на его место входит вода, пока концентрация растворов не сравняется; вещества коллоидального характера остаются в клетках. Скорость диффузии пропорциональна концентрации раствора. Так как находящаяся в клеточках свеклы протоплазма, облекая стенки клеток изнутри, препятствует осмосу, то для устранения этого сок при переходе из диффузора в диффузор подогревают в калоризаторах до 80°C <sup>3)</sup>; протоплазма при этом отстает от стенок и свертывается.

Диффузионный процесс производится в особых сосудах—железных цилиндрах—диффузорах.

<sup>1)</sup> В продуктах свеклосахарного производства иногда встречаются и другие оптически-деятельные вещества, как, например, галактан, арабиновая кислота и пр.

<sup>2)</sup> Введен в практику Робертом в 1866 году.

<sup>3)</sup> Температуру сока повышают постепенно от начала к концу батареи: 30°C — 42° — 49° — 56° — 62° — 68° — 74° — 80°.

Главная задача при добывании сока из свекловицы заключается в возможно полном извлечении сахара при затрате наименьшего количества воды <sup>1)</sup>.

В свекле оставляют 0,25—0,50% сахара. Диффузионный сок получается 11—13° по Бриксу (9—11% сахара) и такого сока с каждого диффузора отбирают 110—120% по весу свеклы, в нем находящейся.

Очищение диффузионного сока (дефекация и сатурация) и сгущение его составляют главные расходы производства. Полученный диффузионный сок окрашивается на воздухе в темный цвет и выделяет клочковатый осадок. Чем больше он содержит свободной кислоты, тем меньше окрашивается. Очищение сока имеет целью удаление примесей (кислот, красящих веществ, белков, слизистых и некот. минеральных веществ), препятствующих кристаллизации сахара. Для очищения сока к нему при подогревании (75—80°) прибавляют извести (дефекация) и затем пропускают через него угольный или, реже, сернистый ангидрид (сатурация). Химическая сторона этих процессов заключается в следующем: известь при нагревании вытесняет слабые основания в осадок, с двухосновными органическими кислотами образует нерастворимые соли, разлагает инвертированный сахар, с легуминовыми белковыми веществами дает нерастворимые соединения и избыток извести механически увлекает за собой в осадок различные суспендированные вещества; кальций-же образует с сахаром растворимый известковый сахарат. Количество прибавляемой извести составляет 1½—3% по весу бурака. Для разложения образовавшихся сахаратов через раствор пропускают CO<sub>2</sub>, при чем в осадке получают CaCO<sub>3</sub>. Для распознавания конца сатурации отбирают пробу, фильтруют ее и определяют содержание СаО титрованием. После дефекации и сатурации в свекловичном соке остается щелочность, отвечающая 0,02—0,03% извести в 100 ч. сока. Избыток извести может растворить часть осажденной извести, однако известная щелочность сока необходима, так как CO<sub>2</sub> может инвертировать сахарозу, а образовавшаяся глюкоза, при получении утфеля, может карамелизироваться и сообщать сахарному песку окраску.

Сатурацию производят в 2—3 приема, отфильтровывая каждый раз осадок. На первой сатурации щелочность доводят только до 0,1% и сок нагревают до 90°С, а затем уже по отделении сока от осадка, щелочность понижают и подвергают кипячению.

<sup>1)</sup> Чем больше воды, тем меньше остается сахара в стружке, но большее количество воды извлекает и больше несахара.

<sup>2)</sup> Для замены SO<sub>2</sub> предложено применять бланкит, натровую соль гидросернистой кислоты, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, который лучше действует на сироп, чем на жидкий сок. Предложено также обезцвечивать при помощи электролиза.

3-ью сатурацию производят часто не  $\text{CO}_2$ , а  $\text{SO}_2$  <sup>2)</sup>, чем достигают лучшее осветление и обезцвечивание сока. Сернистый кальций при этом выделяется в осадок, а образующиеся сернисто-кислые щелочи меньше затрудняют потом кристаллизацию. Отделение выпавшего при сатурации осадка, не давая ему остыть, производится в фильтр-прессах. Этот осадок (фильтрпрессная или сатурационная грязь) представляет собою довольно ценное удобрение.

Состав осадка приблизительно следующий:

Органических веществ . . . . .	10,89 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> (в них N—0,62 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ).
Сахара . . . . .	3,06
$\text{CaCO}_3$ . . . . .	24,06
$\text{Ca(OH)}_2$ . . . . .	2,86
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	0,20
$\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	1,23
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	4,2
Гипса . . . . .	0,86
Хлористых щелочей . . . . .	0,40
Воды . . . . .	51,33.
$\text{MgO}$ . . . . .	0,91.

Очищенный прозрачный сок, содержащий 9—11<sup>0</sup>/<sub>0</sub> сахара, отвечающий 11—13<sup>0</sup> Брикса, выпаривают в особых аппаратах сначала до 30—50<sup>0</sup> по Бриксу. Полученный сироп, для удаления небольшого осадка несахара, фильтруют через механические фильтры, а затем уваривают окончательно в вакуум-аппаратах, где он сгущается до густого сиропа (до выкристаллизовывания сахара), называемого утфелем, с содержанием 85—87<sup>0</sup>/<sub>0</sub> сахара (проба на нитку).

Состав утфеля в среднем:

Сахара . . . . .	85—87 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Воды . . . . .	6—8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Сухих веществ . . . . .	92—94 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Доброкачественность . . . . .	90—92 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> .

Утфеля получается 16—18<sup>0</sup>/<sub>0</sub> по весу взятой свеклы. Сахара в виде кристаллов получается 65—68<sup>0</sup>/<sub>0</sub> по весу утфеля.

Утфель выпускают в ящики, где он и кристаллизуется. Когда же утфель достаточно остынет, то его переводят в центрофуги для отделения от маточного раствора (патоки). Отделение патоки считается законченным, когда количество ее в сахаре будет составлять 8—12<sup>0</sup>/<sub>0</sub> по его весу. Полученный из центрофуги белый сахарный песок (после пробелки клерсом—насыщ. раств. сахара—и паром) содержит в себе 0,25—0,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> влаги, для удаления которой сахар сушится в хорошо вентилируемых комнатах. Такой сахар

(1-ый сорт) содержит 99,5—99,8% сахарозы, 0,05—0,2% органическ. несахара, 0,07% золы и 0,18% воды. Патока-же снова уваривается в вакуумах, кристаллизуется и отделяется на центрофугах (без заливки клерсом и без пропаривания), причем получается желтый песок, содержащий сахара 92—95%; его получают 40—45% по весу уваренной патоки и он прибавляется к перерабатываемому свекловичному соку, чаще всего на 2-ой сатурации (2-ая патока кристаллизуется в течение 7—10 дней). Оставшаяся патока перерабатывается часто на 3-ий сорт с содержанием 90—92% сахарозы (3-ья патока кристаллизуется в течение 1½—2 месяцев). Последний-же продукт (черная или кормовая патока) идет на корм скоту, для винокурения или-же оставшийся в ней сахар извлекается особым способом. Самый совершенный способ выделения сахара из патоки—стронционный способ. Патоку нагревают с гидратом окиси стронция, причем выпадает дистронциевый сахарат,  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$ , который отделяется от маточного раствора и на холоду разлагается постепенно водой на сахарозу (в растворе) и окись стронция. Оставшуюся-же часть стронция в растворе в виде моностронцианового сахарата,  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot SrO$ , удаляют пропусканием  $CO_2$ . Раствор сахара уваривают обычным путем. Этот способ дает возможность из 100 ч. патоки извлечь 42—45% сахара. Черной патоки получается 2,5—3,5% по весу переработанной свеклы.

Состав патоки в среднем:

Сахара . . . . .	45—50%
Несахара . . . . .	35—30%
Воды . . . . .	20%

Из 30% несахара 20% органич. несахара <sup>1)</sup> (1,9% азота), 10% минерального несахара (5,5% кали); кроме того, патока содержит в себе некот. колич. инвертного сахара и часто раффинозу.

Сахарный песок, содержащий 99,6—99,8% сахарозы и 0,2—0,4% посторонних веществ частью идет в продажу, а большая часть подвергается очищению на особых сахарорафинадных заводах. На этих заводах сахар растворяется (в открытых котлах при нагревании паром не выше 100°C <sup>2)</sup>), очищается фильтрованием через костяной уголь самого лучшего качества, в виде небольших кусочков, уваривается в вакуум-аппарате и кристаллизуется в конических железных, покрытых с внутренней стороны полудой, формах (иногда в разреженном пространстве—способ П а с с б у р г а), а затем после высушивания идет в продажу в виде сахарных

<sup>1)</sup> Бетаин, аспарагиновая кислота, глютаминовая кислота, тирозин, лейцин, белковые вещества, арабиновая кислота, декстрин и др.

<sup>2)</sup> Иногда, чтобы предохранить сахар от инвертирования, к нему прибавляют немного известковой воды.

голов. Для изготовления же пиленого сахара его формуют сначала в виде плиток или брусков (способ Лебоди), которые затем распиливают.

Фильтрующее действие угля или крупки основано на способности его поглощать из клерса органические и неорганические вещества и красящие вещества. Действие угля чисто физическое явление адсорбции. Поглотительная способность его зависит не только от структуры его, но отчасти и от состава самого угля.

Состав костяного угля:

C . . . . .	6— 9%
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	75—80%
CaCO <sub>3</sub> . . . . .	6— 8%
CaSO <sub>4</sub> . . . . .	0,1—0,3%
Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	0,8—1,5%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Песка и др. . . . .	0,5—1,5%

Расход костяного угля около 50%, по весу, сахара.

Из 100 частей песка, заключавшего 99,8% сахара поступившего на рафинировку, получается:

Сахара в виде рафинада . . . . .	97,74%
В патоке остается сахара . . . . .	0,86%
Теряется в фильтрах . . . . .	0,62%
Теряется в виде пыли и разлагается от нагреваний и пр. . . . .	0,52%

### Аналитические приемы контроля производства сахара.

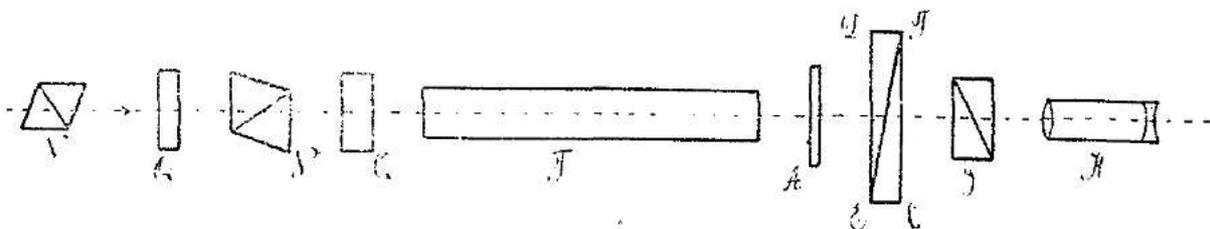
При исследовании свекловицы, а также сахара, главным образом определяют количество сахарозы, пользуясь при этом поляризационным методом, основанным на физическом свойстве тростникового сахара вращать плоскость поляризации. Величина вращения возрастает с концентрацией, т.-е. с увеличением количества содержащегося в растворе сахара, и с толщиной слоя жидкости. На основании упомянутых свойств сконструированы поляризационные аппараты.

