

Пролетарии всех стран, соединитесь!

Р. С. Ф. С. Р.

Научно-Технический Отдел В. С. Н. Х.

В. Серия 7.

Научно-Техническая Библиотека.

ЛЮБАВИН, Н. Н.

ТЕХНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.

Том VII.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

3-ья часть, 1-ый выпуск.

САХАРЫ.

Под редакцией Настюкова, А. М.

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

Москва, 1922.

Органические вещества.

ЧАСТЬ III.

ГЛАВА XXIV.!

Сахары.

Сахары представляют нейтральные вещества, состоящие из углерода, водорода и кислорода, растворимые в воде, сладкого вкуса, нерастворимые в эфире, неспособные перегоняться, разлагающиеся прежде обращения в пары, имеющие функцию многоатомных спиртов и вместе с тем функцию альдегидов, кетонов или эфиров. Сахары способны подвергаться брожению, спиртовому или кислому, под влиянием организованных или неорганизованных ферментов, вырабатываемых организмами. При брожении сахар распадается на вещества, содержащие меньше атомов углерода в молекуле, чем он сам. Сахары образуются в растительных и животных организмах и распространены в обоих царствах живых существ¹⁾.

Сладкий вкус свойствен многим многоатомным спиртам: глицерину, эритриту, манниту, неподходящим к вышеданному определению. Некоторые химики их тоже называют сахаристыми веществами, напр. Бертелло, Манень. Поэтому можно говорить о сахарах в обширном и тесном смысле. Напротив, Шоорл (Schoorl, 1912) называет „сахарами“ (Zucker) лишь те безазотистые многоатомные спирты, у которых рядом с группой СНО или СО, находится группа СН(ОН). Но при таком определении пришлось бы перестать называть сахаром обыкновенный сахар, который мы употребляем с чаем; так как в нем нет свободных групп СО и СНО.

Сахары в тесном смысле, определенные выше, принадлежат по элементарному составу к *гидратам углерода* или *углеводам*, их состав $C_n + nH_2O$. В них кислорода немного больше половины всего веса. К углеводам принадлежат также целюлеза, крахмал, декстрин, камедь.

Изо всех сахаров раньше сделан известен обыкновенный сахар или *сахароза*, полученный из сахарного тростника. Этот сахар был ввезен в Европу во время Александра Македонского; но он был известен гораздо раньше в Китае и Индии. Копп (Gesch. IV, 403; 1847) сообщает, что о тростниковом сахаре упоминается у Диоскорида и

¹⁾ О сахарах Maquenne, Les Sucres et leurs principaux dérivés. Par. 1899; Lippmann, Die Chemie der Zuckerarten, 3 Aufl., 2 тома, Braunschw. 1904; Tollens. Kurzes Lehrbuch der Kohlenhydrate, 3-te Aufl. Leipz. 1914.

Плиний. Диоскорид называет его „сахарон“ и говорит, что он получается в Индии и счастливой Аравии и представляет нечто в роде свернувшегося, затвердевшего меда. Плиний называет это вещество *saccharon*. От греческого названия „сахарон“ произошло и наше слово „сахар“. Поппе (Porre, *Gesch. d. Technol.*, III, 148) пишет, что по сказанию Альберта Агнензиса (Albertus Agnensis) крестоносцы встретили на лугах Сирии в большом количестве сладкий тростник (сахарный тростник), который назывался там *zusra*. От этого слова произошли западно-европейские названия сахара *Zucker*, *sucre*, *sugar*. До Крестовых Походов сахар был очень редким веществом в Европе и употреблялся только в медицине. В XII веке венецианские купцы распространили его в южной Европе. Около того же времени культура сахарного тростника была перенесена из Нубии, Египта и Аравии на Мальту, Кипр, Кандию, и затем в Сицилию и Португалию. Оттуда в XIV и XV веках возделывание сахарного тростника перешло на острова Азорские и Канарские, а с этих островов в XVI веке в Америку. В свекловиче сахар был найден в XVIII веке, а разведение ее началось в XIX столетии. Употребление сахара в Европе сделалось обыкновенным только после открытия Америки и устройство в ней сахарных плантаций.

До XIX века был известен только один вид сахара, называемый теперь *сахарозой*; но известно было нахождение веществ сладкого вкуса в разных продуктах природы. Бартолетти (Bartoletti) упоминает в 1619 г. о получении сладкого вещества из молока; он называл его „манной“ (*manna*), „селитрой молочной сыворотки“ (*nitrum seri lactis*). Глаубер в 1660 г. писал о сахаре в изюме, в выпаренном соке, в соке вишень и груш, в меде. Разные химики того времени уже замечали, что эти сладкие вещества, повидимому, нетождественны с тростниковым сахаром¹⁾. Но совершенно определенно установил существование нескольких видов сахара Пру в 1806 г.²⁾ Он различил тростниковый сахар (сахарозу) от виноградного (декстрозы) и слизевого (левулозы).

По сообщению Коппа химики долго причисляли сахар к „солям“. Лавуазье в 1789 г. впервые определил сахар (тростниковый) как растительную окись, состоящую из углерода, водорода и кислорода и не имеющую кислых свойств³⁾. Он пытался даже определить количественный состав сахара, но получил числа сильно расходящиеся с истинными. Лавуазье считал сахар окисью сложного радикала, состоящего из углерода и водорода; эта окись, по Лавуазье, содержит меньше кислорода, чем растительные кислоты, в которые сахар переходит при окислении, напр. при действии азотной кислоты.

В течении XIX столетия получено было много сахаристых веществ. При этом оказалось, что большинство сахаров, извлекаемых из растений и животных или получаемых разложением их непосредственных составных частей, представляет изомеры 2 составов: $C_6H_{12}O_6$ и $C_{12}H_{22}O_{11}$. Главным представителем изомеров $C_6H_{12}O_6$ является *декстроза* или *глюкоза*, называвшаяся прежде *виноградным сахаром* (*Traubenzucker*), а главным представителем изомеров $C_{12}H_{22}O_{11}$ служит *сахароза*, называвшаяся прежде *тростниковым сахаром* (*Rohrzucker*, *sucre de canne*). Таким образом среди настоящих сахаров имеются 2 главные группы:

¹⁾ Kopp, *Gesch. d. Ch.* IV, 405; 1847.

²⁾ Proust, *Ann. chim. phys.* [I], 57, 131 (1806).

³⁾ Lavoisier, *Traite élémentaire de chimie*, t. I, 125, 142; Paris 1789.

1) $C_6H_{12}O_6$, называемые *гексозами* или *глюкозами*, и 2) $C_{12}H_{22}O_{11}$, называемые *биозами*¹⁾.

К гексозам принадлежат: декстроза или виноградный сахар, левулоза или фруктоза (плодовый сахар), манноза, галактоза (продукт разложения молочного сахара), талоза, гулоза, идоза, сорбоза, и др. Эти сахара восстанавливают закись меди из Фелинговой жидкости; при действии восстановителей (напр. амальгамы натрия и воды) присоединяют 2 пая водорода и переходят в шести-атомные спирты, *гекситы*, к числу которых принадлежит маннит. Очень чувствительны к действию щелочей, от действия которых в водном растворе при обыкновенной температуре подвергаются изомерному превращению, а при нагревании разлагаются с образованием кислот. При нагревании с органическими кислотами и при действии на холоду минеральных дают сложные эфиры; соединяются с основаниями. Сочетаются с фенолгидразином. Большая часть гексоз способна подвергаться спиртовому брожению с дрожжами; сорбоза не бродит с дрожжами, но бактерии вызывают в ней молочное брожение. Между гексозами различают *альдозы* и *кетозы*. В альдозах принимают существование альдегидной группы СНО, а в кетозах—кетонной, СО. К альдозам, представляющим альдегидо-спирты, принадлежит декстроза, к кетозам, представляющим кетонно-спирты, левулоза. Соответственно нахождению альдегидной и кетонной групп, гексозы могут соединяться с синильной кислотой и переходить в нитрилы спирто-кислот.

К биозам принадлежат сахароза, мальтоза, молочный сахар (наз. тоже лактозой), мелибиоза, трегалоза, тураноза, генциобиоза. Они отличаются большим постоянством. Не все восстанавливают Фелингову жидкость, лучше выдерживают действие щелочей, не бродят с дрожжами непосредственно, но после распадаения их на гексозы под действием энзимов, встречающихся в дрожжах. Биозы представляют сочетания 2 молекул гексоз, тождественных или различных, с выделением 1 мол. воды: $2 C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$. Сочетание происходит или на счет спиртовых водяных остатков, или посредством альдегидных групп. При действии кислот даже очень разбавленных или слабых, или при действии специальных энзимов биозы распадаются на 2 мол. гексоз, поглощая воду. Эта реакция биоз называется *инверсией* их. Биозы разлагаются от сильных минеральных кислот, напр. серной кислоты, с переходом в вещества, не принадлежащие к сахарам, легче, чем гексозы. С основаниями биозы соединяются, а с органическими кислотами дают сложные эфиры.

Почти каждая из вышеназванных гексоз может существовать, по крайней мере, в 3 изомерных состояниях: правом, левом и оптически недействительном. Правый изомер в растворе вращает плоскость поляризации вправо, левый вращает влево; а оптически недействительный (рацемический) представляет соединение равных количеств правого и левого. Эти изомеры различно относятся к ферментам: от известного фермента правый изомер может разлагаться, а левый нет, и обратно. Декстроза имеет 2 правых изомера, отличающихся величиною вращательной способности; для некоторых других гексоз тоже известно по 2 изомера с одним знаком вращения. Изомерию гексоз объясняют частью нахож-

¹⁾ Название „глюкоза“ в качестве группового встречается в Berthelot, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, II, 229 (1860). В конце прошлого столетия введены были названия „гексозы“ и „биозы“.

дением у одних группы CO, а у других CHO. Но это различие далеко не объясняет множества изомеров среди их; а потому принимают, что группы HO различно располагаются в пространстве относительно цепи атомов углерода — C—C—C—C—. Этот вопрос, разработанный Эмилем Фишером, подробно рассматривается в учебниках по органической химии¹⁾.

К сахарам в тесном смысле, которые имелись в виду в предыдущем описании, примыкают многие близкие с ними вещества. Бертелло²⁾ обратил внимание на то, что сахаристые вещества могут соединяться друг с другом в непрочные соединения, так называемые молекулярные, подобные соединениям солей с кристаллизационною водою. К числу их относится открытое им соединение 1 мол. левулозы с 5 мол. декстрозы; сюда же принадлежит описанная им раньше, как биоза, мелитоза, оказавшаяся непрочным соединением рафинозы с евкалином.

Существует целый ряд веществ, похожих по химическим свойствам на гексозы и составленных по общей формуле $C_nH_{2n}O_n$. Э. Фишер³⁾ дает им название *триоз, тетроз, пентоз, гексоз, гептоз, октоз и моноз*. Триозы, $C_3H_6O_3$: глицериновый альдегид $CHO.CH(OH).CH_2(OH)$ и диоксиацетон $CH_2(OH).CO.CH_2(OH)$; смесь их называется глицерозой. Тетроза, $C_4H_8O_4$: эритроза, получаемая окислением эритрита. Пентозы, $C_5H_{10}O_5$: арабиноза, ксилоза. Гексозы, $C_6H_{12}O_6$, приведены выше. Гептозы $C_7H_{14}O_7$, октозы $C_8H_{16}O_8$, монозы $C_9H_{18}O_9$. Всем этим сахарам общей формулы $C_nH_{2n}O_n$ дают название *моноз*. Из моноз в природе наиболее обыкновенны гексозы; октозы и монозы пока получены только синтетически в лаборатории. Гептоза, $C_7H_{14}O_7$ (d—маннокетогептоза) выделена Лафоржем (La Forge, 1917) из плодов *Persea gratissima*. К монозам примыкает гликолевый альдегид $CH_2(OH).CHO$, тоже входящий по элементарному составу в общую формулу $C_nH_{2n}O_n$, и все монозы являются полимерами муравьиного альдегида CH_2O .

К биозам примыкают *трисахариды* $C_{18}H_{32}O_{16}$ и *тетрасахариды* $C_{24}H_{42}O_{21}$; представителем первых служит рафиноза, представителем вторых—стахиоза. Трисахариды суть сочетания 3 мол. гексоз, а тетрасахариды—4 молекул. Теоретически возможны подобные сочетания и других моноз.

Сахары, насколько до сих пор известно, все при обыкновенной температуре твердые, бесцветные вещества. Старые показания о существовании сиропообразных сахаров (левулозы, маннозы) оказались ошибочными, происшедшими от того, что некоторые сахара, будучи очень легко растворимыми в воде, образуют пересыщенные растворы, трудно кристаллизующиеся. Большая часть сахаров кристаллична, уд. в. их около 1,5. При нагревании плавятся в сиропообразные жидкости, при чем часто подвергаются изомерному превращению и застывают аморфно. Если температура не поднималась очень высоко за точку плавления, то аморфное вещество может постепенно обратиться в кристаллическое. Сахары большею частью разлагаются между 160 и 200°, теряя воду (Бертелло); по Шульце (1902) мальтоза начинает разлагаться при 110°. При разложении получаются разные продукты, частью кислоты; при более сильном нагревании происходит обугливание и образование многочисленных летучих и газообразных органических

¹⁾ E. Fischer, Ber. 1891 г., 1836, и 1894 г., 3208; Maquenne, Les Sucres, 11, (1899); Lippmann, Chemie d. Zuckerarten, 1675 (1904).

²⁾ Berthel t, Comptes rendus. 103, 533 (1866).

³⁾ E. Fischer, Ber. 1890, 2136.

соединений как при сухой перегонке целюлозы, описанной в VI томе. Настоящие сахара (гексозы и биозы) совершенно нелетучи, они не испаряются даже под уменьшенным давлением (Макенъ).

Все настоящие сахара очень легко растворимы в воде, довольно растворимы в метиловом спирте (из которого многие хорошо кристаллизуются), гораздо менее растворимы в обыкновенном водном спирте; в абсолютном почти нерастворимы (Бертело), нерастворимы в эфире, хлороформе, углеводородах (Макенъ). Сахарам свойствен сладкий вкус, но в различной степени. Этот вкус они разделяют с другими многоатомными спиртами, начиная с глицерина. Большинство настоящих сахаров в водном или спиртовом растворе вращает плоскость поляризации вправо или влево. Наблюдаемый угол вращения (α), деленный на весовое содержание сахара в 1 гр. раствора (e), удельный вес раствора (d) и длину слоя жидкости, чрез который проходит поляризованный луч (l), в дециметрах, называется *вращательною способностью* сахара и обозначается чрез $[\alpha]$:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{e \cdot d \cdot l} \quad 4).$$

Если наблюдение производится в монохроматическом, желтом свете, получаемом от натрового пламени, то вращ. способн. обозначается чрез $[\alpha]_D$. У величины вращения в правую сторону ставится $+$, при вращении налево $-$. Один и тот же сахар может быть правым, левым и рацемическим. Хорошо развитые кристаллы правого и левого изомера имеют гемиздрические площадки, расположенные по отношению к некоторой общей плоскости у обоих кристаллов, с правой стороны у одного и с левой стороны у другого изомера. Переводить противоположные оптические изомеры друг в друга непосредственно не удастся. Многие сахара тотчас по растворении имеют одну вращательную способность, а после некоторого стояния раствора другую, иногда меньшую, иногда ббльшую первой. Это изменение вращ. способности называют *мультиротацией* (Multirotation, кратное вращение) или *мутаротацией* (Mutarotation), в частности для декстрозы это наз. *биротацией*, так как у нее вращ. спос. уменьшается почти вдвое при стоянии раствора.

При горении различных изомеров гексоз выделяются несколько различные количества тепла, но вообще близкие, тоже и у биоз, между собою. Средняя величина теплот горения при постоянном объеме на 1 граммовую молекулу гексоз, $C_6H_{12}O_6$, 672,2 б. кал.; тоже для биоз, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 1351,2 (Липман). Ультрафиолетовые лучи, действуя на водные растворы моноз, по опытам Д. Бертело и Годешона (1913), разлагают их с выделением газов. Различные монозы разлагаются вообще ультрафиолетовыми лучами разной длины волны: кетозы разлагаются самыми длинными волнами (с $\lambda > 0,3 \mu$), альдозы—волнами средней длины (λ от 0,3 до 0,25 μ). Еще более короткие волны требуются для разложения многоатомных спиртов, не имеющих альдегидной или кетонной функции (напр. маннита). Кетозы дают в газах только окись углерода, альдозы на 2 об. CO 1 об. водорода.

Разложение различных сахаров при нагревании происходит довольно одинаково. Начинается оно обыкновенно выделением воды,

*) Landolt, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen, 47 (Braunsch. 1879).

напр., из глюкозы образуется глюкозан; при усилении нагревания разложение усложняется, и твердый продукт перестает быть гидратом углерода. Получаются вещества сложного состава, бурого цвета, растворимые в воде, которые вообще называют *карамелсм*. Прежде полагали, что при этом из всех сахаров образуется одно и то же вещество; но Желис (Gélis, 1858) показал, что это вещества не тождественные, и при том обыкновенно бывают смесями нескольких продуктов. Карамель из глюкозы очень похож на карамель из сахарозы; но при ближайшем исследовании оказались различия. Желис заметил, что вещества, входящие в состав глюкозного карамеля, в воде растворимы легче, а в спирте труднее, чем соответственные продукты из сахарозы. Образование карамеля из сахаров сопровождается выделением тепла.

Кислоты могут образовать с сахарами сложные эфиры: сильные кислоты производят это при обыкновенной температуре, а слабые при 100—120°. Биозы и трисахариды при кипячении с разбавленными минеральными кислотами распадаются на монозы; при чем из трисахаридов, как промежуточный продукт, может образоваться биоза. Если разбавленные минеральные кислоты действуют на сахара при 100° слишком долго или крепкие минеральные кислоты действуют на холоду, то сахара разлагаются глубоко, выделяя воду и другие соединения и образуя сперва бесцветные и растворимые в воде вещества, а потом черные, нерастворимые, гумусообразные. Крепкая серная кислота быстро обугливает сахара с выделением сернистой кислоты; обугливают тоже фосфорный ангидрид и дымящая соляная кислота. Должно заметить, что гексозы и биозы разрушаются крепкою серною кислотою с различною легкостью, гексозы оказываются более постоянными: декстроза растворяется в крепкой серной кислоте без побурения, тогда как сахароза при этом чернеет.

С основаниями (кали, натром, баритом, известью, окисью свинца) сахара соединяются в непрочные соединения, обыкновенно разлагаемые уже углекислою; они частью растворимы, частью нерастворимы в воде. Соединения гексоз с щелочами менее стойки, чем соединения биоз; первые разлагаются медленно, сами собою, уже при обыкновенной температуре, и быстро при нагревании. Из гексоз образуются при этом кислоты, сперва бесцветные, а потом гумусообразные. В числе продуктов действия щелочей на гексозы одни содержат больше кислорода, другие—больше водорода, чем гексозы, подобно тому как бывает при действии щелочей на альдегиды, когда часть альдегида окисляется в кислоту, а часть восстанавливается в спирт (Бертело). Если щелочь действует в присутствии воздуха, то он участвует в образовании окисленных продуктов. Биозы, будучи постояннее гексоз при действии щелочей, разрушаются ими, как гексозы, выше 100°.—В присутствии щелочи или аммиака гексозы, показывающие явления мутарации, получают тотчас по растворении окончательную вращательную способность, которая в чистой воде появляется лишь при стоянии. Лобри-де-Брюэн (Lobry de Bruyn, 1895) заметил, что гексозы при стоянии в слабощелочных растворах (кали, натра, аммиака, щелочных земель, уксуснокислого натра) переходят из одного изомерного состояния в другое: декстроза постепенно превращается в левулозу и маннозу, но не до конца, потому что в тех же условиях левулоза образовала декстрозу и маннозу, а манноза—декстрозу и левулозу. Йолес¹⁾ нагре-

¹⁾ Jolles, Ch. Centralbl. 1911, I, 65.

вал при 37° растворы различных сахаров в 0,01—норм. растворе щелочи. Декстроза, манноза, галактоза, арабиноза, рамноза, сахароза, обращенный сахар, мальтоза и молочный сахар, взятые в 1—2%-ных растворах, показывали постепенное понижение вращ. способности, доходившей чрез 1—2 суток до постоянной величины, иногда до 0. Одновременно с этим появлялась кислота; но в отсутствии воздуха ее не образовалось. Лобри-де-Брюэн (1895) получал кристаллические соединения при действии аммиака в абсолютно-спиртовом или метильно-спиртовом растворе на мальтозу, молочный сахар, галактозу, ксилозу, рамнозу.—Глюкозы не осаждаются уксусно-кислым свинцем, ни средним, ни основным (Bleiessig), но осаждаются ими в присутствии аммиака, чем отличаются от некоторых растворимых углеводов, не принадлежащих к сахарам (Шмидберг, 1879).

Сахары принадлежат к веществам легко окисляющимся. Азотная кислота при умеренном действии образует двух-основные кислоты, $C_6H_{10}O_8$, сахарную и слизевую; бромная вода переводит некоторые гексозы в одноосновные кислоты $C_6H_{12}O_7$. При более сильном действии азотной кислоты сахара окисляются до щавелевой кислоты. Окислы тяжелых металлов (Au, Ag, Cu, Hg, Bi) в-присутствии щелочи окисляют гексозы и некоторые биозы; окись меди при этом восстанавливается в закись¹⁾. По Шоорлу (Schoorl, 1912) гексозы в слабо-щелочном растворе сильнее окисляются окисью меди, чем в очень щелочном растворе. Шейблер (1883) заметил, что декстроза и левулоза, растворенные в воде вместе с известью, быстро поглощает кислород из воздуха. Фосс (Fosse, 1912) наблюдал, что декстроза, левулоза, сахароза, формальдегид при действии минерального хамелеона в присутствии аммиака образуют мочевины.