Если налить исследуемый сахарный раствор в трубку, которая беспрепятственно пропускает лучи света в продольном направлении, и поместить ее между двумя призмами Николя (поляризатором и анализатором), то оптические свойства данного рода сахара произведут при прохождении поляризационных лучей отклонение, которое строго соответствует определенной длине слоя раствора и содержанию в нем сахара. При начальной установке поляризатора, когда плоскость поляризации перпендикулярна к пло-

скости анализатора, луч света, прошедший через поляризатор, не пройдет через анализатор. При таком положении Николевых призм вводят в аппарат трубку с исследуемым раствором сахара. Луч света, прошедший через поляризатор, вступив в раствор претерпит вращение плоскости поляризации и потому, дойдя до анализатора, пройдет через него, вследствие чего наблюдатель увидит просветление поля зрения. Поворачиванием анализатора на некоторый угол можно достигнуть вторичного исчезновения света. Угол, на который необходимо повернуть анализатор, и есть угол вращения, обозначаемый  $\alpha$ . Угол вращения  $\alpha$  изменяется, как уже было упомянуто, пропорционально концентрации, длине слоя оптически деятельного вещества и, кроме того, зависит от температуры и от длины волны ( $\lambda$ ) луча света. Потому при сравнении вращательной способности различных тел необходимо пользоваться однородным светом. Обыкновенно пользуются натриевым пламенем и тогда удельное вращение тела выразится  $(\alpha)_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d}$ , где  $\alpha$  — найденный угол вращения,  $l$  — длина трубки наполненной раствором (в дециметр.) и  $d$  — плотность тела (концентрация граммов в 100 кс.); отсюда  $d = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot (\alpha)_D}$ ; для трубки в 20 см. эта формула для сахарозы пишется так:  $d = 0,752 \alpha$ . Удельное вращение для сахарозы  $+66,6^\circ$ , а для раффинозы  $+104,5^\circ$ , а потому в присутствии раффинозы определяют вращение до инверсии и после инверсии, и содержание сахара находят по общей формуле.

На разнице в конструкции и расположении двух призм, а также и на различиях в способах измерения и определения величины вращения основывается главным образом различие систем употребляемых для этой цели инструментов.

Одним из более применяемых аппаратов в сахарной промышленности является поляриметр Soleil-Ventzke. Схематическое распределение оптических частей его следующее:



Луч от источника света, входящий в аппарат, поляризуется при прохождении через поляризатор  $N'$  и попадает на двойную пластинку из кварца  $Q'$  (толщины 3,75 мм.), из которых одна половина вращает вправо, а другая влево. Если посмотреть в аппарат через зрительную трубку  $H$ , то при параллельном или при скрещенном положении поляризатора  $N'$  и анализатора  $G$  (смотря по толщине  $Q'$ ), обе половинки кварца  $Q'$  представляются окрашен-

ными в голубовато-фиолетовую окраску, которая при малейшем изменении плоскости поляризации переходит в синий или красный цвет. Этот голубовато-фиолетовый цвет называется переходным. Луч, прошедший двойную кварцевую пластинку, попадает на следующую кварцевую пластинку А, произвольного вращения и две кварцевые призмы DEF и EFC, с одинаковым между собой вращением, но противоположным вращению пластинки А. Так, имея кварцевую пластинку А вращающую вправо, призмы DEF и EFC должны быть левовращающими. Эти две призмы могут быть перемещаемы так, что если одна передвинется направо, то другая переместится настолько же налево. При нулевом положении общая толщина двух призм должна равняться толщине пластинки А. В этом случае А и DEFС никакого вращения не вызывают. При перемещении упомянутых двух призм общая толщина их изменяется по отношению к постоянной толщине призмы А и вращение получается, понятно, в сторону более толстого слоя. Установив в начале опыта оба клина DEF и EFC на „нулевую точку“ по отношению к А, устанавливают анализатор G (при помощи винта, вделанного в латунную оправу) так, чтобы обе половинки пластинки Q' имели одинаковый оттенок. Далее вводят в аппарат трубку Т, наполненную раствором сахара. При этом окраска двух половинок пластинки Q' перестает быть одинаковою. Чтобы восстановить одноцветность необходимо передвинуть клин DEF и EFC так, чтобы изменением толщины обоих клиньев было вызвано вращение обратное Т. Величина перемещения призм в ту или другую сторону измеряется по особой шкале непосредственно связанной с кварцевыми клиньями. На оправе-же неподвижного клина А находится плотно прилегающий к шкале нониус для отсчета десятых долей делений шкалы. На этом нониусе расстояние, равное девяти делениям шкалы, разделено на 10 частей, поэтому деление нониуса на  $\frac{1}{10}$  меньше деления шкалы. Отсчитывание ведется таким образом, что нулевая точка нониуса показывает целые градусы, а деление нониуса, которое совпадает с делением шкалы, т.-е. образует прямую линию, дает десятые доли делений шкалы.

Кроме главных упомянутых оптических частей имеются еще приспособления—кварцевая пластинка Q и николю N, которые вместе с поляризатором N' дают прямолинейно поляризованный луч, и при поляризации слабоокрашенных жидкостей, дают возможность превратить лучи источника света в вышеупомянутую чувствительную окраску.

Шкала по Ventzke устроена следующим образом: За нормальный раствор Ventzke принимает водный раствор чистой сахарозы удельного веса 1,1, который поляризуется в трубке длиной в 200 мм. Та точка, при которой после сдвигания кварце-

вых клиньев снова наступит тождественность цветов, принята им за 100. Расстояние между точками 0 и 100 делится на 100 равных частей, называемых градусами. Так как раствор чистой сахарозы с удельным весом 1,1 при 20° содержит в 100 куб. сант. раствора—26 гр. чистой сахарозы, то, следовательно, каждому градусу шкалы Ventzke соответствует 0,26 гр. Эта навеска в 26 гр. принята нормальной. Для целей исследования отвешивают 26 гр. исследуемого сахара или сахаристого вещества, растворяют в колбочке емкостью 100 кс., доливают водой до метки и исследуют в трубке длиной 200 мм. Температура раствора, а также помещения, в котором производятся исследования, должны быть 20° С. Найденное число, отсчитанное по шкале помощью нониуса, дает количество сахара в весовых процентах.

### Анализ свеклы.

Взяв среднюю пробу из общего количества свеклы или стружки, измельчают ее при помощи кухонной терки, или специальной дробильной мельницы Kiehl'a или Sanspareil. Особое внимание следует обращать на возможно хорошее измельчение, тщательно избегая при этом потерь сока.

Для научно-точных исследований пользуются методом горячей экстракции алкоголем по Scheibler'у. На нейзильберовой чашке отвешивают 26,0 грам. каши, прибавляют 3 кс. свинцового уксуса<sup>1)</sup> и 5 кс. 90% алкоголя, перемешивают стеклян. палочкой и переносят в экстракционный аппарат Soxlet. Чашку и палочку смывают таким-же 90% алкоголем. В измерительную колбу с расширенным горлышком, емкостью в 100 кс., вливают 75 кс. 90% алкоголя. Затем соединяют колбочку с обратным холодильником и нагревают на водяной бане до сильной перегонки. После двухчасовой экстракции, нагревание прекращают, содержимое колбочки охлаждают до 20° С и доливают до метки 90% алкоголем. Хорошо перемешанную и профильтрованную жидкость поляризуют. Градусы вращения = процент. содерж. сахара в свекле.

Технический способ. Горячая дигестия по способу Sachs Le Docte. К 26 гр. размельченной каши прибавляют 177 кс. свинцовой воды (5 гр. свинцового уксуса в 200 кс. воды), энергично взбалтывают в закрытой пробкой колбе и нагревают при 75° до 80° в продолжении 30 минут. Охлажденную, профильтрованную жидкость поляризуют.

Удвоенные градусы = % содерж. сахара.

---

<sup>1)</sup> Ввиду того, что сок из свеклы получается окрашенным, его необходимо предварительно осветлить, что и достигается прибавлением свинцового уксуса.

## Определение сухого вещества, клетчатки и золы по методу Krause.

Отвешенные 104,0 грам. мезги помещают в колбочку с меткой 402,4, доливают до  $\frac{3}{4}$  горячей водой и вносят в водяную баню, нагретую до 90°. Взбалтыванием удаляют пузырьки газов и воздуха, а пену уничтожают несколькими каплями эфира. Спустя 20 мин. доливают колбочку горячей водой на 1 кс. выше метки и дают простоять 10 мин. при 90°; затем охлаждают содержимое до 17,5°, доливают точно до метки и фильтруют. Фильтрат исследуют следующим образом:

1) бриксуют:

градусы брикса дают мнимое сухое вещество;

2) высушивают 20 кс. фильтрата:

получают истинное сухое вещество;

3) обугливают 20 кс.:

получают золу;

4) осветляют 100 кс. фильтрата свинцовым уксусом, доливают до 110 кс., фильтруют и поляризуют при 20° С.:

Отсчитанные градусы  $\div \frac{1}{10} = \%$  сод. сахара в мезге.

## Определение количества сока в свекле.

Отвешивают 20 гр. мезги, переносят в стакан и добавляют 300—400 кс. холодной воды. При помощи трубочки, снабженной войлочным фильтром, отсасывают под разрежением жидкость. Затем промывают 3 раза холодной и вслед за тем горячей дистиллированной водой и переносят на предварительно высушенный и взвешенный фильтр. Фильтр промывают несколько раз алко-голем (90%) и наконец эфиром. После осторожной просушки, взвешенное вещество = клетчатка. Разность между взвешенным количеством мезги и количеством клетчатки дает количество сока в свекле.

## Исследование жидкого сока.

При определении сухого вещества в соке пользуются его удельным весом. При определении удельного веса жидкость должна быть обязательно прозрачной и не содержащей пузырьков воздуха. Последние удаляются при помощи разрежения.

Определения производятся при 17,5° С. ареометром Брикса, сахарометром (= Бриксование. Точность измерения приближительная) или помощью Мор—Вестфальских весов, а также пикнометром. (Пикнометр—самые точные результаты). Результаты исследования дают мнимое сухое вещество.

### Определение содержания сахара в соке.

К 100 кс. сока прибавляют 10 кс. свинцового уксуса и сильно взбалтывают, затем дают жидкости отстояться, фильтруют и поляризуют.

Градусы, отсчитанные поляриметром  $+ \frac{1}{10} \times 0,26 = \text{‰}$  сахара в соке. Напр., если при поляризации получено  $58,6^\circ$ , то содержание сахара будет  $= (58,6 + 5,86) \times 0,26 = 16,76\text{‰}$ , следовательно в 100 кс. будет 16,76 гр. сахара. Для того, чтобы перейти от объемных процентов к весовым, следует найденные объемные проценты разделить на удельный вес исследуемой жидкости, в данном случае  $= 1,0753$ , тогда весовые проценты выразятся:  $\frac{16,76}{1,0753} = 15,58$ .

### Определение истинного содержания сухого вещества.

В небольшую, взвешенную с прокаленным песком и стеклянной палочкой, фарфоровую чашку переносят 10—12 кс. (точно) сока. Чашку ставят на водяную баню для удаления избытка влаги. Содержимое перемешивают палочкой и переносят в сушильный шкаф, где сушат до постоянного веса при  $105\text{—}110^\circ$ . Прибавка в весе дает истинное содержание сухого вещества в добавленном количестве сока.

Вышеприведенные результаты исследований дают необходимый материал для оценки сока.

Положим, что сок после исследования показал следующие результаты:

удельный вес по Бриксу	20,2
истинное сухое вещество	19,8
весовые ‰ сахара	17,6
объемные ‰ сахара	18,76
несахара	2,2
воды	80,2

тогда выразятся:

мнимая доброкачественность	$\frac{17,6 \times 100}{20,2} = 87,1$
истинная	$\frac{17,6 \times 100}{19,8} = 88,9$
мнимое техническое достоинство	$\frac{17,6 \times 87,1}{100} = 15,32$
истинное	$\frac{17,6 \times 88,9}{100} = 15,64$

### Определение количества солей.

10—20 гр. сока выпаривают предварительно на водяной бане, добавляют небольшое количество конц. серной кислоты, обугли-

вают и наконец прокаливают. Чтобы определить количество солей необходимо уменьшить найденное число на 10<sup>0</sup>%, потому что серно-кислые соли тяжелее углекислых на 10<sup>0</sup>%.

### Определение инвертного сахара.

При действии на сахар кислот он инвертируется, т. е. присоединяет частицу воды, частица сахара распадается на глюкозу и фруктозу, причем раствор сахара начинает вращать влево. Инвертный сахар очень распространен в соках различных растений, но в нормальной свекле он заключается в ничтожных количествах. Он образуется в свекле иногда при ее хранении или в соке, уже добытом из свеклы при производстве.

При этом определении пользуются свойством инвертного сахара выделять закись меди из щелочного раствора окиси меди (Фелингова жидкость) при ее восстановлении<sup>1)</sup>. Существуют методы определения объемные и весовые. При объемном методе необходимо иметь нормальный раствор инвертного сахара, который готовят следующим образом. Взвесив 9,5 гр. чистого тростникового сахара, переносят его в колбочку емкостью в 100 кс., прибавляют 75 кс. воды и после полного растворения 5 кс. HCl (уд. в.— 1,188) колбочку помещают в водяную баню, нагретую предварительно до 70° С. При температуре 67—70° держат содержимое колбочки еще 5 минут. Так как для нагревания может понадобиться от 5—5,5 минут, то процесс инверсии может в общем продолжаться 7,5—10 мин. Во всяком случае он должен быть окончен в 10 минут. По прошествии 10 минут инвертированную жидкость быстро охлаждают до 20° и доливают колбочку до метки. Далее переносят пипеткой 50 кс. инвертного сахара в литровую колбу, добавляют некоторое количество воды и нейтрализуют содой в присутствии лакмус. бумажки. Дополненная до метки колба содержит теперь 5 гр. инвертного сахара, так как известно, что 9,5 гр. сахара = 10 гр. инвертного сахара, следовательно в 1 кс. приготовленного раствора будет 0,005 гр. инвертного сахара.

Сила действия раствора „Fehling'a“ определяется приготовленным раствором инвертного сахара. Для восстановления 50 кс. раствора „Fehling'a“ (I + II) требуется приблизительно 50 кс. полпроцентного раствора инвертного сахара.

<sup>1)</sup> Фелингова жидкость готовится следующим образом. I—34,639 гр. крист. химич. чист. медного купороса растворяют в 500 кс. чистой дистил. воды. II—173 гр. крист. чистой сегнетовой соли растворяют в 400 к. с. (прибл.) чистой дистил. воды, куда прибавляют 100 к. с. раствора едкого натра (516 гр. NaOH на литр воды) и доливают воды до 500 к. с. Перед самым употреблением берут равные части I и II прозрачн. жидкости и хорошо смешивают. Готовая смесь может сохраняться только несколько дней.



окраски. По измерительной трубке отсчитывают увеличение объема, соответствующее количеству (в куб. сант.) израсходованной кислоты.

### Определение цветности.

Для определения цветности сахаросодержащих продуктов пользуются колориметром Stammer'a, в котором производят сравнение цвета исследуемого раствора с постоянным „нормальным цветом“. В широкой трубке для сока передвигается вторая измерительная трубка, а рядом с последней находится трубка с цветным стеклом. При помощи зрительной камеры не трудно, изменением слоя жидкости, установить одноцветность. Величина передвижения отсчитывается на обратной стороне аппарата по шкале с указателем в миллиметрах. Полученное число относят к 100 весовым частям чистого сахара.

### Рефрактометрические исследования.

Для определения процентного содержания растворенных веществ в жидкостях в новейшее время пользуются погружаемым рефрактометром Zeiss'a. Исследование основывается на наблюдении явления полного внутреннего отражения. В водяную баню с приспособленным внизу стеклянным дном и зеркалом, помещают несколько небольших стаканчиков, наполненных до  $\frac{1}{2}$  исследуемыми жидкостями. При помощи зеркала направляют лучи света в исследуемую жидкость параллельно плоскости призмы аппарата, погруженного в жидкость. При помощи установленной для глаза зрительной трубы наблюдают по шкале, помещенной внутри прибора, соответствующее показание рефрактометра. Так как граница между светлым и темным полями является не вполне резкой, то соответственным поворачиванием компенсатора устраняют эту неправильность. Применяя специальные таблицы к показаниям рефрактометра определяют процентное отношение. Измерения рефракции производятся при  $17,5^{\circ}\text{C}$  в специальной ванне; считается, что исследуемая жидкость принимает температуру ванны через 5 минут. При этой температуре показание рефрактометра для чистой дистил. воды=15.

Только что описанный рефрактометр имеет важное применение в сахарной промышленности. Он служит для определения сахара в чистых растворах, а также для определения содержания общего сухого вещества, причем результаты исследования получаются более точные, чем при пользовании поляриметром. Все сахара, а также и карамель имеют почти один и тот-же показа-

тель преломления. Однако этот рефрактометр применим для растворов, содержащих сухого вещества не больше 22%. При исследовании нечистых продуктов результаты исследований неточны.

Температура исследуемых растворов тростникового сахара устанавливается в 20°C.

### **Исследование стружки, промойных и сточных вод.**

При исследовании стружки, промойных и сточных вод ограничиваются почти исключительно определением в них сахара, по способам тождественным с выше приведенными.

Для качественного определения небольшого количества сахара пользуются реакцией на  $\alpha$ -нафтол. К 2 кс. исследуемой жидкости добавляют из капельной склянки 5 капель 20-процентного спиртового раствора  $\alpha$ -нафтола и 10 кс. химически чистой концентрированной серной кислоты. В присутствии сахара, жидкость в весьма короткое время принимает окраску от светлорозовой до темнофиолетовой.

При 0,1% сахара—смесь становится непрозрачной, при 0,01% сахара подходит под цвет светлого красного вина, при 0,001% сахара смесь имеет еще яркую красную окраску. Присутствие азотной кислоты препятствует этой реакции.

Для определения удельного веса промойных и сточных вод пользуются специальными ареометрами с делениями в 0—5%.

### **Исследование густых соков, утфеля, оттеков и патоки.**

Определение удельного веса правильнее всего производить пикнометром при 20°. Таким прибором может служить любая колбочка с точно нанесенной меткой. Если колбочку не удастся заполнить исследуемым веществом точно до метки по причине чрезмерной вязкости, то довольствуются взвешиванием любого количества вещества (освобожденного от пузырьков воздуха). Далее доливают колбочку водой до метки при 20°, не растворяя однако патоки, и взвешивают вторично. Таким образом определяют объем вещества. Отношение веса данного тела к его объему=удельному весу.

Определение содержания сахара. Отвешивают в нейзильберовой чашке нормальную навеску 26 гр. исследуемого вещества, растворяют в колбочке, емкостью 100 кс., нейтрализуют уксусной кислотой и осветляют сперва свинцовым уксусом, а затем гидратом глинозема. Дополняют колбочку водой до метки, фильтруют и поляризуют. Поляризация дает процентное содержание сахара в исследуемом веществе. При исследовании темных сортов патоки, следует взвесить 26 гр. и растворить их в 200 кс.

воды, или брать соответственно меньшее количество и растворить в колбочке с меткой в 100 кс. Осветление производят свинцовым уксусом и глиноземом, а если это еще не достаточно, то костяным углем.

Часто пользуются для осветления патоки гидросульфитом натра и свинцовым уксусом. Гидросульфита берут очень мало, так как избыток вызывает муть. Последнюю можно устранить раствором  $KMnO_4$ .

После осветления содержимое колбочки дополняют водой до метки, взбалтывают, фильтруют и поляризуют.

Для быстрого и точного определения сахарозы в присутствии декстрозы, фруктозы или раффинозы нет метода. В таких случаях пользуются обыкновенно оптически инверсионным методом Clerget'a (указания в спец. литер.).

**Определение воды и несахара.** Просушиванием 4—5 гр. с прокаленным песком при  $105—110^\circ$  определяют влагу (см. опр. истин. сод. сух. вещ. в соке).

**Определение солей.** Обугливанием 3 гр. с 3—4 капельками серной кислоты определяют количество сернокислых солей. Чтобы перейти к углекислым, найденное число необходимо уменьшить на 10%.

Если намерены избежать применения  $H_2SO_4$ , то берут для исследования 20—25 гр. вещества, осторожно выпаривают, обугливают и прокаливают.

**Определение цветности, щелочности** производят аналогично по вышеуказанным способам при исследовании жидкого сока.

**Исследование сахара.** При исследовании сахара поляриметрическим методом необходимо установить температуру помещений и жидкости равной  $20^\circ C$ . Отвесив 26 гр. сахара растворяют в колбочке емкостью 100 кс. Если жидкость недостаточно прозрачна, то осветляют свинцовым уксусом или гидратом глинозема. Наполняют колбочку водой до метки, взбалтывают, фильтруют и поляризуют. Если обезцвечивание производилось костяным углем, то необходимо предварительно определить поглощающую способность угля. В среднем 2 гр. угля уменьшают вращение на  $0,3^\circ$ .

**Определение инвертного сахара и раффинозы** (см. указания в специальной литературе).

**Определение влаги.** Высушиванием 5—20 гр. сахара при  $105—110^\circ$  в продолжении  $1\frac{1}{2}$ —2 часов, по потере в весе определяют влагу.

**Определение золы.** Обугливанием 3 гр. сахара в присутствии 0,5 кс. конц.  $H_2SO_4$  определяют золу в виде серноки-

слых соединений. Из найденного количества необходимо вычесть 10% для получения настоящего содержания золы.

Тогда:

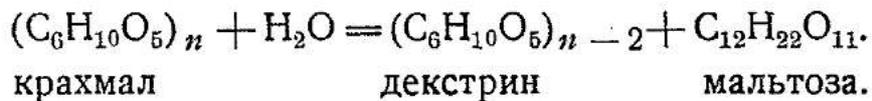
$$\begin{aligned} \text{навеска} & - (\text{сахар} + \text{вода}) = \text{несахар} \\ \text{несахар} & - \text{зола} = \text{органический несахар.} \end{aligned}$$

Литература: Classen, H., Die Zuckerfabrikation. Classen, H., Практическое руководство по производству сахара, перев с немецкого, 1910. Рейсер, А., Постройка сахарных заводов, 1913. Таулер, А., Sugar Machinery, 1908. Fröhling, R., Руководство к исследованию матер. и прод. сахарн. промышл., перев с немец., 1904. Негтманн, Р., Определение потерь и контроль произв. на сахар. заводах, 1906. Ритцлер, Zuckerfabrikation, 1907. Ежегодн. по сахар. пром., Киевск. политехн. инетит. Тищенко, И. А., Химия сахаристых веществ, 1913. Stammer, Lehrbuch der Zuckerfabrikation, Брауншвейг, 1895. Лиртманн V., Die Chemie der Zuckerarten, Брауншвейг, 1904.