Все м гексозам и биозам, способным восстанавливать Фелингову жидкость (щелочной раствор окиси меди), свойственно образовывать гидразоны, т.-е. сочетания с фенилгидразином. $NH_2 \cdot NH(C_6H_5)$, подобно альдегидам и кетонам, как это нашел Э. Фишер (1887). Гидразоны образуются при обыкновенной температуре при действии 1 мол. сахара фенилгидразина на 1 мол. сахара с выделением 1 мол. воды. Это кристаллические вещества, бесцветные или слегка желтоватые, растворимые в воде, вращающие плоскость поляризации обыкновенно противоположно сахару, из которого получены. Они возраждают первоначальный сахар при действии сильных минеральных кислот или при кипячении водного раствора с бензойным альдегидом.—Если на тот же сахар действовать, в присутствии уксусной кислоты, 3 мол. фенилгидразина, и не при обыкновенной температуре, а в водяной бане; то вступают в реакцию с 1 мол. сахара 2 мол. фенилгидразина, и выделяются 2 мол. воды и 2 пая водорода; получаются желтые кристаллические вещества, трудно растворимые в воде, называемые *Фенилозонами*. Водород, выделяющийся при их образовании, переводит 3 мол. фенилгидразина в аммиак и анлин: $NH_2 \cdot NH(C_6H_5) + 2H = NH_3 + NH_2(C_6H_5)$. Фенилозаны отличаются друг от друга точками плавления, но один и тот же фенилозаны может иногда получаться из нескольких сахаров; так озаны с т. пл. около 205° получается из декстрозы, маннозы, левулозы и сахарозы. При действии дымящей соляной кислоты озаны распадаются на хлористоводородный фе-

¹⁾ Кьельдаль (Kjeldahl, Wagner's J. 1895, 834) определил, сколько закиси меди выделяют различные глюкозы из Фелинговой жидкости.

ниггидразин и альдегидо-кетон-спирт; эти безазотистые вещества Э. Фишер называет „озонами“, напр., из озаона декстрозы получается глюкозон: $(\text{HO})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$. Озаконы обыкновенно вращают плоскость поляризации влево. Не все глюкозы дают озаконы, например хитоза, получаемая действием азотистой кислоты на глюкозамин, не образует озакона (Е. Фишер, 1894).

Все сахара, восстанавливающие Фелингову жидкость, соединяются с синильною кислотой, HCN , образуя нитрилы оксикислот, содержащих 1 паев C больше взятого сахара (Килиани). При помощи этих нитрилов Э. Фишер переходил от маннозы к сахарам с 7, 8 и 9 паями C в молекуле.

Сахары в водном растворе при действии дрожжей способны бродить, разлагаясь, главным образом, на спирт и углекислоту. Одни из сахаров (напр., декстроза, левулоза) бродят непосредственно, другие (биозы) после перехода в гексозы действием энзимов дрожжей. При действии бактерий сахара разлагаются в других направлениях, образуя молочную кислоту и другие продукты. Э. Фишер (1895) обратил внимание на то, что известные ферменты, действуя на одни сахара, не действуют на другие, с ними изомерные, что существует, повидимому, известная связь между строением (явл. может-быть, пространственным расположением) сахара и строением фермента, его разлагающего.

Качественными реакциями для сахаров могут служить: выделение закиси меди из Фелинговой жидкости (но не для всех биоз непосредственно), образование фенилпозанов при действии фенилгидразина и уксусной кислоты в водяной бане, образование сахарной или слизевой кислоты при нагревании с азотною кислотой, спиртовое брожение с дрожжами и некоторые цветные реакции. Лорэн (Lorin, 1876, 1877) заметил, что 5-и 6-атомные спирты, близкие к сахарам, выделяют при нагревании с безводною щавелевою кислотой муравьиную и угольную кислоты; тогда как гексозы и биозы при этом только чернеют, не образуя муравьиной и угольной кислот. По Молишу (Molisch, 1886), при смешении 0,5—1,0 куб. с. м. водного раствора сахара с 2 каплями 15—20% спиртового раствора α -нафтола ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$) и 1—2 объемами крепкой серной кислоты, получается темнофиолетовое окрашивание; по прибавлении затем воды выделяется синефиолетовый осадок, растворимый в едком кали с желтым цветом. Эту реакцию показывают сахароза, молочный сахар, декстроза (не сразу), левулоза, мальтоза, глюкозиды, целюлеза, декстрины: не показывают: инозит, маннит, кверцит¹⁾.

Большая часть сахаров имеет, кроме спиртовой функции, функцию альдегида или кетона. Альдегидные свойства проявляются: в переходе в одноосновную кислоту с тем же числом паев углерода, чрез присоединение 1 пая O (напр. глюконовая из декстрозы), в переходе в 6-атомные спирты чрез присоединение 2 паев H (маннит из маннозы), в способности сочетаться с фенилгидразином и соединяться с синильною кислотой. Последние 3 реакции свойственны и кетонам. Такое мнение о конституции сахаров, способных выделять закись меди из Фелинговой жидкости было высказано впервые Фиттигом. Как выше было замечено, гексозы, по своему элементарному составу, представляют полимеры формальдегида, CH_2O . При описании последнего

¹⁾ О цветных реакциях сахаров см. Maquenne, Les Sucres, 262 (1899).

в VI т. было сообщено о способности его образовать много полимеров. Но те полимеры, которые там описывались, легко возрождали, при несильном нагревании, формальдегид. Гексозы при известных условиях образуют формальдегид или его ближайший продукт окисления муравьиною кислоту. Но все это делается труднее и менее чисто, чем деполимеризация полимеров формальдегида, описанных в VI т. Может быть нестойкие полимеры формальдегида образуются соединением молекул его посредством кислорода, а в гексозах мономеры $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ связаны углеродом; произошла так называемая альдольевая конденсация альдегида. Уксусный альдегид $\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$, уплотнившись 2-мя молекулами, дает альдегидо-спирт альдоль, $\text{C}_2\text{H}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$. Подобным же образом и альдозы представляют альдегидо-спирты.

Сахары очень распространены в растительном царстве. До XIX века кроме сахарного тростника и свекловичной, сахара были замечены в разных растениях. Глаубер в 1660 г. писал о нахождении зернистого сахара в изюме, о выделении его из вышаренного виноградного сока, из сока вишен и груш, а также из меда. Воклен в 1799 г. нашел сахар, способный бродить, в соке березы. По замечанию Берцелиуса сахар встречается в цветах большей части растений, в особых вместилищах, называемых нектарниками; он встречается также в стеблях, листьях, корнях, коре, плодах, реже в зрелых семенах. Мед представляет крепкий водный раствор сахара, извлеченного пчелами из цветов, отчего вкус и запах меда находится в связи с теми цветами, с которых был собран. Сахары встречаются в растениях частью в свободном виде, так что могут быть извлечены из растений водою или водным спиртом, частью находятся в сочетании с разными органическими соединениями, в виде так называемых глюкозидов. По Жодену (Jodin, 1877) в растениях обыкновенно находится смесь сахарозы с обращенным сахаром; они встречаются во всех органах, но менее всего в листьях; сахара бывают и в грибах, из чего видно, что сахар в растениях может образоваться и без помощи хлорофилла. Перрей (Perrey, 1882) утверждает, что декстроза без сахарозы в растениях не встречается. Вильсон (Wilson, 1878) определил содержание сахара в цветах разных растений. По его определению для получения 1 к. сахара требуется 7.500.000 цветов клевера. По инверсии сахарозы оказывалось в цветах неодинаковое количество декстрозы и левулозы, при чем у одних преобладала первая, а у других вторая.

Сахары получались в лабораториях из других веществ. Сперва получали их аналитическим путем, разложением более сложных веществ; потом научились образовывать их синтезом, из более простых веществ. Первоначально Кирхгоф (1811) добыл декстрозу нагреванием крахмала с разбавленною серною кислотою; после получали его при гидролизе глюкозидов и целюлезы, производимых растениями. Г. Фишер и Бедекер (1861) получили сахар, способный бродить с дрожжами, кипячением очищенного хряща с крепкою соляною кислотою. Блюменталь и Майер (1899) действовали на очищенные белок и желток куриных яиц водным раствором щелочи, а потом кипятили с крепкою соляною кислотою и получили гексозу, способную образовывать фенилозапон. Лангштейн (1901) выделил декстрозу при разложении кровяного глобулина соляною кислотою, а из сывороточного альбумина в тех же условиях глюкозамин¹⁾.

¹⁾ Langstein, *Maly's Jahresb. f. Thierch.* 1901, 32; 1903, 30; 1904, 5, 247; 1905, 19. Abderhalden, *ib.* 1904, 5 (он в общем подтвердил показания Лангштейна).

Синтез сахаров, т.-е. получение из более простых соединений, в лаборатории был произведен лишь во 2-ой половине XIX столетия. Впервые это было выполнено Бутлеровым в 1861 г.¹⁾, при нагревании триоксиметилена (полимера муравьиного альдегида) с известковой водой. Но Бутлеров не установил точную природу своего сахаристого вещества, названного им *метилениниталом*. После это вещество было ближе исследовано Лоевым, Толенсом и Э. Фишером; метиленинитан оказался смесью нескольких сахаров, частью способных, частью неспособных бродить с дрожжами. В числе этих сахаров Фишер нашел α -акрозу, полученную им также синтезом из акролеина (C_3H_4O), замещением брома водными остатками в дибромиде акролеина ($C_3H_4Br_2O$) и полимеризацией, и оказавшуюся рацемическим состоянием левулозы²⁾.—Одновременно с Бутлеровым, в 1861 г., Левиг³⁾ сообщил, что при взбалтывании щавелевокислого эфира, $C_2H_5O.CO.CO.OH$, с 30%-ною амальгамою натрия получается дезоксалевоый эфир, $(C_2H_5O.CO)_2.(OH)C.CH(OH)(CO.CO.C_2H_5) = C_{11}H_{18}O_8$, и вместе с ним образуется сахар, способный бродить, но ближе неисследованный⁴⁾.—Лавуазье⁵⁾, изучив спиртовое брожение сахара и убедившись, что при этом сахар распадается на спирт и углекислоту, не поглощая воды, высказал, что если бы удалось соединить углекислоту со спиртом, то возродился бы сахар. Ту же мысль высказал потом Менделеев⁶⁾ по поводу вышеприведенного сообщения Левига о получении сахара из щавелевого эфира. Он говорит о реакции Левига: „Мне кажется немонным, что при этом сахаристое вещество образовалось из элементов углекислоты и этилового спирта“. Менделеев замечает еще при этом, что глюкоза изомерна с углеэтиловою (углевинною) кислотою $C_2H_5O.CO.OH$. Однако, если принять во внимание строение всех этих веществ, то синтез сахара из углекислоты и спирта мог бы произойти лишь путем очень сложной перегруппировки, путь которой пока в науке не указан. Э. Фишер (1890) получил декстрозу, действием амальгамы натрия, в присутствии небольших количеств серной кислоты и при охлаждении, на лактон глюконовой кислоты; из других лактонов были получены таким же образом другие гексозы; выход сахара был от 40 до 60% взятого лактона. Часть лактона восстанавливалась дальше, в манниту, часть превращалась в свою кислоту (через присоединение воды)⁷⁾.—Фентон (Fenton, 1897) окислял винную кислоту ($C_4H_6O_6$)

¹⁾ Jahresb. f. Ch. 1861, 647.

²⁾ Об этих продуктах уплотнения формальдегида см. в VI т. Техн. X. с. 602.

³⁾ Löwig, Jahresb. f. Ch. 1861, 597.