## Пивоварение.

Под пивом разумеется спиртной напиток, получаемый брожением сусла, приготовленного из ячменного солода с прибавлением хмеля, и насыщенный углекислотой.

Главными материалами в пивоваренном производстве являются ячмень (редко пшеница, рис), хмель, вода и дрожжи. Исходным веществом при производстве вина является сахар, который находится готовым в сырых материалах, тогда как в пивоваренном производстве исходным веществом является крахмал, содержащийся в ячмене, который предварительно осахаривается, т. е. диастазом солода превращается в декстрин и мальтозу:



Мальтоза превращается мальтазой в декстрозу, которая затем зимазой разлагается на спирт и углекислоту.

Пивоваренное производство слагается из следующих отдельных основных операций:

1. Приготовление солода, т. е. выработка диастаза.
2. Приготовление пивного сусла, т. е. действие диастаза на крахмал (затираание) и варка сусла с хмелем.
3. Брожение сусла, т. е. действие мальтазы и зимазы, после чего и получается готовый продукт—пиво.

### Приготовление солода.

Солодом называется хлебное зерно, подвергнутое процессу проростания. Цель превращения хлебных злаков в солод—полу-

чение диастаза-энзимы, которая, при последующем процессе за-тирания, превращает крахмал в сахар (мальтозу), способный бро-дить, и в декстрин, не бродящий.

Приготовление солода состоит из следующих отдельных опе-раций: 1) очистки и сортировки ячменя, 2) замачивания ячменя, 3) проращивания и 4) сушения проросшего ячменя или солода.

Состав ячменя в среднем следующий:

Крахмала и растворимых углеводов . . . . .	64 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Клетчатки . . . . .	7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Белков (протеина) . . . . .	9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Жиров . . . . .	2,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Золы (много P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> и K <sub>2</sub> O) . . . . .	2,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Воды . . . . .	15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	100 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Очищенный от соломы, шелухи и пыли и рассортированный ячмень (от ломаных зерен и мелких семян) промывают в моеч-ных машинах для удаления пыли и вредных для последующих операций микроорганизмов. Вымытый ячмень подвергают за м а ч и в а н и ю водой в течении 2—4 суток (продолжительность зависит от свойств ячменя, воды и темпер. воды), чтобы сообщить зерну необходимую влажность для проростания и кроме того, чтобы извлечь из него горькие красящие вещества, находящиеся в обо-лочках. Зерно при этом увеличивается в объеме на 30—40<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Воду не следует брать теплее 14<sup>0</sup>R и возможно чаще менять, а зерно перемешивать. Замоченный ячмень не должен содержать более 50<sup>0</sup>/<sub>0</sub> влаги. Хорошо замоченное зерно должно перегибаться через ноготь, зажатое между двумя пальцами не должно колоть и в разрезе не должно иметь сухую середину.

После замачивания зерно подвергают р а щ е н и ю, для чего его помещают на растительный ток плоскими грядами высотой 30—50 см. По мере роста, кучи делают более низкими, до 10 см., чтобы процесс проростания шел равномерно, и чтобы избежать излишнего согревания. Кучи ячменя перекладывают каждые 10—12 часов. При проростании выделяется СО<sub>2</sub> и расходуется крахмал на дыхание. На токах необходимо поддерживать равномерную температуру и, кроме того, в солодовне требуется хорошая вен-тиляция и чистота. Предполагают, что солод с длинными кореш-ками дает более ароматичный продукт, так как при сушении, благодаря большому содержанию диастаза, образуется много аро-матических веществ. Процесс соложения длится 7—12 дней. По-лученный зеленый солод необходимо высушить для того, чтобы прекратить дальнейшие жизненные процессы. Для сушки его направляют на сушилки или плоско раскладывают в помеще-

нии с сильным притоком воздуха. Высушивание солода весьма важная операция в пивоварении, так как оказывает влияние, до известной степени, на вкус и цвет пива; при высушивании происходят изменения вещества зерна сложного характера.

Сушка солода производится при температуре 50—100°. Аромат солода происходит главным образом от продуктов обжигания углеводов. На запах также влияют и жиры солода. Количество сахара увеличивается, а количество диастаза уменьшается; растворимые белковые вещества частью переходят в нерастворимые, частью пептонизируются. Для светлого солода необходим больший приток воздуха, чем для темного, для которого нужна более высокая температура. Для светлого пива продолжительность сушки 24 часа, а для темного, ароматического солода (для баварского пива)—48 часов. У хорошего солода зерно должно быть полное и плавать на воде, цвет немного отличаться от цвета ячменя, из которого приготовлен солод, содержимое зерна легко растираться и белого цвета, зерна сладкого вкуса и ароматического запаха, вес четверти от 6—7 пуд.

Для придания пиву более темной окраски применяется жженный солод (темп. поджаривания 170°—200°).

Из 100 вес. част. сухого ячменя получается 88,11 вес. ч. абсолютно сухого солода, которые содержат: азотистых веществ 10,29 гр., безазотистых экстракт. вещ. 62,78 гр. (из них 6,92 растворимых углеводов и 55,86 крахмала), жира 1,56, клетчатки 11,16 и минеральн. веществ 2,32 и всего 88,11 гр.; потеря при соложении 11,89 гр.

### Приготовление пивного сусла.

Солод, поступающий с сушилок, необходимо, прежде всего, очистить от ростков, так как иначе, попадая в затор, они придают пиву горьковатый и терпкий вкус. Готовый солод пускают в дело только спустя 6—8 дней, сохраняя в сухих помещениях. Ростки же представляют ценный материал для корма скота. Для приготовления сусла очищенный солод подвергают дроблению (на дробильных мельницах), т. как в таком виде из него легче извлекать составные части зерна. Приготовление сусла распадается на две операции: 1) затираание и 2) фильтрация. Затираание заключается в нагревании солода с водой, при чем из солода извлекаются все растворимые вещества и под влиянием диастаза крахмал превращается в способный бродить сахар (мальтозу и изомальтозу) и несбраживаемый декстрин, который сохраняется в пиве, образуя т.-н. „экстракт“. Отфильтрованный-же раствор варится с хмелем.

Что касается хода гидролиза крахмала, то Пайн предполагает, что декстрин и мальтоза образуются одновременно, а по тео-

рии М у с к у л ю с а сначала образуются декстрины, а затем мальтоза. Удалось изолировать ряд промежуточных продуктов постепенного распада крахмала, амилодекстрин, эритродекстрины, ахродекстрины, называемые также  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  декстрины, изомальтоза и мальтоза. Все декстрины,  $(C_{12}H_{20}O_{10})_nH_2O$ , аморфны; вращают плоскость поляризации вправо и восстанавливают щелочной раствор меди, но с уменьшением молекулы вращательная способность их уменьшается, а восстановительная возрастает. При действии диастаза все декстрины, подобно крахмалу, превращаются в мальтозу. Большинство же пивных дрожжей не сбраживает декстрин; сбраживаются только декстрины с более простой частицей, наиболее близкие к мальтозе. Из сахаров в сусле находится небольшое количество глюкозы (образ. от действия кислот) и несбраживаемой ксилозы,  $C_5H_{10}O_5$  (из клетчатки волокон).

Варка сусла или затириание производится двумя способами: декокционный, или кипячение (наиболее распространен в Баварии, Сев. Германии, Богемии, в Вене и у нас в России) и инфузионный, или настаивание. По первому способу измельченный солод (крупка) насыпают в заторный чан с мешалкой, прибавляют холодной или теплой воды и хорошо размешивают. Температура при этом доводится до  $35^\circ$ .  $\frac{1}{3}$  этого затора (первая заторная гуща) перекачивают в особый котел, кипятят полчаса и горячий перекачивают обратно в общий заторный чан, благодаря чему температура поднимается до  $50—52^\circ$ . Ту-же операцию через 10 минут повторяют еще раз (вторая гуща), благодаря чему температура содержимого поднимается до  $70—75^\circ$ . Процесс затириания длится  $1,5—2$  часа. После затириания горячий затор переводят в особый (фильтрационный) чан для отстаивания, чтобы твердые части затора (дробина) — оболочки зерна осели.

При декокционном способе часть диастаза уничтожается, выпадают белки и крахмал лучше оклейстеризовывается; сусло содержит больше декстрина и меньше глюкозы, так как затириание производится при более высокой температуре, при которой диастаз слабее осаживает, чем разжижает крахмал; пиво содержит больше экстракта и меньше спирта.

При способе настаивания (применяется чаще всего в Англии) солод затирают водой, нагретой до  $75^\circ$ . Осветление затора производится в самом заторном чану. При этом способе создаются наилучшие условия для сахарообразования, но в пиве получается мало экстракта и много спирта.

Приготовленное сусло подвергается варке в течение нескольких часов для того, чтобы прекратить ферментативную деятельность диастаза и осадить белковые вещества. Во время варки в

сусло прибавляют хмель<sup>1)</sup>, и варка продолжается еще некоторое время. Хмель сообщает пиву аромат, приятный горьковатый вкус, а главное увеличивает прочность его — дубильная кислота хмеля способствует выпадению белковых веществ. Готовое сусло, отцеженное от листьев хмеля, быстро охлаждают до температуры спиртового брожения.

Крепость сусла измеряется сахарометром по Баллингу — Бриксу, который приблизительно указывает содержание экстрактивных веществ сусла при 17,5°. Для лучших сортов пива сусло должно содержать около 10% экстракта, для баварского — 12 — 14%, а некотор. сортов английского — 16 — 18%. В среднем пивное сусло содержит: воды 85,72%, экстракта 14,28%, из которых 8,57% мальтозы, 0,56 азотистых веществ, 5,15 друг. экстр. веществ. Уд. вес сусла при 15° = 1,0566.

### Брожение сусла.

При помощи брожения сусло превращается в пиво. Различают верховое и низовое брожение. Верховое брожение ведут при температуре 12—18° и оно протекает очень быстро и пиво получается мало прочное (б. ч. идет для немедленного употребления). Наиболее распространен способ низового брожения при температуре 5—10°, причем дрожжи осаждаются после брожения на дне сосудов. Этот способ брожения требует более продолжительного времени; значительная часть белков при этом потребляется дрожжами, как питательное вещество; вот почему пиво низового брожения содержит меньше белков и более прочно. К охлажденному и отстоявшемуся суслу „задают“ дрожжей, действие которых начинает обнаруживаться приблизительно через сутки. Брожение сопровождается образованием на поверхности сусла пены, содержащей белковые вещества и составные части хмеля; пена эта усиливается с усилением деятельности дрожжей. Сахар при этом, содержащийся в сусле, разлагается на спирт и углекислоту и целый ряд других, еще не совсем исследованных, химических продуктов, которые влияют на вкус пива. Вся операция брожения распадается на две фазы: главное брожение (бурное), которое заканчивается через 10—12 дней, и второе медленное брожение и последующее т. н. „послеброжение“, продолжающееся около трех месяцев, при этом пиво приобретает вкусовые вещества и осветляется. Брожение считается законченным, когда сахару останется меньше 0,2%, когда дрожжи опустятся на дно и жидкость сделается прозрачной.

<sup>1)</sup> Хмелем называют обыкновенно женские цветы двудомного растения *Humulus lupulus* из семейства Крапивных.

Пиво содержит воду, спирт, углекислоту, декстрины, следы мальтозы, азотистые вещества (пептоны и амиды), золу ( $\frac{1}{3}$  всего количества приходится на  $P_2O_5$ ), немного глицерина и янтарной кислоты и побочные продукты брожения — молочную кислоту и следы уксусной. Весьма ценят свойство пива удерживать углекислоту, что зависит гл. обр. от экстракта. Пиво низового брожения содержит 0,2 — 0,4%  $CO_2$ , а сильно шипучие сорта пива — до 0,6%. Алкоголь составляет 2 — 3% по весу в легких сортах пива и 3 — 4,5% в лагерном пиве низового брожения. Портер и эль содержат до 8% алкоголя. Кислотность пива при нормальных условиях редко превышает 2,5 куб. сант. нормальной щелочи на 100 гр. пива.

Химические консервирующие средства (салициловая кислота, борная кислота и др.) запрещены.

### Аналитические приемы контроля пивоваренного производства.

#### Определение качеств ячменя по внешнему виду.

Целость зерна имеет большое значение при проращивании, т. к. поврежденные зерна при замачивании сильно разбухают, дают благоприятную почву для развития плесневых грибков, сами же не прорастают.

Что касается цвета ячменя, то практики предпочитают светлый ячмень темно-желтому. Дурным считается тот ячмень, у которого полюс окрашен в бурый или черный цвет. Часто для придавания цвета, ячмень окуривается серой; это нетрудно обнаружить водородом. Операцию эту производят в эрленмейере в присутствии  $Zn$  и  $H_2SO_4$  и пробуют бумажкой, пропитанной  $(CH_3COO)_2 Pb$ .

Вкус и запах ячменя. Чистый ячмень должен иметь запах соломы. Для обнаружения затхлости запаха ячменя, следует небольшую пробу его продержать около часа в банке с притертой пробкой. При открывании банки затхлость чувствуется даже в том случае, когда испорченный ячмень был подвергнут очистке, перемешан с хорошим зерном и предварительно обработан гашеной известью.

Вкус ячменя должен быть мягким, чисто мучнистым, сладковатым — похожим на ореховый.

Однородность зерен. Так как при замачивании степень зрелости, величина и форма зерен влияют на способность к разбуханию, то для получения однородного солода необходимо обратить особенное внимание на однородность сорта и зерен. Величину зерен определяют ситами с отверстиями различной величины — конструкции Steinecker.

**Форма.** По форме зерна должны быть полны и круглы—такие зерна содержат много крахмала.

**Тонкость шелухи** повышает достоинство ячменя, такой ячмень имеет слегка волнистую поверхность.

**Состояние эндосперма.** Поперенный разрез зерна дает возможность определить состояние эндосперма. Для этой цели сконструированы специальные аппараты—„фаринатомы“ Pohl-Heinsdorf'a, при помощи которых разрезают сразу 50—100 зерен и замечают поверхность мучнистую, стекловидную или полустекловидную. Проба формалином: В колбочку помещают ячмень и кипятят с 40%-ным формалином 30 минут на водяной бане. Затем смывают 3—4 раза холодной водой и определяют эндосперм при помощи фаринатома. Для более легкого определения состояния эндосперма, часто пользуются оптическим аппаратом—диафаноскопом. Самый лучший ячмень—это белый мучнистый; стекловидный ячмень, содержащий много азота, дает хороший солод для винокурения, но требует некоторой осторожности при замачивании.

**Способность к проращиванию.** Ячменные зерна, предназначенные для этого определения, должны быть предварительно обработаны известковой водой. Потом замачивают их в продолжении 3 часов. После 12-ти часового проростания в специальном аппарате Schönfeld'a или в завернутой, промоченной фильтровальной бумаге, зерна замачиваются снова на 3 часа. По прошествии 48 часов, считая с начала опыта, определяют степень всхожести. Проросшие зерна удаляют, оставшиеся исследуют через 96 часов. Непроросшая часть по истечении 96 часов считается неспособной к проростанию.

**Определение веса 1000 зерен.** Взвешивают 300 гр. ячменя и определяют число зерен при помощи специального прибора или простым подсчетом. Далее вычисляют вес 1000 зерен и относят его к сухому веществу.

**Определение веса гектолитра.** При определении веса гектолитра пользуются голландским аппаратом или с приблизительной точностью хлебными весами Brauer'a. Последний аппарат состоит из весов, на одном плече которых подвешена чашка с постоянным грузом в 150 гр., на другом-же висит сосуд с коническим дном и отверстием, прикрываемым пробкой. Взвесив 150 гр. очищенного ячменя, переносят сосуд с коническим дном на стеклянную трубку, снабженную делениями, и быстро вынимают пробку. Зерна падают в трубку и плотно укладываются; при этом надо избегать сотрясения. Занимаемый объем отсчитывается по верхнему слою ячменя.

**Определение влаги.** 6—8 гр. размолотого ячменя отвешивают в небольшой стеклянке и сушат 5 часов в сушильном шкафу

при 104—106° С. По высушивании содержимое переносится в эксикатор и после охлаждения определяется потеря в весе.

Определение влаги по способу Hoffmann'a основано на принципе выделения воды из исследуемых зерен при перегонке и на измерении количества перегнанной воды. Аппарат состоит из медного перегонного куба, снабженного термометром и пароотводной трубкой. Последняя загнута вниз, проходит через холодильник и входит в градуированную трубку, в которой собирается конденсационная вода. Для определения влаги по этому способу отвешивают 100 гр. вещества (неразмельч.) и помещают в перегонный куб. Добавляют 100 кс. машинного масла, снабжают куб холодильником и измерительной трубкой. В течение 10 минут нагреванием достигают температуры—190°, которую поддерживают еще 5 минут, затем прекращают нагревание и спустя 8 минут делают отсчет по измерительной трубке. К найденному количеству следует прибавить 0,2 кс. в смысле поправки, ибо известная часть воды остается в масле, пристаёт к стенкам и не поддается отсчету.

Определение азота по Kjeldahl'ю. Взвешивают 2—3 гр. мелкоизмельченной ячменной муки и переносят ее в колбу Kjeldahl'я тугоплавкого стекла. Добавляют 25 кс. конц.  $H_2SO_4$ , 2 капли металлической ртути и 5—10 гр.  $K_2SO_4$ . Колбу ставят на сетку в наклонном положении и нагревают сначала медленно, а затем сильнее. Нагревание продолжают до обесцвечения содержимого колбочки, что может продлиться иногда до 4—5 часов. Далее дают колбе остыть, добавляют дистил. воды и несколько кусочков Zn. Все содержимое переносят затем в литровую колбу, снабженную резиновой пробкой с шарообразной насадкой, соединенной с холодильником. Далее добавляют осторожно в эту-же колбу 100—120 кс. раствора NaOH, уд. в. = 1,34 и около 50 кс. 5%-ного раствора  $Na_2S$ . Вытесняемый едким натром аммиак перегоняется вместе с водяными парами и связывается в приемнике с  $n/10 H_2SO_4$  (50 кс.). Трубка холодильника должна быть погружена в жидкость с  $H_2SO_4$ . После 30-ти минутной перегонки трубку вынимают из жидкости, продолжают перегонку еще около 10 минут и споласкивают трубку холодной дистил. водой. Избыток кислоты приемной колбы титруется  $n/10 KOH$  в присутствии фенолфталеина. На основании связанного аммиаком количества  $H_2SO_4$  вычисляется количество азота.

Определение золы. 5—10 гр. размельченного ячменя обугливают слабым нагреванием. Затем осторожно растирают обугленную массу и выщелачивают несколько раз горячей водой. Фильтрат собирают в стакане, а промытый водой фильтр с осадком переносится в чашку и прокаливается. Далее добавляют фильтрат небольшими порциями и выпаривают сначала на водяной бане, а

затем прокаливают. Полученная таким образом зола имеет белый цвет.

**Определение фосфорной кислоты.** Фосфорную кислоту определяют из золы при растворении последней в азотной кислоте, осаждении молибденовокислым аммонием, растворением осадка в аммиаке и окончательным осаждением магниальной смесью. Осадок прокаливают и определяют в виде  $Mg_2P_2O_7$  (см. спец. ук.).

### Исследование солода.

**Запах.** Солод должен иметь чистый и свежий запах с приятным ароматическим оттенком, зависящим от типа пива, для которого он предназначен. Затхлый запах плесени узнается легче всего, если слегка подуть на солод.

**Вкус солода** более резко обнаруживает свойства его чем запах. Он должен быть чистым, ароматическим и не кисловатым. Испорченный солод всегда горького вкуса.

**Однородность** и величина зерен играет большую роль при дроблении солода, так как различная величина раздробленного солода уменьшает выход экстракта.

**Состояние эндосперма** исследуется по методам, указанным при исследовании ячменя. Особенное внимание следует обращать на зародышный конец зерна.

Стекловидность вызывается:

1. превращением сахара и крахмала.
2. „ „ белковых веществ.

**Определение рыхлости солода.** Относительно рыхлости зерна можно судить по выходу муки из солода при строго установленной степени его раздробленности. Это исследование производится по способу Prior'a: 100 гр. солода измельчают на мельнице Seck'a, установленной на метку 25. Просеиванием в течение 5 минут на сите Vogel'a производят сортировку размолотого солода. Солод хорошего качества дает мелкой муки по крайней мере 40%, а твердо-стекловидный до 30% и меньше.

**Определение влаги.** Содержание влаги определяется по способам, указанным при исследовании ячменя.

**Определение экстракта.** Следует различать определение экстракта в мелкой муке и грубой муке, так как степень размельчения играет важную роль при получении экстракта. Выход экстракта из тонкой муки дает истинное, а из грубой муки—практическое содержание экстракта. Отвесив в специальном металлическом стакане для затирания 50 гр. муки, добавляют 200 кс. воды, предварительно нагретой до 47°. Приготовленный таким образом

затор приобретает температуру = 45°. Поместив сосуд в водяную баню, держат затор 30 минут при этой температуре постоянно помешивая его термометром. По прошествии этого времени подогревание усиливают так, чтоб через каждые 5 минут температура повышалась на 5°. Когда температура достигнет 70°, затор держат при этой температуре 15 минут и исследуют результат обсахаривания при помощи иода, вынимая капельку жидкости термометром и соединяя ее с J на фарфоровой пластинке. Операцию эту повторяют через каждые 5 минут до исчезновения реакции с иодом, т.-е. до полного обсахаривания. Несмотря на наступившее уже обсахаривание, затираание продолжают еще 60 минут при 70°. Затем добавляют около 20 кс. воды, так чтобы содержимое стакана было равно 50 гр. взвеш. солода + 400 гр. воды = 450 гр. Охлажденную до 17,5° смесь фильтруют через складчатый фильтр и определяют удельный вес прозрачного фильтрата пикнометром или сахарометром. Результат относят к сухому веществу.