⁴⁾ В 1868 г. мною была повторена реакция Левига. Я получил дезоксалевоый эфир вообще с теми свойствами, какие описал Левиг; но, вопреки его показанию, этот кристаллический эфир, если он достаточно очищен, не выделяет закиси меди из Фелинговой жидкости, ни на холоду при стоянии, ни при нагревании. По моим наблюдениям, водный раствор дезоксалевого эфира принимал от паров пиррола фуксинокрасный цвет. Что касается сахара, полученного Левигом, то могу сообщить только, что действительно вместе с дезоксалевоым эфиром образуется какое-то вещество, растворимое в воде и нерастворимое в эфире, восстанавливающее Фелингову жидкость; ближе я его не исследовал. Хотя работа Левига неоднократно повторялась (Бруннер 1870 и 1879, Клейн 1879, Штейер и Зенг, 1896), но его реакция все еще недостаточно изучена.

⁵⁾ Lavoisier, Traité élémentaire de chimie, 150 (1789).

⁶⁾ Менделеев, Органическая химия, 471; (пб. 1863).

⁷⁾ Глюконовая кислота, $(HO)CH_2.CH(OH)_4.CO_2H = C_6H_{12}O_7$; ее лактон $C_6H_{10}O_6$.—Синтезы гексоз, произведенные Э. Фишером, описаны в его статьях в Berichte 1890, 799, 930 и 2611, также в цитир. выше сочин. Липмана и Мавеня и в Гурвич, Синтез глюкоз, Казань 1893.

перекисью водорода, в присутствии небольшого количества соли закиси железа и при действии света; образовалась диоксималеиновая кислота, $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, чрез выделение 2 паев водорода из винной кислоты. Диоксималеиновая кислота переходит при нагревании с водою количественно в гликолевый альдегид, $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, и углекислоту, а гликолевый альдегид при нагревании в пустоте превращается в аморфное вещество сладкого вкуса и состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Оно восстанавливает Фелингову жидкость и с фенилгидразином дает озаон, оптически недеятельно и с дрожжами не бродит.

В растениях сахара тоже образуются как синтезом, так и анализом. Из более сложных соединений сахара образуются из крахмала, из жиров. Давно известно, что при проростании хлебных зерен крахмал исчезает и вместо его появляется сахар; это совершается действием диастаза. Шмидт (1865) наблюдал в клубнях картофеля, по замерзании их и оттаивании, появление большого количества сахара, одновременно с понижением содержания крахмала; тоже наблюдали Пагель и Меркер (Pagel, Märcker, 1877) при замерзании капусты.—При прорастании семян сахара в некоторых растениях образуются из жиров. По Шульце и Штейгеру (1890) в семенах лупина, прорастающих в темноте, появляются (в ростках) глюкоза, сахароза, крахмал и целюлеза, а потребляются жирное масло и галактаны. При прорастании семян конопля, не содержащих глюкозы, последняя появляется, образуясь частью из сахарозы, частью из масла (Леклерк-де-Саблон, 1894). По наблюдениям Мазе (Mazé, 1900) сахар образуется при прорастании клешевинных семян.

О синтетическом образовании сахаров в растениях, несмотря на большое число статей по этому вопросу, мало известно¹⁾. Исходными материалами служат углекислота и вода, но путь, по которому идет образование сахара, неизвестен; высказаны лишь предположения. Еще в начале прошлого столетия Пру²⁾, исследуя состав винограда, заметил, что в незрелом состоянии виноград содержит много лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), но не содержит сахара; при созревании же лимонная кислота исчезает почти совершенно и заменяется сахаром. В виду этого Пру высказал предположение, что сахар образовался здесь из лимонной кислоты. К такому же заключению приводят наблюдения Берара (Bégarд)³⁾. Он заметил, что незрелые плоды, сорванные с дерева, при лежании на воздухе дозревают, при чем из кислых становятся сладкими; это сопровождается поглощением кислорода и выделением углекислоты. В безвоздушном пространстве такие же плоды не изменялись. Основываясь на подобных наблюдениях и Либих высказал мнение, что в растениях сахара образуются из органических кислот. Э. Фишер (см. выше с. 12), получив глюкозу восстановлением глюконовой кислоты, вновь напомнил это замечание Либиха. Фентон (1897) тоже высказал, что сахар в растениях может образоваться при окислении таких кислот, как винная. Стоклаза (Stoklasa, 1902) принимал, что в свекловице сахар образуется из щавелевой кислоты (ср. выше наблюдения Левига). Блур (Blour, 1912) выставлял на солнце ростки сахарного клена с растворами яблочной кислоты или яблочнокислых солей; яблочная кислота исчезала и заменялась сахаром.

¹⁾ Сведения об образовании сахаров в растениях, с указанием литературы, собраны в Lippmann, op. c. II, 1747—1809 (1904).

²⁾ Proust, Ann. de chim. et de phys. [1]. 57, 162 (1806).

³⁾ Berzelius, Lehrb. d. Chemie III, 209 (1827).

Байер (1870), имея в виду получение метиленитана Бутлеровым, высказал предположение, что в зеленых растениях первым органическим веществом, образующимся из углекислоты, является формальдегид, который потом уплотняется в глюкозу. С этим согласны наблюдения Бокорного (1892, 1894), что водоросли спирогиры, не получая углекислоты, образуют в своих клетках крахмал, если вода содержит 0,1% натровой соли соединения формальдегида с сернистою кислотою. Позже Бокорный (1909) нашел, что даже сам формальдегид, если он дается спирогире в сильно разбавленном виде (пары формальдегида, смешанные с водородом), в присутствии света, перерабатывается растениями в крахмал¹⁾. Нужно, впрочем, заметить, что, по наблюдениям того же химика, и многие другие органические вещества могут заменять углекислоту при питании спирогиры и вызывать в ней отложение крахмала. Графе (Grafe, 1911) выращивал фасоль в атмосфере, содержащей пары формальдегида, и заметил в растении большое накопление сахара, восстанавливающего Фелингову жидкость, тогда как крахмал отсутствовал. Формальдегид в этом случае заметно содействовал увеличению сухого веса растения; другие альдегиды (уксусный, бензойный) не производили такого действия. Согласно с гипотезой Байера и то, что сам формальдегид был получен из углекислоты и воды действием тихого электрического разряда (Леб, 1906) и из окиси углерода и водяных паров при действии ультрафиолетовых лучей (Д. Бертелло и Годешон, 1910). Стоклоза и Здобницкий²⁾, действуя ультрафиолетовыми лучами на углекислоту в присутствии водного едкого кали и водорода в момент выделений (посредством алюминиевого сплава), получили не только формальдегид, но и сахар, гексозу, оптически надеятельную, неспособную бродить, но представляющую реакции альдоз. Стоклоза, Зебор и Здобницкий³⁾ потом синтезировали сахар из углекислоты и водорода при помощи эманации радия, в присутствии кислого углекислого кали. Здесь образовался формальдегид, который в прикосновении со щелочью полимеризовался в гексозы и пентозы, способные восстанавливать Фелингову жидкость — К противоположному заключению пришел Уаджер (Wager)⁴⁾ на основании своих опытов над действием света на хлорофилл, фиксированный в бумаге, и в живых листьях. Он утверждает, что CH_2O не образуется восстановлением $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ хлорофиллом при действии света, но что, напротив, альдегиды, и в том числе CH_2O , образуются из хлорофила соединенным действием кислорода воздуха и света. — Леб⁵⁾ из своих опытов сделал заключение, что синтез сахара из формальдегида есть обратимый процесс; что при синтезе сахара действуют формальдегид и пентоза ($\text{CH}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$), на которые сахар способен распадаться. Жоден⁶⁾ ссылаясь на то, что сахара постоянно встречаются в грибах, заключил, что они могут образоваться и без помощи хлорофила. Мнения о том, какой углевод образуется в растениях прежде всего из углекислоты или формальдегида, расходятся. Сакс утверждал, что в зернах хлорофила прежде всего появляется крахмал. Другие считают более вероятным первым продуктом глюкозу, как вещество более простого

¹⁾ Bokorny, Ber. 1892, [2], 471; Ch. Z. 1894, 36; Ch. Centralbl. 1909, I, 89.

²⁾ Stoklasa, Zdobnicky, Mey's Jahresb. f. Thierch. 1911, 726, и 1912, 68.

³⁾ Stoklasa, Sebor, Zdobnicky, Ch. Centralbl. 1913, I, 1411.

⁴⁾ Wager, Ch. Centralbl. 1914, I, 2111.

⁵⁾ Loeb, Ch. Centralbl. 1910, I, 427.

⁶⁾ Jodin, Jahresb. f. Ch. 1877, 927.

состава, чем крахмал. Лепле (Lerlay, 1882) из своих наблюдений вывел, что в маисе во время его созревания крахмал образуется из сахара. Перей (Perrey, 1882) следил за развитием бобов в грунте в летнее время и нашел, что листья до 29 июля вовсе не содержали глюкозы, но постоянно содержали сахарозу, и заключил, что в листьях образуется не глюкоза, а сахароза. Возможно, что в подробностях образование углеводов в листьях идет не одинаково в разных растениях.

По мнению Э. Фишера (1890) в растениях, вероятно, как и в лаборатории, при синтезе образуются сперва оптически недеятельные, рацемические сахара и затем распадаются, под влиянием ферментов (как при брожении, производимом дрожжами) на правый и левый изомер. Представители одного ряда идут на образование декстрозы, левулозы, маннозы и их производных, а противоположные изомеры потребляются растением как-нибудь иначе.

Значение сахаров в жизни растений очень большое. Они служат материалом для целюлозы, которая входит в состав оболочки клеток; сахара окисляются при дыхании растений. Шафнит (Schaffnit, 1911) нашел, что сахароза препятствует свертыванию белковых веществ в растительных соках при понижении температуры на несколько градусов ниже 0. Он наблюдал это на соке, выжатом из озимой ржи: в нем белковые вещества свертывались при -6° , но если предварительно растворить в нем сахарозу, то свертывания при этой температуре не происходит. Сахары служат в растениях материалом не для одних клеточных оболочек, но и для глюкозидов. По всей вероятности на счет сахаров образуются органические вещества и некоторых других классов, встречающиеся в растениях. За это говорит то обстоятельство, что среди растительных веществ много таких, которые или сами, или их радикалы, имеют число аев углерода 6 или кратное от 6¹⁾.

Сахар встречается в теле животных. Карл Шмидт нашел в крови здорового быка около 0,0007% сахара (декстрозы?). Высказано мнение, что в крови сахар не свободен, а в непрочно соединении с глобулином. В моче нормально сахар не находится, но декстроза появляется в ней, если много сахара содержит кровь. Это может быть при усиленном кормлении сахаром и в болезнях; особенно много содержит декстрозы моча в сахарной болезни (диабете). Сахар в животном организме образуется не только из крахмала действием слюны и панкреатического сока, но и из белковых веществ (Бутте, Лютье, 1905). Эмбден (Embden, 1914) сообщил, что пропуская по кровеносной системе живой пещени собаки водный Рингеров раствор с кровяными шариками собаки, к которому прибавлялся *d*, *l*-глицериновый альдегид ($C_3H_6O_3$), он получил частью *d*-сорбозу, прибавляя же диоксиацетон ($C_3H_6O_3$), получил декстрозу. Рубичек (Roubitschek, 1914) заметил появление декстрозы в моче собаки, когда после введения в организм супрарина, кормили ее маслом; следовательно сахар мог образоваться на счет жира (глицерина?). Для животных сахара представляют питательные вещества; сгорание их в теле служит источником теплоты, может быть и источником движения мышц.