**Определение диастатической силы солода.** Диастатическая сила солода зависит от количества активного диастаза, находящегося в нем; она измеряется количеством образовавшегося из крахмала сахара при определенных условиях и в известный промежуток времени. Для определения диастатической силы отвешивают 25 гр. тонко размельченного солода, выщелачивают в продолжении 6 часов с 500 кс. холодной воды. Прозрачный фильтрат наливают последовательно в пробирки аппарата Reischauer'a. Нужно брать следующие количества:

0,10; 0,12; 0,14; 0,16; 0,18; 0,2 кс. при светлом солоде  
и 0,22; 0,25; 0,28; 0,33; 0,40; 0,5 „ „ темном „

Далее добавляют в каждую пробирку по 10 кс. крахмального раствора (2 гр. крахм. на 100 кс. воды), перемешивают, прикрывая пробирку резиновой пробкой, переносят аппарат в водяную баню 17,5° и дают воздействовать диастазу в продолжении 1 часа. По прошествии этого времени добавляют в каждую пробирку по 5 кс. раствора Fehling'a, взбалтывают снова и ставят штатив с пробирками на 10 минут в кипящую воду. По окраске не трудно отыскать пробирку, в которой восстановлен весь раствор (5 кс.) Fehling'a. Чтобы иметь выражение для диастатической силы солода, Lintner обозначает диастатическую силу солода, экстракт которого, при данных условиях, в количестве 0,1 кс. вполне восстанавливает 5 кс. раствора Fehling'a, числом 100. Диастатическую силу относят к сухому веществу солода.

**Определение кислотности солода.** 100 гр. размельченного солода затирают в 400 кс. 20% -ного спирта и дают простоять ему 6 часов, взбалтывая смесь время от времени. 100 кс. филь-

трата титруют  $n/10$  NaOH. Индикатором служит лакмус. бумажка. 1 кс.  $n/10$  NaOH соответствует 0,009 гр. молочной кислоты.

**Определение золы и азота** производится по способам, указанным при исследовании ячменя.

**Биологическое исследование солода.** Все без исключения сорта солода служат носителями зародышей плесневых грибков, *Sarcina*, молочно-, маслянокислых и гнилостных бактерий. Хороший здоровый солод должен давать затор, в котором, в продолжении определенного времени при известных условиях, не могут развиваться те или другие виды зародышей.

Для означенного биологического исследования отбирают в колбочку 100 кс. дистил. воды, закрывают ее ватой и нагревают на голом огне до кипения. Продолжают кипятить 10 минут, при этом достигается стерелизация воды и ватной пробки. Затем погружают колбочку на 5 минут в холодную воду. К охлажденной таким образом воде добавляют чайную ложку размельченного солода и снова закрывают колбочку ватой. Далее помещают колбочку в водяную баню, нагретую до  $70^{\circ}$ , и продолжают держать ее при этой температуре 2 часа. По истечении этого времени колбочку с затором охлаждают до  $25^{\circ}$  C. и переносят ее в термостат той-же температуры. При хорошем солоде по истечении 24 часов, в сусле не должно происходить изменений.

**Определение окраски солода.** Сравнивая окраску сусла с водой, подкрашенной нормальным раствором иода (в 1 литре 12,7 гр. J + 40 гр. KI) до равной окраски, определяют окраску солода. Операцию эту выполняют лучше всего в четырехгранных бутылках; в одну отбирают 100 кс. сусла, а в другую 100 кс. воды. Далее добавляют в бутылку с водой такое количество иода, чтобы окраски сусла и воды были тождественны. Количество израсходованного иодного раствора в кс. относят к 100 кс. экстракта.

**Определение выхода экстракта на заводе.** Выход экстракта в варочном отделении определяется измерением количества сусла и его плотности при  $14^{\circ}$  R. От полученного количества горячего сусла отсчитывают  $4\%$  за счет сжатия при охлаждении до  $17,5^{\circ}$  C.

Тогда формула для определения выхода экстракта выразится:

$$\frac{\text{Гектол. сусла} \times 0,96 \times \text{уд. в.} \times \text{град. сахарометра}}{100 \times \text{ккг. солода.}}$$

Далее следует принимать в расчет влияние хмеля на потери, которые составляют 6,7 литр. сусла данной плотности на каждый ккг. хмеля. Потеря в тарелочном отстое = 1 литру сусла на 50 ккг. солода. Таблицы Holzner'a для определения выхода экстракта из солода дают лишь приблизительно верные результаты.

## Исследование сладкого сусла.

### Определение мальтозы по объемному способу.

25—15 или 10 кс. сусла, смотря по плотности последнего, разбавляют водой до 100 кс. В стакан помещают 50 кс. смеси раствора Fehling'a + 50 кс. воды и доводят его до кипения. Эти 50 кс. Fehling'a соответствуют 0,389 гр. мальтозы. Горячий раствор Fehling'a титруют разбавленным суслом и узнают конец реакции при помощи уксуснокислого раствора желтой кровяной соли. По количеству израсходованного сусла на восстановление 50 кс. раствора Fehling'a, а также и по плотности неразбавленного сусла, определяют количество мальтозы в экстракте по таблицам Windisch'a.

### Определение способности сбраживания сусла.

Способность сбраживания сусла имеет очень важное значение при производстве. Для определения этой способности отбирают 200 кс. сладкого сусла, добавляют 20 гр. заводских отпрессованных дрожжей и подвергают его брожению при 25° С. По окончании брожения определяют плотность сусла.

## Исследование пива.

### Определение экстракта.

Для обыкновенного исследования пива служит сахарометр, а для более точного пикнометр. Сахарометр дает гр. экстракта в 100 гр. жидкости. При исследовании в присутствии алкоголя не получается истинное, а видимое содержание экстракта. Для определения видимого содержания экстракта берут 300 гр. пива, взбалтывают для удаления  $\text{CO}_2$  ( $\frac{1}{3}$   $\text{CO}_2$  все же остается в пиве), фильтруют и брикуют при 17,5° С.

Для определения истинного содержания экстракта отвешивают 300 гр. пива и выпаривают на водяной бане, лучше всего при 60—65° С., чтобы избежать выделения белковых веществ. После выпаривания раствора до половины, добавляют при 17,5° С. воды до первоначального веса, т. е. до 300 гр., фильтруют и измеряют плотность пикнометром или весами Moog'a-Westphal'я. Истинное содержание экстракта в пиве определяют по удельному весу при помощи специальных таблиц.

### Определение алкоголя.

Отбирают в маленький перегонный куб 200 гр. пива, из которого удалена  $\text{CO}_2$ , добавляют 50 кс. воды и немного танина

для устранения пены. Подогревают небольшим пламенем, отгоняют 150 кс. в приемную колбу и добавляют воды до 200 гр. Измерением удельного веса при помощи пикнометра по специальным таблицам узнают весовые  $\%$  алкоголя.

Результаты вышеприведенных исследований дают необходимый материал для определения степени сбраживания пива.

Если обозначить через:

$C$  — плотность сладкого сусла  
 $C_m$  — „ „ пива с алкоголем  
 $C_n$  — „ „ без алкоголя,

$$\text{то мнимая степень сбраживания} = \frac{C - C_m}{C} \cdot 100$$

$$\text{истинная степень сбраживания} = \frac{C - C_n}{C} \cdot 100$$

Для определения экстракта, а также содержания алкоголя, можно пользоваться погружаемым рефрактометром и специальными таблицами. Необходимо здесь точное определение удельного веса, чтобы по данным преломления определить содержание экстракта и алкоголя. Большую услугу при этом определении оказывает счетный диск Askermann'a.

### Определение кислотности пива.

Кислотность пива выражается количеством содержания молочной кислоты в 100 гр. пива. Для определения кислотности берут 10 кс. пива, освобожденного от  $\text{CO}_2$  (для окончательного удаления  $\text{CO}_2$  нагревают только до начала кипения), и титруют раствором  $n/10$  NaOH. Индикатором служит лакмус. бумажка. 1 кс.  $n/10$  NaOH соответствует 0,009 гр. молочной кислоты. Общая кислотность пива колеблется от 0,06—0,2 $\%$ .

### Консервирующие вещества в пиве.

#### Определение борной кислоты.

100 кс. нейтрализованного содой или известковым молоком пива выпаривают и обугливают. Зола растворяют в возможно малом количестве конц. HCl, отфильтровывают от угля, нейтрализуют и снова выпаривают до суха. Осадок вторично растворяют в небольшом количестве разведенной HCl, выпаривают до объема в 1 кс. и пробуют куркумовой бумажкой, которая после высушивания и после добавления капли щелочи, в случае присутствия борной кислоты, должна давать синевато-зеленую окраску.

### Определение салициловой кислоты.

100 кс. пива помещают в фракционную колбу, прибавляют 1 кс. фосфорной кислоты и перегоняют. Отдельные порции отгона исследуют раствором  $\text{FeCl}_3$ . Салициловая кислота перегоняется вместе с водяными парами и, в случае ее незначительного содержания, она обнаруживается только в последних порциях отгона.

### Определение сернистой кислоты.

К 300 кс. пива прибавляют 5 кс. фосфорной кислоты и небольшое количество сухой соды. Продукты перегонки, которой подвергается эта смесь, собираются в приемнике с раствором иода. Присутствующая сернистая кислота окисляется при этом в серную. По окончании перегонки добавляют  $\text{NaOH}$  до обезцвечивания, подкисляют  $\text{HCl}$  и действуют раствором  $\text{BaCl}_2$ .

### Определение бензойной кислоты.

100 кс. пива, к которым прибавлено небольшое количество баритовой воды с целью связать бензойную кислоту, могущую уйти вместе с водяными парами, выпаривают на водяной бане до сиропообразного состояния. Далее прибавляют немного песку и выпаривают до суха. Растертую в порошок массу смачивают разведенной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и обрабатывают 3—4 раза 50%-ным алкоголем. Алкогольные вытяжки сливаются вместе, нейтрализуются баритовой водой и выпариваются до незначительного объема, который снова подкисляется разведенной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и извлекается эфиром. После испарения эфира остается почти чистая бензойная кислота, которую растворяют в небольшом количестве теплой воды. К водному раствору прибавляют несколько капель раствора уксуснокислого натра, а затем  $\text{FeCl}_3$ . По красному осадку—бензойнокислого железа—обнаруживают присутствие бензойной кислоты.

### Определение сахарина.

250 кс. пива подкисляют 2 кс. конц.  $\text{HCl}$ , 25 кс. этого подкисленного пива отбирают в делительную воронку, прибавляют 100 кс. смеси равных частей эфира с лигроином, сильно взбалтывают, дают жидкостям отделиться и открыв кран воронки удаляют нижний слой. К оставшейся в делительной воронке смеси эфира и лигроина снова прибавляют 25 кс. подкисленного пива и повторяют еще раз ту-же операцию. С оставшейся частью поступают таким же образом. По окончании чистый слой смеси лигроина и эфира выпаривают в фарфоровой чашке. Оставшийся

осадок растворяется в небольшом количестве воды, причем смолистое вещество из хмеля остается в осадке. Жидкость фильтруется и пробуется на вкус.