¹⁾ Ср. между прочим о составе жиров в VI т. Техн. X. с 640 и замечание Чирха о составе танолов в том же томе, с. 18.

В нижеследующем будут описаны лишь немногие сахара, более важные в техническом отношении: *декстроза*, *левулоза*, *сахароза*, *обращенный сахар* и *мальтоза*.

Декстроза, $C_6H_{12}O_6 = CHO \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot CH_2(OH)$, представляет твердое, бесцветное вещество, легко растворимое в воде, сладкого вкуса, имеющее свойства многоатомного спирта и альдегида, альдозы. Это вещество называется тоже *глюкозой*, *d-глюкозой* (в отличие от *l-глюкозы* и *i-глюкозы*). Прежде называли его по материалу, из которого добывали, *крахмальным сахаром*, *виноградным сахаром*, *медовым сахаром*, *тряпочным сахаром* (Lumpenzucker) и другими. Название „декстроза“ дано Кекуле (1866) в отличие от других глюкоз, при чем в названии отмечена способность этого вещества поворачивать плоскость поляризации в правую сторону. По Гмелину декстроза была замечена впервые как особый сахар Ловичем (Lowitz) в 1792 г., получившим ее из меда. Из виноградного сока получил декстрозу Пру (Proust) в 1806 г., из крахмала Кирхгоф в 1811 г., из льняных тряпок Браконно (Brakonnot) в 1819 г. Элементарный состав был установлен Сосюром, Пру, Брунером, Шмидтом.

Во время континентальной системы Наполеон назначил крупную награду лицу, которое откроет способ получать в большом количестве продукт, могущий заменить колониальный тростниковый сахар. Эту задачу решил Пру, показавший, что из виноградного сока можно простым способом добыть большое количество сахара, достаточное для снабжения всей южной Европы. Премия ему была присуждена, но под условием, что он организует самое производство. Так как Пру отказался это сделать, то премии не получил. Несколько лет спустя Кирхгоф в Петербурге получил сахар кипячением крахмала с разбавленною кислотою, и русское правительство выдало ему награду.

Декстроза очень распространена в растительном царстве, но, по-видимому, редко встречается одна, а обыкновенно с другими сахарами, левулозой, сахарозой и пр. Большею частью количества декстрозы и левулозы, одинаковы и они представляют то, что называется *обращенным* или *превращенным сахаром*, который мог образоваться от действия ферментов на сахарозу, тоже находящуюся обыкновенно вместе с *обращенным сахаром*. Известны, однако, случаи, где декстрозы больше, чем левулозы. Декстроза встречается в так называемой манне, выделяющейся на ясени (Био) и других деревьях; ее находили в сиропообразных выделениях на листьях липы (Био, 1842). Из декстрозы состоят белые зернышки в изюме и белый налет на черносливе и винных ягодах (Берцелиус). Кахлер нашел декстрозу рядом с маннитом в камбийном слое сли. По Асботу (Asboth, 1888) семена хлебных злаков не содержат декстрозы до прорастания, но она появляется с другими сахарами, когда семена прорастут. В листьях сахарного тростника декстроза находится без левулозы (Винтер, 1888), но в листьях свекловицы декстроза сопровождается левулозой и сахарозой. Буркело находил декстрозу в грибах, свежих и сушеных; Буркгардт нашел ее в жмыхах масляных семян. Во многих растениях декстроза является в сочетанном виде, в глюкозидах¹⁾. Твердые выделения в меде состоят главным образом из декстрозы (Браконно).

¹⁾ О различных случаях нахождения декстрозы в растениях Lippmann, op. c. I, 199 (1904).

В плодах количества смеси декстрозы с левулозой (обращенного сахара) находили, напр., такие: в абрикосах 2—3⁰/₀, в землянике, малине и крыжовнике 4—7⁰/₀, в яблоках и грушах 7—8⁰/₀, в сладких вишнях 10—11⁰/₀, в винограде, смотря по сорту и местности, 10—30⁰/₀ (Maquienné, op. с. 464). Свежий виноградный сок, по Липману (op. с. 200) имел наибольшее содержание сахара (25—30⁰/₀) в Калифорнии. В пюме находили 53—61⁰/₀ глюкоз (Липман); Сестини (Sestini) нашел в черносливе 32⁰/₀. В ростках картофеля было 8,43⁰/₀ декстрозы и 3,45⁰/₀ сахарозы (Селиванов).

Декстро́за найдена во многих жидкостях животного тела. Давно замечена она в диабетической моче. Бушарда и Пелиго доказали, что сахар из мочи тождествен с декстрозой, получаемой из крахмала и меда, что было подтверждено и позднейшими исследователями. Небольшие количества декстрозы были находимы и в моче здоровых людей, а также во многих других жидкостях и в тканях животного тела. Декстро́за встречается в крови, лимфе, в стекловидном теле и водянистой жидкости глаза, в околоплодной жидкости, спинно-мозговой жидкости, серозных эксудатах, печени, мышцах, курином яйце. Но во всех этих жидкостях содержание декстрозы очень незначительное, сотые, много десятые доли процента. Абельес (Abelès, 1876) нашел в среднем в артериальной крови млекопитающего 0,047⁰/₀ и в венозной 0,053⁰/₀. Он убедился, что сахар из крови действительно декстро́за. Нормальная моча человека большею частью содержит декстро́зу, в количестве от 0,003 до 0,178⁰/₀ по разным исследователям (Липман); но в сахарной болезни содержание декстрозы увеличивается чрезвычайно, доходя до 10⁰/₀ и более. Араки (Araki, 1891—1894), на основании ряда своих разнообразных опытов на животных, пришел к заключению, что в крови и моче содержание декстрозы увеличивается каждый раз, когда хорошо кормленное животное терпит недостаток в кислороде, отчего бы он не происходил. Вместе с декстрозой является в моче молочная кислота. Если же в крови мало кислорода у животного голодавшего, то в моче появляется только молочная кислота, без сахара. По этому поводу Гопше-Зейлер (1892) замечает, что образование молочной кислоты из глюкозы в отсутствии кислорода есть, вероятно, общее свойство протоплазмы. В присутствии же кислорода протоплазма сжигает глюкозу в углекислоту и воду. Что касается сахарной мочи, то, по Бунге, она не представляет одной болезни, а есть лишь симптом, происходящей от разных патологических состояний организма.

Образование декстрозы из других органических соединений. Декстро́за получается из других углеводов чрез присоединение воды: из крахмала, гликогена, декстрина, мальтозы, трегалозы (или микозы), туранозы, изомальтозы, целелезы, целобиозы (или целлозы). Вместе с левулозой она образуется из сахарозы, вместе с галактозой из молочного сахара (Фудакковский), вместе с туранозой (C₁₂H₂₂O₁₁) из мелизитозы C₁₈H₃₂O₁₆ (Алехин, 1889). Эти разложения происходят при действии минеральных кислот или ферментов. Действием таких же реагентов выделяется декстро́за из некоторых глюкозидов, напр. из салицина, амигдалина, мироновой кислоты, индикана; при чем одновременно получается другое вещество, бывшее в сочетании с декстрозой в глюкозиде. Небольшие количества декстрозы образуются при разложении белковых веществ (см. выше с. 11). Эм. Фишер (1890) получил декстро́зу, действуя 2¹/₂⁰/₀-ною амальгамою натрия и слабой серной кислотой на водный раствор лак-

тона ($C_6H_{10}O_6$) глюконовой кислоты ($C_6H_{12}O_7$). Венсан и Делапшаналь (1890) перевели в декстрозу сорбит ($C_6H_{14}O_6$) действием бромной воды при 60° .

Синтез декстрозы был произведен Эм. Фишером ¹⁾ очень сложным путем. Уплотнением формальдегида, акроелина или глицерозы (см. выше с. 12 и 14) была получена рацемическая акроза ($C_6H_{12}O_6$); она восстановлением переведена в рацем. маннит ($C_6H_{14}O_6$). Окислением из маннита сперва получена рацем. манноза ($C_6H_{12}O_6$), которая затем окислена в рацем. манноновую кислоту ($C_6H_{12}O_7$); а она, при помощи ее кристаллических солей, разделена на правый и левый изомеры. Правый изомер (*d*-манноновая кислота) нагреванием с хинолином при $150—155^\circ$ переведен в *d*-глюконовую кислоту; из нее получен лактон ($C_6H_{10}O_6$), который восстановлен в декстрозу.

Получение декстрозы. Получали декстрозу, как препарат, частью извлечением готовой декстрозы из природных материалов, частью превращением сахарозы, крахмала и целюлозы. Оставляя рассмотрение добывания из крахмала до 27 главы и ссылаясь на т. VI с. 256 относительно добывания из целюлозы, остановимся здесь лишь на других, из перечисленных, способах.

Из виноградного сока добывали декстрозу даже технически. По описанию Берцелиуса виноградный сок насыщают известняком, обращенным в мелкий порошок (мел хуже осаждается). Когда жидкость будет нейтральна и хорошо устоится, сливают ее с осадка, прибавляют яичный белок, кипятят и снимают пену. Жидкость продолжают выпаривать кипячением; когда она в горячем состоянии будет иметь уд. в. 1,32, дают остыть и оставляют в покое. Через несколько дней или недель декстроза кристаллизуется в зернистых массах; дают стечь маточному раствору и прожимают. Маточный раствор при дальнейшем выпаривании выделяет еще декстрозу. Приблизительно на 3 ч. кристаллической декстрозы получается 1 ч. сладкого сиропа, который уже не кристаллизуется; в нем вероятно остается левулоза. Для выбеливания полученной декстрозы ее растворяют в воде, обрабатывают животным углем и снова выпаривают и кристаллизуют.

Из зернистого меда Зигль (Siegl) получал декстрозу так: мед раскладывали на пористые кирпичи и оставляли на несколько дней; сироп всасывался кирпичом, а кристаллическая декстроза оставалась; ее перекристаллизовывали из горячего спирта, обрабатывая в растворе животным углем. Макень разбалтывает зернистый мед в метиловом спирте и процеживает при помощи насоса; оставшееся на фильтре перекристаллизовывает из горячего спирта.

По замечанию Гоппе-Зейлера, сделанному в 1866 г., тогда нельзя было получить химически чистую декстрозу иначе, как из диабетической мочи ²⁾; потому что декстрозу, приготовленную всеми другими способами, тогда известными, не удавалось отделить от ее спутников (левулозы, декстрина). Даже абсолютный спирт не отделял вполне декстрозу от декстрина, потому что последний в присутствии первой тоже переходил в раствор.

Шварц (1872) получил случайно кристаллизованную декстрозу при анализе свекловичного сахарного песка, когда обработал его спиртом

¹⁾ E. Fischer, Ber. 1890, 804 и 930.

²⁾ Выделение декстрозы из диабетической мочи описано в Gmelin Handb. d. Ch. VII, 745 (1862).