### Определение глицерина.

К 50 кс. пива добавляют около 3 гр. СаО, и после выпаривания на водяной бане до сиропообразного состояния еще около 10 гр. грубо измельченного мрамора. Высушенную досуха смесь растирают в ступке и завернув в фильтровальную гильзу переносят в экстракционный аппарат „Soxhlet'a“. Экстракцию производят высокопроцентным алкоголем в продолжении 6—8 часов, по окончании которой к экстракционной жидкости прибавляют равное по объему количество эфира. Жидкость отфильтровывается в предварительно взвешенную склянку, фильтр промывается смесью-же алкоголя с эфиром. После удаления смеси эфира со спиртом выпариванием на водяной бане, колбочку переносят в сушильный шкаф, где извлеченный глицерин сушат при 100—105° до постоянного веса.

В пиве с высоким содержанием экстракта, целесообразно определить золу в экстрагированном глицерине, а также в случае присутствия в нем некоторого количества сахара, необходимо определить последнее и принять это количество во внимание при вычислении выхода глицерина.

Литер.: Л и н т н е р. Пивоварение, пер. Гошкевича. 1909. L e y s e r, E. Die Malz und Bierbereitung. 1900. M i c h e l, C. Lehrbuch der Bierbrauerei. 1901. Г о ш к е в и ч, Н. Контроль пивоваренного производства. 1909. W i n d i s c h, W. Das chemische Laboratorium des Brauers. S c h ö n f e l d, die Herstellung obergäriger Biere.

---

### Винокурение.

Винокурение имеет целью вызвать в какой-либо жидкости, содержащей сахар, спиртовое брожение и полученный спирт отделить. Спиртовое брожение связано преимущественно с жизнедеятельностью дрожжевых грибков—сахаромицет.

Исходным материалом для получения спирта являются материалы, содержащие алкоголь (виноградные выжимки и винные дрожжи и др.), сахаристые вещества (свекловичный сок, свекловичная патока, сорго и др.), а также различные продукты, содержащие крахмал (картофель, зерновой хлеб и т. п.). Так как крахмал непосредственно не сбраживается, то его сперва необходимо осахарить, т. е. превратить в вещества, способные бродить. Наиболее важное значение для производства спирта и спиртовых на-

питков имеют продукты (картофель, различные хлебные зерна, кукуруза и некоторые крахмалистые корни), крахмал которых при помощи соответствующих энзим осахаривается, а образовавшийся сахар действием дрожжевых грибков переводится в спирт.

Картофель содержит крахмала 16—24%, а в среднем 18%; хлебные зерна—45—75%, а в среднем 60% крахмала.

По Кёнигу картофель в среднем из 239 анализов содержит:

	Воды	Азотистых веществ	Жиры	Безазот. экстр. вещ.	Древесины	Золы	На сухое вещество		
							Азота	Азот. вещ.	Безазот. экстр. в.
Минимум	68,03	0,69	0,04	19,45	0,28	0,53	0,53	4,41	77,75
Максимум	84,90	3,67	0,96	22,57	1,57	1,87	2,34	14,64	90,20
В среднем	74,93	1,99	0,15	20,86	0,98	1,09	1,27	7,94	83,16

— Большая часть безазотистых экстрактивных веществ (95—99%) состоит из крахмала с небольшим количеством (0,5—4,5%) тростникового сахара и из декстриноподобных веществ.

Основными процессами винокурения являются: 1) осахаривание крахмала диастазом, 2) сбраживание затора и 3) отделение, из полученной после сбраживания бражки, спирта перегонкой.

Осахаривание крахмала производится помощью энзимы солода—диастаза. Солод может быть приготовлен из любого зернового хлеба, но на практике его готовят почти исключительно из ячменя и ржи.

В пивоварении исходным материалом является солод, содержащий одновременно крахмал и необходимый для его осахаривания диастаз. В винокурении же исходным материалом является не солод, а различные продукты, богатые крахмалом; солод же здесь является только продуктом, содержащим необходимый для процесса диастаз. В винокурении употребляется почти исключительно т. наз. „зеленый солод“. Лучший материал для приготовления винокуренного солода—мелкозернистый легкий ячмень, скоро размачивающийся и дающий солод с большим содержанием диастаза. Проращивать солод для винокурения следует возможно медленно, при низкой температуре. Рекомендуют солод проращивать 20 дней при 15°C слоем 6 см. 1).

Чтобы достигнуть возможно полного превращения крахмала действием солода в мальтозу и декстрин, крахмал сначала разваривают паром высокого давления (до 3—3½ атмосфер) в гермети-

1) На 100 гр. картофеля берут 3—5 фунтов солода, а на 100 ф. маиса 8—9 ф. солода.



охлаждают до 18—20° и переводят в бродильные (квасильные) чаны, куда и задают приготовленные дрожжи.

Пивные дрожжи для процесса брожения в этом случае мало пригодны, так как высокая температура и крепкие растворы спирта прекращают их деятельность; кроме того, картофель беден азотом и дрожжи не находят для себя достаточного количества питательных веществ. В винокурении применяются так наз. искусственные дрожжи, представляющие отдельно приготовленный забродивший затор, как при приготовлении которого, так и при брожении соблюдаются условия благоприятные для развития большого количества сильных дрожжевых клеток. Необходимо обратить внимание, чтобы при приготовлении этого затора в нем было много питательных веществ и чтобы при сбраживании его образовалось много спирта, который при прибавлении дрожжевого затора к главному, как антисептическое средство, способствует чистоте брожения. Для этой цели в настоящее время стали применять т. наз. „отъемные заторы“, т. е. берут часть главного затора и к нему для увеличения концентрации затора добавляют солода, крепость которого от 20--24° Баллинга.

При введении в осахаренный затор дрожжей процесс брожения сначала протекает медленно, так как дрожжи, после прибавки к сладкому затору, сначала размножаются, а затем постепенно усиливается и сопровождается обильным образованием пены и значительным повышением температуры (во время брожения затор охлаждают, чтобы температура его не поднималась выше 30°). После главного брожения (продолжительность 12 часов), когда превращается вся мальтоза в спирт, температура падает и наступает более спокойный период дображивания; идет постепенное осахаривание декстринов и брожение их. Весь процесс брожения протекает в 3 суток.

Когда брожение закончено, то затор, т. наз. „зрелая бражка“, кроме воды и спирта (10—12% по объему), содержит еще различные летучие и нелетучие примеси. Летучие примеси: угольный ангидрид, ацетальдегид, пропиловые, бутиловые и амиловые спирты, глицерин, фурфурол, уксусная кислота; из нелетучих примесей в ней растворены неперебродившие углеводы, жировые и азотистые вещества солода, дрожжей и картофеля, соли и нелетучие органические кислоты. Для выделения спирта бражку подвергают перегонке и тогда в остатке получают барду, а в перегоне водяную жидкость, заключающую в себе смесь жидкостей с весьма различными точками кипения.

Перегонка спирта основана на разнице температур кипения спирта и воды. Крепость перегона больше крепости перегоняемой жидкости, а потому при помощи повторной перегонки, отбирая

только первые фракции, можно получить более крепкий спирт. Процесс обогащения отгона спиртом и увеличение крепости спирта при помощи повторной перегонки называется ректификацией.

В технике стараются вести перегонку так, чтобы в одной операции получить сразу крепкий спирт, для чего в настоящее время применяются преимущественно непрерывные колонные перегонные аппараты. Такой аппарат состоит из „бражной колонны“, „ректификационной колонны“, „дефлегматора“ (иначе „конденсатора“ или „анализатора“) и холодильника.

Наибольшая крепость спирта, получаемого перегонкой, 96—97<sup>o</sup>/<sub>o</sub>. Остаток от перегонки бражки заключает в себе азотистые вещества, углеводы, жиры и минеральные соли и является ценным кормом для скота.

В большинстве перегонных аппаратов из бражки получают „сырой спирт“, который очищают от сивушных масел и др. побочных летучих продуктов брожения; от этих примесей сырой спирт очищается перегонкою в особых ректификационных аппаратах, для чего его разбавляют водой („рассыропливают“), фильтруют через свежий древесный уголь и подвергают ректификации.

Для получения чистого абсолютного (100<sup>o</sup>/<sub>o</sub>) спирта (т. кип. 78,3<sup>o</sup>C при норм. давл. в 760 мм.) его настаивают с водоотнимающими веществами (негаш. известь, мет. натрий, хлористый кальций, безводн. поташ, медн. купорос) и опять перегоняют.

## **Аналитические приемы контроля винокуренного производства.**

### **Исследование исходных материалов.**

#### **Определение крахмала в картофеле.**

При рациональном ведении винокурения весьма важно определение в картофеле содержания крахмала.

Для определения содержания крахмала пользуются картофельными весами Reimann'a. На коротком плече коромысла подвешены две проволочные корзинки друг под другом, нижняя из них погружена в сосуд с водой. В верхней корзине отвешивают точно 5050 гр. отмытого водой картофеля и затем взвешивают вторично под водой при 14<sup>o</sup> R. По найденному весу картофеля под водой находят по таблицам соответствующее содержание крахмала. Точность результатов исследования: + 1<sup>o</sup>/<sub>o</sub> и — 1<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

## Определение крахмала в хлебных злаках.

**Обыкновенный способ.** Отвешивают 50 гр. очень тонко размельченной муки, добавляют 300 гр. воды и оклейстеризовывают, охлаждают до 65° и обсахаривают 100 кс. солодовенной вытяжки. Солодовенную вытяжку готовят выщелачиванием на холоду 100 гр. размельченного солода с 1000 кс. воды по крайней мере в продолжении 2 часов. После полного обсахаривания (реакция на иод) бражка переливается в колбочку емкостью 500 кс., которая доливаеся водой до метки, затем фильтруют и брикуют. От обнаруженного содержания экстракта следует отсчитать то количество его, которое было введено 100 кс. солодовенной вытяжки. Экстракт выражает содержание мальтозы. 10 мальтозы = 9 крахмала.

**Точный способ.** 3 гр. отвешенной (точно) тонко размельченной муки помещают в металлический заторный сосуд, добавляют 100 кс. воды и оклейстеризовывают на водяной бане. После охлаждения до 65° С. доливают 10 кс. солодовенной вытяжки и обсахаривают в продолжении 2 часов. Затем повышают температуру до 100° и оставляют при этой температуре на 30 минут. К охлажденному до 65° раствору снова добавляют 10 кс. солодовенной вытяжки и обсахаривают в продолжении 30 минут. После окончательного обсахаривания (реакция на J) кипятят, переливают в колбочку емкостью 250 кс., охлаждают и доливают при 14° R. до метки. 200 кс. фильтрата переносят в колбочку емкостью 500 кс., добавляют 15 кс. соляной кислоты (1,125), кипятят 2 часа с обратным холодильником. Сахаристое вещество при этом превращается в декстрозу. По истечении 2 часов раствор нейтрализуют  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , доливают колбочку до метки и определяют восстанавливающую способность при помощи раствора Fehling'a по объемному или весовому способу. Для исследования берут 50 кс. Fehling'a и столько раствора, чтобы содержание в нем 0,1 гр. сахара было максимальным.