и соляную кислоту. После этого Нейбауер (1876) выработал способ получения чистой декстрозы из сахарозы действием соляной кислоты и спирта. Этот способ известен под названием способа Шварца-Нейбауера. По Нейбауеру, к 500—600 куб. с. м. 80⁰/₀-ного спирта прибавляют 30—40 куб. с. м. дымящей соляной кислоты и вносят в жидкость понемногу мелко-истертую сахарозу до тех пор, пока она не перестанет растворяться при взбалтывании. Тогда сливают жидкость с осадка и оставляют стоять в закрытом стакане (verschlossenem Glase); при стоянии выделяются кристаллы декстрозы. Когда кончится кристаллизация, переносят кристаллы на фильтр, промывают спиртом до исчезания кислой реакции и оставляют лежать на цедильной бумаге на воздухе до высыхания. Перекристаллизовывают из кипящего абсолютного спирта. Маточный раствор можно снова насытить порошком сахарозы и получить новое количество декстрозы. Ворм-Мюлер (1882) рекомендует следующие предосторожности при получении чистой декстрозы по способу Шварца-Нейбауера. Спирто-кислую жидкость, приготовленную как выше указано, настаивают, при взбалтывании время от времени, с порошком сахарозы 3—4 недели, пока не перестанет растворяться. Жидкость процеживают чрез фильтр, смоченный спиртом, и оставляют 1—2 дня в холодном месте; когда кристаллизация начнется, продолжают ее 4—6 недель при обыкновенной температуре. Жидкость сливают с выделившихся кристаллов, на них наливают 90⁰/₀-ный спирт и оставляют на 1 день; потом раздавливают стеклянной палочкой и переносят на фильтр с отсасыванием. Оставшуюся на фильтре декстрозу растирают с абсолютным спиртом и оставляют на день; опять отцеживают и отсасывают. Это очищение повторяют до исчезания кислой реакции. Сушат сперва при 30—40°, потом над хлористым кальцием, последнюю воду удаляют при несколько высшей температуре. Полученная декстроза плавилась при 146° и не чернела от крепкой серной кислоты.—Соклет (1880) указывал на недостатки получения декстрозы по способу Нейбауера. Выполнение его требует нескольких недель; кислый раствор при стоянии несколько дней делается желтым, а через 4 недели даже бурым; перекристаллизация из абсолютного спирта требует очень больших количеств его. Производя кипячение декстрозы с 5 л. абсолютного спирта, Соклет получал после стояния 5—6 дней лишь 3—4 гр. безводной декстрозы. Соклет видоизменил добывание декстрозы из сахарозы следующим образом. Для получения 1 кило безводной декстрозы сперва готовили небольшое количество ее, служащее для возбуждения кристаллизации в большой порции. Для этого к 500 куб. с. м. 90⁰/₀-ного спирта прибавляют 20 куб. с. м. дымящей соляной кислоты, нагревают на водяной бане до 45° и вносят в 4 приема 160 гр. порошка сахарозы. В 2 часа, при тщательном взбалтывании все растворяется и переходит в обращенный сахар. После 6—8 дней стояния показываются первые кристаллы декстрозы; дальнейшее выделение значительно ускоряется частым и сильным взбалтыванием; тогда еще через 1—2 дня выделяется большое количество мелких кристаллов декстрозы. Их отцеживают от маточного раствора; получают около 10 гр. декстрозы. Для переработки большой порции нагревают в водяной бане в большом стеклянном цилиндре 12 л. 90⁰/₀-ного спирта и 480 куб. с. м. дымящей соляной кислоты до 45° и вносят, при тщательном размешивании, 4 к. сахара-рафинада, обращенного в порошок, в несколько приемов. Температура все время не

должна повышаться за 50°. Через 2 часа сахар растворяется и переходит в обращенный сахар, оставаясь бесцветным. Тогда дают остыть; по охлаждении вносят безводную декстрозу, раньше приготовленную, и оставляют стоять, часто и сильно взбалтывая. Через 12 часов выкристаллизовывается 70—80% всего количества декстрозы, которое можно получить. Оставляют еще на сутки, и тогда отцеживают декстрозу насосом, промывают 90%-ным спиртом до исчезания реакции. на хлороводород в декстрозе, промывают абсолютным спиртом и сушат при слабом нагревании. Для дальнейшего очищения Соклет перекристаллизовывает декстрозу из метилового спирта, который должен быть для этого очень чист. С ним кипятят декстрозу 5—10 мин., процеживают и быстро охлаждают. Раствор тотчас мутится вследствие образования кристаллических иголок; в виде сиропа (как это бывает при кристаллизации из абсолютного спирта) декстроза здесь не выделяется. Жидкость время от времени взбалтывают; большая часть декстрозы выделяется в 24 часа. Если желают получить крупные кристаллы, то к метиловому спирту прибавляют около $\frac{1}{20}$ об. воды, так что получается жидкость с уд. в. 0,825 при 20°. Ее кипятят с избытком декстрозы, процеживают и оставляют в покое в колбе; образуются твердые, прозрачные и толстые корки чистой, безводной декстрозы, похожие на сахар кандис (Kandis). Из продажного крахмального сахара не удается получить чистую декстрозу простою кристаллизацией из метилового спирта. Отто (1882) сообщил, что декстроза получается одинаково чисто в способах Нейбауера и Соклета; способ Соклета имеет преимущество в большой быстроте, но декстроза, полученная по способу Нейбауера настолько чиста, что не требует перекристаллизации. По наблюдениям Отто можно кристаллизовать декстрозу и из абсолютного спирта без образования сиропобразных выделений и без особенных потерь, если поступать так. Декстрозу, приготовленную по способу Соклета (но не кристаллизованную из метилового спирта) кипятят 5—10 мин. с восходящим холодильником с количеством абсолютного спирта, недостаточным для растворения всего, процеживают чрез Плантаурову воронку в колбу; колбу затыкают пробкою и взбалтывают ее под струей холодной воды. Вскоре начинается выделение кристаллов и заканчивается в прохладном месте чрез сутки. Выделившуюся декстрозу отцеживают с отсасыванием, промывают абсолютным спиртом, сушат в безвоздушном эксикаторе над серной кислотой; затем сушат при нагревании, начиная при 50° и постепенно поднимая до 100°; выход 50%. Если декстрозу, высушенную при 40°, внести в воздушную баню, имеющую 100°, то декстроза плавится¹⁾.

При добывании декстрозы по способу Нейбауера из 80%-го спирта получается водная декстроза, т.-е. содержащая кристаллизационную воду. При кристаллизации из абсолютного спирта декстроза получается безводною. По Саксе (1877) приготовленная таким образом декстроза не совсем безводна, но содержит 0,3—0,8% воды, которую можно удалить сушкою при 110°. Продажная декстроза, содержащая более 1 пая H₂O, не может быть обезвожена кристаллизацией из абсолютного спирта. Гессе (1878) заметил при кристаллизации крепкого, сиропобразного водного раствора декстрозы выделение кристаллов 2 родов:

¹⁾ Schwarz, Wagner's J. 1872, 523; Neubauer, ib. 1876, 773; Soxhlet, Journ. f. pract. Ch. [2], 21, 242 (1880); Worm Müller, ib. 26, 83 (1882); Otto, ib. 83.

образование, похожие на цветную капусту, и толстые призмы. Первые представляли гидрат декстрозы, а вторые—безводную декстрозу. Таким образом и из водного раствора декстроза при известных условиях может выделяться в безводном состоянии. Бер (1882) подтвердил показание Гессе, что из водных растворов иногда декстроза выделяется в безводном состоянии. Крепкие сиропобразные растворы, содержащие только 12—15% воды, по внесении кристаллов безводной декстрозы, при стоянии в теплом месте (при 30—35°, выделяют кристаллическую массу безводной декстрозы¹⁾.

Физические и физико-химические свойства декстрозы. Выше сообщалось, что существует много сахаров, имеющих состав и молекулу $C_6H_{12}O_6$. Декстроза представляет один из этих изомеров, охарактеризованный выше на с. 16; дальше будут приведены точные, числовые признаки этого вещества. Однако, сама декстроза является в нескольких видоизменениях, и название, „декстроза“ есть собирательное имя, под которое подходит несколько веществ. Прежде всего нужно различать *безводную* и *водную декстрозу* (гидрат); из растворов может выделяться и та, и другая. Гидрат имеет состав $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. В различных состояниях может быть декстроза и в растворах. Эти тонкие физические изомерии декстрозы еще не вполне выяснены. Нельзя не обратить внимание на то, что декстроза, будучи одним из полимеров формальдегида, проявляет физическое многообразие подобно другим полимерам его, стоящим по своей природе гораздо ближе к альдегиду CH_2O , напр., подобно триоксиметилу.

Безводная декстроза при обыкновенной температуре есть твердое вещество, известное в кристаллическом и аморфном состояниях. Эти два видоизменения декстрозы были замечены Дюбрэнфо. Аморфная декстроза бесцветна и стекловидна. Она получается при осторожном плавлении кристаллической разности (при 146—147°). Аморфная, безводная декстроза образуется тоже при нагревании гидрата декстрозы до 100°. Эта разность менее постоянна, чем кристаллическая; при обыкновенной температуре она постепенно мутнеет и переходит вполне в кристаллическую разность (Гаман)²⁾. Бешан (Béchamp, 1856) принимает что аморфная декстроза плавится ниже кристаллической, уже при 100°, и легче растворима в воде; она дает очень концентрированные сиропы, которые трудно кристаллизуются. Ей приписывает Бешан меньшую вращательную способность (+57,3°), чем кристаллической. Таким образом, различие между аморфной и кристаллической декстрозой более глубокое, чем обыкновенно бывает между аморфными и кристаллическими состояниями веществ, потому что здесь оно сохраняется и в растворе. Это мнение Бешана однако нельзя считать доказанным.

Кристаллическая безводная декстроза выделяется из растворов в спирте 95%-ном (Дюбрэнфо) или 97%-ном (О. Шмидт, 1861). Бер (Behr, 1882) получил ее даже из воды, когда в крепкий раствор довольно чистой декстрозы (с содержанием не более 15% примесей на 100 твердого вещества), содержащий 12—18% воды, вносил небольшое количество кристаллов безводной декстрозы; через сутки жидкость кристаллизовалась. Из крепкого раствора декстрозы, содержащей лишь

¹⁾ Sachsse, *Chemie u. Physiol. d. Farbstoffe*, etc. 199 (1877); Hesse, *Liebig's Annalen* 192, 172 (1878); Behr, *Ber.* 1882, 1104; Hesse *ib.* 2349.

²⁾ По Берцелиусу (*Traité de chimie*, II, 453; 1838) аморфная, плавленная декстроза сперва притягивает влажность из воздуха и расплывается, после чего уже кристаллизуется. Но была ли эта декстроза достаточно чиста?

2—3% примесей, безводная, кристаллическая декстроза выделялась при стоянии даже без внесения готовых кристаллов. При кристаллизации из воды без особенных предосторожностей получается обыкновенно водная декстроза. По О. Шмидту, кристаллы безводной декстрозы часто содержат небольшую примесь гидрата, отчего его препарат терял в весе при 110° около 1%. Гессе (1878) при кристаллизации концентрированного сиропа декстрозы получил смесь шаровидных кристаллических выделений гидрата декстрозы и призм безводной декстрозы.—О. Шмидт имел безводную декстрозу в виде микроскопических игол с т. пл. 146°¹⁾. При медленном охлаждении абсолютно-спиртового раствора безводная декстроза выделялась на стенках колбы в виде сиропобразных капель, которые твердели лишь чрез 5—6 дней; при быстром охлаждении горячего раствора сиропа не образовалось, а сразу выделялись иглы (см. выше с. 20). Безводная декстроза, полученная нагреванием гидрата в струе сухого воздуха при 55—60°, представляла белый, негигроскопический порошок (Бешан). По измерениям Веке (Веке, 1889) она кристаллизуется в гемидрическом отделении ромбической системы; кристаллы энантиоморфны, т.-е. имеют несимметричные площадки, как у большинства оптически-деятельных органических соединений. Кристаллы безводной декстрозы негигроскопичны.—Уд. в. безводной декстрозы 1,538 (Бедкер, 1860). По определению Квинке (Quinke, 1869), у расплавленной декстрозы, вблизи ее точки плавления, капиллярная константа $d=5,85$ мгр. Декстроза совершенно нелетуча в пустоте (Крафт).

Гидрат декстрозы, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ ²⁾, получается кристаллизацией водных растворов. При растирании безводной декстрозы с 10% воды смесь скоро застывает в белую, очень твердую, компактную массу гидрата (Кригер). Гидрат образуется тоже при нагревании в водяной бане безводной декстрозы с 12% воды, или когда кристаллы безводной декстрозы, выделившиеся из крепкого водного раствора, оставляют лежать в их маточном растворе (Зейберлих).—Гидрат представляет, по Веке (Веке, 1889), бесцветные кристаллы одноклиномерной системы, часто в виде пластинок с кривыми плоскостями. Брезина (Brezina, 1880) считает их двойникам трехклиномерной системы. Под лупой мелкие кристаллы представляют 6-угольные пластинки, с углами почти в 120°. При медленной кристаллизации Сокслет получал крупные, прозрачные кристаллы. Более обыкновенно выделение гидрата в виде зерен и полушаровидных сростков мелких кристаллов, похожих на цветную капусту. Кристаллы довольно тверды и хрупки.—Повидимому, гидрат не имеет определенной точки плавления, и вероятно плавление соединено с разложением гидрата. По сообщению Герен-Варри (Guerin-Varri) гидрат начинает размягчаться при 60° и с повышением температуры размягчается больше и больше с потерей части воды; при 70° делается тестообразным и расплывается в сироп при 90—100°. О. Шмидт, Липман, Трей дают т. пл. 86°, другие нашли другие точки плавления. При нагревании в струе сухого воздуха ниже 50° теряет только гигроскопическую воду, между 55—60° выделяется часть гидратной воды; если продержать кристаллы несколько часов при этой температуре, то вещество уже не плавится между 80 и 100° (Бешан). При нагре-

¹⁾ По другим т. пл. 144° (Wurtz Diction. 2 Suppl. IV, 765).

²⁾ Антон (Anthon, 1859) принимал существование еще гидрата $2C_6H_{12}O_6 + H_2O$; по Гессе (Hesse, 1882) это, повидимому, смесь одноводного гидрата с безводной декстрозой.

вании сперва выделяется только гидратная вода; потом безводная декстроза плавится при 144—146°. После этого, по растворении в воде, можно снова получить обыкновенный гидрат декстрозы, если только нагревание не было слишком продолжительным. При долгом нагревании расплавленной декстрозы при 150° она делается буроватою (О. Шмидт). Гидрат при стоянии в эксикаторе над серною кислотою на рассеянном свете не выветривается в течение нескольких месяцев; но при действии прямого солнечного света кристаллизационная вода уходит (Толенс, 1876). Теплота образования 1 мол. гидрата из безводной декстрозы +2,84 б. кал. (Бертело). Некоторые химики рассматривают гидрат декстрозы как 7-атомный спирт: $C_6H_{14}O_7 = (HO) CH_2 \cdot [CH_2OH]_4 \cdot CH(OH)_2$.

Декстроза очень хорошо растворима в воде, однако медленнее сахарозы и требует больше воды. Вследствие медленности растворения декстроза считается менее пригодною для посыпки пищи, чем сахароза; кроме того и вкус ее менее сладок. У твердой декстрозы находят вкус отчасти мучной. Для получения такой же сладости, как от 1 ч. сахарозы, требуется от 2 (Дюбрэнфо) до 2½ (Пру) частей декстрозы. Насыщение воды декстрозою достигается очень медленно; даже при взбалтывании для этого требуется несколько дней. По определению Антона (Anthon, 1859), насыщенный при 15° раствор содержит 44,96% безводной декстрозы, или 1 ч. безв. декстрозы растворяется в 1,224 ч. воды, или 1 ч. гидрата декстрозы растворима в 1,022 ч. воды. С возвышением температуры растворимость увеличивается, и в кипящей воде, как водная, так и безводная, декстроза растворяется во всех пропорциях (Антон). По Бешану (1856) аморфная безводная декстроза смешивается с водою в раствор во всех пропорциях. Нечистая декстроза лучше растворима в воде, чем чистая. Растворы, доведенные до насыщения при нагревании, затем по остывании легко делаются пересыщенными. Водная декстроза растворяется в воде с поглощением тепла: при растворении 20 гр. ее в 100 куб. с. м. воды Дюбрэнфо наблюдал понижение температуры на 4°. Напротив того при растворении безводной декстрозы происходит небольшое выделение тепла (Толенс). Крепкие растворы декстрозы менее вязки, не так вытягиваются в нити, как сиропы той же концентрации из сахарозы.

Удельные веса водных растворов декстрозы при 15° по таблице Поля¹⁾.

20%	1,0072	15%	1,0616
5	1,0200	17	1,0693
7	1,0275	20	1,0831
10	1,0406	22	1,0909
12	1,0480	25	1,1021

Удельные веса водных растворов декстрозы при 17,5° по Саломону²⁾.

Содерж. в 100 куб. с. м.	Уд. вес.	Содерж. в 100 куб. с. м.	Уд. вес.
5 гр.	1,0192	35 гр.	1,1310
10	1,0381	40	1,1494
15	1,0571	45	1,1680
20	1,0762	50	1,1863
25	1,0946	55	1,2040
30	1,1130	60	1,2218

¹⁾ Gmelin Handb. d. Ch. VII, 757, проценты безводной декстрозы. Таблица составлена Полем по определениям Граама, Гофмана, Редвуда.

²⁾ Maquenne, Les Sucres, 479; граммы безводной декстрозы в 100 куб. с. раствора. Таблица составлена Саломоном на основании определений его самого, Брауна и др. См. также Salomon, Wagner's J. 1883, 675.

Растворы декстрозы вращают плоскость поляризации вправо, что было открыто Био в 1817 г. Тотчас по растворении в воде величина вращательной способности изменчива; она непрерывно убывает и достигает чрез некоторое время постоянной величины, которая приблизительно вдвое меньше первоначальной, напр., в начале $[\alpha]_D = 106^\circ$, а окончательно $52,5^\circ$. Это явление было замечено впервые Дюбрэнфо (в 1846 г.) и названо им *birotation*. Потом оказалось, что способность изменять свое вращение плоскости поляризации в течении некоторого времени по растворении свойственно несколькими другим сахарам, восстанавливающим Фелингову жидкость. Толенс (1890) наблюдал это на левулозе, галактозе, молочном сахаре, арабинозе и мальтозе, при чем ни у одного из этих веществ окончательная вращ. спос. не составляла половины первоначальной; отношения величин были разные. У всех, за исключением мальтозы, происходило понижение вращ. спос., а у мальтозы постоянная величина была больше начальной. Поэтому название „биротация“ оказывается неточным. Толенс предложил сперва называть его *Multirotation*, а после называл *Mutarotation*. Вращ. способн. декстрозы определялась много раз; показания разных наблюдателей собраны в цитированной выше книге Липмана (с. 276). Из них видно, что вращ. способн. по отношению к лучу натровой линии D , рассчитанная на $C_6H_{12}O_6$, $[\alpha]_D$, колебалась от $51,17^\circ$ (Гессе) до $54,6^\circ$ (Саксе). Различия происходили частью от разной чистоты препаратов, частью от различия вращ. спос. в зависимости от концентрации раствора. Ландольт (Ber. 1888, 199), на основании определений Толенса, принимает при 20° для растворов 15—20 гр. декстрозы в 100 куб. с. м., $[\alpha]_D = +53,0^\circ$. Некоторые определения вращ. спос. сделаны не в монохроматическом свете, а в дневном, при наблюдении в поляризационном приборе так называемого „переходного оттенка“ (*teinte de passage*): они относятся к отклонению плоскости поляризации среднего желтого луча. Определенную таким образом вращ. спос. выражают знаком $[\alpha]_j$. Буква j от франц. слова *jaune*, „желтый“. Эта величина составляет приблизительно $\frac{9}{8} [\alpha]_D$; напр. Бертелло нашел для декстрозы $[\alpha]_j = +56^\circ$. Толенс (1876) заметил, что вращ. спос. декстрозы зависит от концентрации водного раствора, непрерывно возрастая с увеличением содержания декстрозы в жидкости; напр. в 10% -ном растворе $[\alpha]_D 53^\circ$, а в 86% -ном $57,7^\circ$. Ландольт вычислил из наблюдений Толенса следующую формулу для нахождения концентрации водного раствора декстрозы по наблюдаемому углу отклонения плоскости поляризации $[\alpha]$ в трубке длиною в 200 мм. $p = 0,948 \alpha - 0,0032 \alpha^2$, где p число граммов безводной декстрозы в 100 гр. раствора. По Вендеру (Wender), эта формула верна даже при $p = 0,1$. Для того, чтобы перейти от ангидрида к гидрату, помножат найденное p на 1,1. Губбе (Gubbe) заметил, что если разбавить водою крепкий раствор декстрозы, то вращ. способн., свойственная слабому раствору, не получается тотчас, а устанавливается медленно. От температуры, в пределах $0—100^\circ$ вращ. спос. водного раствора декстрозы не зависит (Дюбрэнфо). Но если долго нагревать раствор, то вращ. спос. уменьшается от какого то химического изменения декстрозы (Гессе). Вращ. спос. декстрозы понижается или повышается в присутствии разных веществ, растворенных в воде вместе с декстрозой; напр., едкий натр., аммиак, цианистый калий сильно понижают ее, хлористый натрий несколько увеличивает (Трей). Соляная и серная кислота не влияют на вращ. спос. декстрозы (Дюбрэнфо)¹⁾.

¹⁾ Дальнейшие подробности см. Lippmann Ch. d. Zuckerarten, 276—299 (1904).