### Весовое определение.

Придерживаясь упомянутых концентраций берут в стаканчик 10 кс. раствора Fehling'a, добавляют 10 кс. воды и доводят до кипения. Не прекращая нагревания прибавляют по капле из пипетки исследуемый сахарный раствор. После добавления кипятят еще 2 минуты и по истечении их добавляют 50 кс. холодной воды и фильтруют через специальный азбестовый фильтр. Осадок промывают горячей водой, алкоголем и наконец эфиром. После удаления паров эфира в сушильном шкафе, осадок закиси меди восстанавливают нагреванием в струе водорода. После восстановления удаляют пламя, дают остыть в струе водорода и для окончатель-

ного охлаждения переносят в эксикатор. По количеству найденной меди определяют по таблицам Wein'a количество декстрозы. При определении мальтозы весовым способом, кипячение с раствором Fehling'a следует продолжать 4 минуты, т. к. мальтоза восстанавливает труднее декстрозы. При этом способе исследований, понятно, необходимо принять в расчет количество сахара, введенного солодовенной вытяжкой.

Часто вместо водяной солодовенной вытяжки применяют глицериновую, которую готовят следующим образом: 500 гр. сухой солодов. муки + 350 кс. воды + 700 кс. глицерина. Выщелачивание производится в продолжении 8 суток. Такая вытяжка сохраняется долгое время без изменения.

### Определение содержания крахмала в ячмене при помощи поляризации.

По способу Schubert'a отвешивают 20 гр. размельченного ячменя, переносят в колбу с меткой в 200 кс. и добавляют 100 кс. инвертирующего раствора (1% HCl + 10% NaCl). Колбочку помещают в нагретую до кипения водяную баню и продолжают кипятить 5 часов. По окончании обсахаривания раствор охлаждают доливают дистиллированной водой до метки и поляризуют в трубке длиной 200 мм. Необходимо по прошествии некоторого времени повторить поляризацию, т. к. при разбавлении раствора декстрозы вращ. способность ее переходит в соответствующую разбавлению низшую только постепенно. Градус деления по шкале Ventzke = = 0, 2941 гр. крахмала.

### Исследование зеленого солода.

#### Определение диастатической силы.

При определении диастатической силы солода по способу Эфрона, помещают в колбе Эрленмейера 50 кс. 2%-ного раствора крахмала, 107,5 кс. воды и 2,5 кс. 6%-ной солодовенной вытяжки. Обсахаривание производят при 48° R. в продолжении 1 часа и по окончании жидкость доводят до кипения. Далее отбирают в 6 пробирках аппарата Reischauer'a по 2 кс. раствора Fehling'a и добавляют 5 кс. приготовленного раствора сахара, последовательно прибавляя по 1 кс., так что в I-ую пробирку дают 5 кс., во II-ую — 6 кс., в III-ью — 7 кс. и т. д. Аппарат с пробирками ставят в нагретую до кипения водяную баню и наблюдают, какое количество сахарного раствора потребуется на восстановление 2 кс. раствора Fehling'a. При хорошем солоде полное восстановление меди достигается добавлением 5 кс. раствора сахара, приготовленного вышеуказанным способом.

### Определение инвертного сахара в солоде.

20 гр. размельченного солода кипятят  $\frac{1}{2}$  часа с 90<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ным алкоголем для полного разрушения диастаза. Далее алкоголь выпаривают и после высушивания при 100<sup>0</sup> С. содержимое переносят в измерительную колбу емкостью 250 кс. Добавив 150 кс. воды, взбалтывают около 30 минут; белки осаждают свежеприготовленным гидратом глинозема, доливают водой до метки и фильтруют. Инвертный сахар, перешедший в фильтрат, определяют раствором Fehling'a по изложенным раньше объемному или весовому способам.

### Исследование сладкого сусла.

#### Определение неразложенного крахмала.

Ход обсахаривания контролируется иодным раствором в отобранной прозрачной и охлажденной пробе. Для определения неразложенного еще сахара тщательно промывают сухое вещество бражки сначала водой, затем спиртом и эфиром. Осадок, освобожденный от сахара, высушивают, растирают в порошок и в 5 гр. его определяют крахмал по диастатическому способу.

#### Определение содержания экстракта.

Брикуют фильтрат до добавления дрожжей и измеряют объем после добавления (в заторном или бродильном чане). Далее определяют коэффициент доброкачественности, который равен процентному содержанию сброживаемого вещества в экстракте.

Доброкачественность наилучшего картофеля	90 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„                  хорошего                  „	85 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„                  среднего                  „	82 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„                  кукурузы	90 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„                  зерна	85 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

От количества затора отсчитывают объем нерастворимого сухого вещества, а именно:

при хорош. картофеле и маисе	2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ средн.                  „                  „                  „	3 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ хлебн. злак. и плохом картоф.	5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Для предварительного определения выхода спирта по этим данным пользуются специальными таблицами.

### Определение кислотности затора.

20 кс. отфильтрованной бражки титруют  $n/_{10}$  NaOH, индикатором служит лакмус. бумажка. 1 кс.  $n/_{10}$  щелочи = 0,009 гр. молочной кислоты. В практике работают нормальным NaOH.

### Определение мальтозы и декстрина в сладкой бражке.

Сначала определяют содержание мальтозы в фильтрованной бражке, при помощи раствора Fehling'a, затем бражку инвертируют и снова определяют содержание сахара. Сусло разбавляют так, чтоб в 50 кс. раствора содержание сахара не превышало 0,1 гр. или так, чтобы 3 кс. раствора сахара восстановили 5 кс. Fehling'a. В среднем берут 15 кс. сусла и разбавляют водой до 500 кс. Дальнейший ход определения производится по уже известному способу.

### Определение диастаза в заторе.

Берут 2 кс. раствора гваяка, добавляют небольшое количество перекиси водорода и несколько капель прозрачного фильтрованного затора сладкого или зрелого. Если в заторе достаточно диастаза, то по добавлении 5—10 капель затора появляется синяя окраска. В случае незначительного содержания диастаза, окрашивание появляется только после 20—25 капель.

### Определение алкоголя в зрелой баржке.

Отбирают 200 кс. зрелой бражки, разбавляют 200 кс. воды и определяют в 200 кс. разведенной жидкости содержание алкоголя при помощи перегонки в специальном аппарате. В отогнанном алкогольном растворе определяют количество спирта при помощи спиртомера или пикнометра при  $12\frac{1}{9}^{\circ}$  R.

### Определение мальтозы и декстрина в зрелой бражке.

Для определения мальтозы выпаривают из 100 кс. фильтрованной зрелой бражки алкоголь, осаждают белки свинцовым уксусом и доливают водой до 200 кс. и фильтруют. В 6 пробирках аппарата Reischauer'a помещают по 5 кс. фильтрата и добавляют раствора Fehling'a в I—1,5 кс.; во II—2 кс. в III—2,5 кс. и так далее. Аппарат переносят в нагретую до кипения водяную баню и определяют, какое количество раствора Fehling'a восстановит весь сахар, содержащийся в 5 кс. раствора.

Для определения декстрина из 100 кс. бражки выпариванием удаляют алкоголь, доливают водой до 200 кс., инвертируют 15 кс.

HCl, далее нейтрализуют, осаждают белки, содержимое разбавляют водой до 50 кс., и с фильтратом поступают таким-же образом, как только что указано при определении мальтозы. I результат исследования дает содержание мальтозы, II — мальтозы + декстрина. Принято, что 50 кс. Fehling'a восстанавливают 0,25 гр. декстрозы.

### Определение алкоголя в барде.

Берут 500 кс. барды и определяют в 100 кс. отгона ее содержание алкоголя при помощи спиртомера.  $\frac{1}{5}$  часть найденного количества соответствует процентному содержанию алкоголя в барде, которое не должно превышать 0,1%.

### Определение веществ в зрелой бражке способных еще к всбраживанию.

Из 300 кс. зрелой бражки удаляют спирт, доливают водой до 300 кс. и подкисляют до 0,3° кислотности. Дальнейший ход исследования производится в трех отдельных пробах.

I. К 100 кс. обработанной бражки добавляют 2 гр. дрожжей и подвергают брожению. Через 24 часа определяют содержание спирта.

II. К 100 кс. обработанной бражки прибавляют 10 кс. солодовой вытяжки и 2 гр. дрожжей. После 24 часового брожения определяют количество спирта.

III. К 100 кс. солодовой вытяжки добавляют 2 гр. дрожжей, сбраживают 24 часа и определяют спирт.

По полученным только что результатам определяется количество вещества, способного еще к всбраживанию.

### Исследование ректифицированного спирта.

#### Проба с $H_2SO_4$ .

В совершенно чистую от пыли и загрязнений пробирку помещают 10 кс. спирта и медленно добавляют 10 кс. концентрированной  $H_2SO_4$ . Охлажденная проба должна быть совершенно светла и даже при продолжительном стоянии не должно появляться окрашивание. Рекомендуются пользоваться параллельно пробой химически чистым спиртом.

### Определение сивушного масла по Röse.

Известно, что хлороформ поглощает тем более спирта, чем выше в нем содержание сивушных масел. В особый аппарат помещают 20 кс. хлороформа при 15°, добавляют 100 кс. 30%-ного

спирта и 1 кс.  $H_2SO_4$  (уд. в. = 1,286). Взбалтывают 150 раз, охлаждают до  $15^\circ$ , перемешивают еще только 1 раз медленно и отсчитывают объем хлороформа. При помощи специальных таблиц определяют содержание сивушного масла.

### Определение алдегидов.

К 10 кс. 95 $^{\circ}$ / $_0$  спирта добавляют 1 кс. свежее приготовленного 10 $^{\circ}$ / $_0$ -ного солянокислого фенильдиамин. В пробирке с притертой пробкой размешивают и дают отстояться. Если по прошествии 3—5 минут не появится желтой или красной окраски, то алдегидов нет.

### Определение фурфурола.

В пробирку с притертой пробкой отбирают 10 кс. 95 $^{\circ}$ / $_0$ -ного спирта, добавляют 10 капель свежее перегнанного анилина и 3 капли концентрированной соляной кислоты. Если после взбалтывания и 20 минутного отстаивания не появится красного окрашивания, то фурфурола нет. Реакция очень чувствительна, 0,001 $^{\circ}$ / $_0$  может быть обнаружено.

---

Литература: Меркер, Руководство к винокурению, 1904 — 07; Руководство к винокурению, 1904 г. (изд. „Вестника Винокурения“); „Вестник Винокурения“; Märcker-Delbrück, Handbuch der Spiritusfabrikation, 1908 г.; Delbrück u. Foth, Anleitung zum Brennereibetrieb, 1909; Hausbrand, Die Wirkungsweise der Rektifizier-und Destillier-Apparate, 1903 г.; Lafar, Handbuch der Technischen Mykologie, т. V, 1905 г.; Donath u. Gröger, Kurzgefasstes Lehrbuch der Spiritusfabrikation, 1908 г.; Квятковский, практическое руководство по ректификации спирта, 1908 г.; энциклоп. Русск. Сел. Хоз. Изд. Девриена. Т. I; Фуке, А. А. Краткое руководство к контролю и учету винокуренного производства и анализу спирта, 1911 г.; Кршижановский. Практическое руководство к анализу спиртов, 1907 г.; Дулов И. Г. Спирт и его приготовление, 1916 г.; Родкевич, Сборник указаний по винокурению, очистке и денатурации спирта, 1908 г.; Трещин, Ковьячное производство, 1910 г.

---