Мутаротация декстрозы при стоянии водного раствора исчезает медленно, а при кипячении быстро. Если по достижении окончательной вращ. способн. $52,5^\circ$ выпарить раствор до суха, то аморфный остаток, будучи вновь растворен в холодной воде, показывает сразу $[\alpha]_D = 52,5^\circ$ (Бешан). Декстроза, обезвоженная плавлением, показывает по растворении в воде тотчас окончательную вращ. спос. $52,5^\circ$ (Бешан). Но если обезвоживание производилось без плавления, то по растворении в воде получается, по Дюбрэнфо, тотчас двойная вращ. спос. ($+106^\circ$). Толенс (1892) нашел, что аммиак сразу уничтожает биротацию декстрозы в водном растворе. Достаточно $0,1\%$ NH_3 , чтобы чрез 8 мин. по растворении получилась окончательная вращ. спос.; даже при $0,01\%$ NH_3 чрез 8 мин. биротация была сильно понижена. Этим пользуются при поляризации свежеприготовленных растворов декстрозы: поляризуют тотчас же по прибавлении нескольких капель аммиака. Таким же образом действует едкое кали; по Гессе достаточно $0,022\%$ KNO , чтобы биротация почти тотчас пропала. Кислоты (серная, соляная) ускоряют, а спирты (этиловый, метиловый) замедляют переход вращ. спос. к 53° (Дюбрэнфо ¹⁾). По Прибраму (Pribram, 1888) окончательная вращ. спос. декстрозы в водном растворе уменьшается от углекислого аммиака и мочевины, но возрастает от ацетона; увеличение от ацетона происходит постепенно, в течении дней. Броун и Пикеринг (1897) заметили, что если вызывать быстро простую вращ. спос. в декстрозе прибавлением щелочи, то выделяется тепло.

Причина биротации декстрозы неизвестна. Предложено несколько объяснений. Одни считают вращ. спос. 106° , принадлежащею гидрату, а 53° ангидриду (Толене); другие, напротив, предполагают в водном растворе декстрозы медленное присоединение воды и переход альдозы в 7-атомный спирт (Якоби); третьи приписывают это изменение изомерному превращению. Последнее из этих мнений, высказанное впервые Дюбрэнфо, наиболее вероятно. Остается все-таки неизвестным, какая изомерия имеет здесь место; во всяком случае полимерии нет. Дюбрэнфо и после него Бешан принимали, что двойную вращ. спос. имеет кристаллическое водоизменение декстрозы, а простую—аморфное ²⁾.

Водные растворы декстрозы, содержащие около 1% ее, имеют большее внутреннее трение, чем чистая вода (Арениус ³⁾). По определениям Мускулюса и Мейера (1881) в 24 часа из 5 гр. в воде диализировали: декстрозы 3,89 гр., левулозы 3,5, сахарозы 3,19, мальтозы 2,49. Таким образом, гексозы проходят сквозь растительный пергамент в воду скорее биоз. Рывош (Rywosch, 1911) нашел, что чрез пергаментную бумагу в воду декстроза в 2% -ном растворе проходила скорее, когда вместе с нею было растворено 2% сахарозы, чем когда она была одна; в первом случае в данное время проходило декстрозы на $8-9\%$ больше, чем во втором.—Линде (Lindet, 1904) измерил электропроводность водных растворов сахаров и нашел, что если электропров. воды=1, то у сахарозы она 1,3, у левулозы 3,7, у декстрозы 5,1.—Валле (Vallet, 1910) пропускал ультрафиолетовые лучи электрической ртутно-кварцевой лампы чрез слои в 1,5 мм. водных растворов декстрозы. Лучи, убивающие кишечную бактерию (*Bacillus*

¹⁾ См. также Willstätter, Ch. Centralbl. 1913, II, 1209.

²⁾ О связи вращ. спос. декстрозы с явлениями изомерии по опытам Танре и др., см. дальше в этой главе.

³⁾ Вязкость водных растворов декстрозы при разных температурах изучал Powell, Ch. Centralbl. 1914, I, 1252.

coli), проходили через растворы декстрозы, если они содержат не более 20% ее. Более же крепкие растворы лишали лучи способности стерилизовать воду.

Выделение кристаллов декстрозы из водных растворов происходит вообще медленно, и растворы ее переходят легко в пересыщенное состояние. Возможно, что кристаллизации предшествует изомерное превращение. Выделение декстрозы из водного раствора в водном или безводном состоянии зависит от концентрации раствора и от присутствия готовых кристаллов того или другого рода. Чем крепче раствор, тем больше вероятности для выделения безводной декстрозы. Повидимому очень крепкие растворы (густые сиропы) декстрозы труднее кристаллизуются, чем слабые. В химии Гмелина (VII, 755; 1862) сказано, что водный раствор декстрозы, выпаренный до жидкого сиропа, застывает через несколько дней в зернистую массу; тогда как выпаренный до густого сиропа остается жидким от недостатка воды, пока не поглотит достаточно ее из воздуха. Подобное замечание сделал и Пру (в 1806 г.). Шейблер (1863) наблюдал, что свет ускорял кристаллизацию декстрозы из водного раствора, содержавшего левулозу. Кристаллизация декстрозы очень затрудняется нечистотой растворов; она очень медленна, и много декстрозы теряется в маточном растворе (Толенс). По сообщению Бера (Behr, 1882) безводная декстрога кристаллизуется из крепких водных растворов легче при возвышенных температурах, чем при низких. Он нашел, что температура 30—35° очень благоприятна для кристаллизации этого препарата ¹⁾.

Декстрога растворяется в спирте, трудно в абсолютном, легче в водном, и тем легче, чем слабее спирт; в кипящем растворимость лучше, чем в холодном. Растворяется в спирте труднее сахарозы. Антон ²⁾ нашел при 17,5° следующие количества безводной декстрозы в насыщенных и спиртовых растворах, когда вносил порошок безводной декстрозы в спирт:

Уд. в спирта:	0,837,	0,88,	0,91,	0,95.
Содерж. C ₆ H ₁₂ O ₆ :	1,95%	9,3,	17,74,	36,45.

После нескольких дней стояния немного декстрозы выделилось, и те же растворы содержали: 1,94; 8,1; 16,0; 32,5% декстрозы. При кипячении спирта уд. в. 0,837 (около 90% по Тралесу) с безводной декстрозой, 100 ч. спирта растворили 21,7 ч. декстрозы, или 1 ч. ее растворилась в 4,6 ч. спирта. По остывании и стоянии раствора часть декстрозы выделилась, но даже после 6 дней осталось ее в растворе больше, чем растворялось при взбалтывании, при той же низкой температуре, с порошком декстрозы. Следовательно, жидкость сохраняла долго пересыщенное состояние. Кристаллы, выделяющиеся по остывании или испарении спиртового раствора, состоят из водной или безводной декстрозы, смотря по крепости спирта. Они упорно удерживают спирт; Берцелиус заметил вкус его на препарате, сохранявшемся 16 лет. При растворении декстрозы в спирте происходит поглощение тепла (Антон). Насыщенный раствор декстрозы в кипящем абсолютном спирте мутится при остывании, выделяя сиропобразные капельки,

¹⁾ Поглощение декстрозы из водных и метильно-спиртовых растворов разными видами угля изучал Тюрк (Türk, 1906). Результаты его опытов приведены в Wichelhaus, Der Stärkezzucker, 154 (Leipzig, 1913).

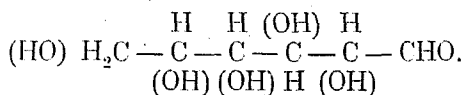
²⁾ Anthon, Jahresb. f. Ch. 1860, 507, и Gmelin Handb. d. Ch. VII, 761 (1862).

которые твердеют лишь чрез 5—6 дней. Вследствие малой растворимости в абсолютном спирте Соклет мог получить из 5 л. его только 3—4 гр. декстрозы. По определениям Трея (Трей) 100 куб. с. м. абсол. спирта растворяют при 17,5° 0,25 и при т. кип. 1,42 гр. безводной декстрозы. Спиртовые растворы декстрозы вращают плоскость поляризации вправо, тоже показывая явление биротации; при стоянии вращ. спос. понижается, но медленно и мало (Горзен-Деон, Трей).

Метиловый спирт растворяет декстрозу лучше, чем этиловый. Насыщенный при нагревании раствор мутится при охлаждении, но декстроза выделяется здесь не в каплях, а в кристаллах; при долгом стоянии можно получить крупные кристаллы (Соклет, 1880). К вращению плоскости поляризации метильно-спиртовые растворы относятся, как этильно-спиртовые; и здесь долго сохраняется двойная вращ. спос. (Дюбрэнфо).—В эфире декстроза не растворяется, и он осаждаёт ее из спиртового раствора, при чем декстроза выделяется в виде сиропа (Соклет).—Декстроза мало растворима в уксусной кислоте, уксусном эфире и анилине (Саксе); растворяется в пиридине (Беренд и Рот, 1904). Раствор в пиридине вращает плоскость поляризации вправо и тоже показывает явление биротации. По Гольти (Holtz, 1906), 100 гр. пиридина растворяют 7,62 гр. декстрозы при 26°. Нерастворима в ацетоне, который, будучи прибавлен к водному раствору в количестве более 50%, осаждаёт декстрозу (Прибрам, 1888).

Пахт (Pacht, 1889) нашел, что водные растворы декстрозы, как и некоторых других сахаров, могут растворять немного жира и еще больше эмульгируют его. Если жир содержит свободную олеиновую кислоту, то эмульгирование происходит в гораздо более сильной степени. Растительные жиры растворяются легче животных. Способность эмульгировать жиры у декстрозы гораздо слабее, чем у сахарозы. Многие минеральные соли растворяются в водных растворах декстрозы гораздо легче, чем в чистой воде, таковы: CaCO_3 , CaSO_4 , CaN_2O_6 , $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, CaC_2O_4 (Липман).

Изомеры декстрозы. Выше упоминалось, что существует много веществ того же эмпирического состава, как декстроза, но отличных от нее по свойствам. Часть изомеров отличается от декстрозы химическим строением, напр. инозит, представляющий 6-атомный спирт, левулоза, представляющая кетонспирт. Для многих изомеров однако нет основания принимать химическое строение, отличное от декстрозы, таковы: манноза, галактоза, гулоза, идоза, талоза, аллоза. Для объяснения различия этих изомеров принимают различное расположение атомов молекулы гексозы в пространстве, в особенности распределяя разными способами 4 НО около оси из 4 атомов углерода. Е. Фишер дает обыкновенной декстрозе (*d*-глюкозе) такое стереоизомерное строение:



Кроме приведенных изомеров и различных кетоз имеются еще гексозы, природа которых недостаточно изучена, и конституция их неизвестна. Все перечисленные изомеры не называются декстрозой. Но и „декстроза“ заключает несколько веществ, о чем выше тоже упоминалось. Во-первых, различают правую, левую и рацемическую декстрозу, которые все были получены Э. Фишером (1890). Во-вторых, для правой

декстрозы имеются 2 изомера с тем же знаком вращения. Левая и рацемическая декстрозы очень похожи на обыкновенную декстрозу, описанную в предыдущем и которую Фишер назвал *d*-глюкозой.

Левая декстроза или *l*-глюкоза получается из лактона *l*-глюконовой кислоты, как *d*-глюкоза из *d*-глюконовой. Представляет кристаллы, плавящиеся при 141—143°, сладкого вкуса, легко растворимые в воде и спирте; вращает плоскость поляризации влево, свежий раствор сильнее стоявшего; окончательная $[\alpha]_D = -51,4^\circ$. С пивными дрожжами не бродит.—*Рацемическая декстроза* или *i*-глюкоза получается из лактона *i*-глюконовой кислоты, как предыдущие получают из его изомеров, также смещением равных количеств правой и левой декстроз. Сироп, дает сочетание с фенилгидразином, т. пл. его 132—133°. С пивными дрожжами легко бродит, при чем разрушается правый изомер, а левый остается.

Танре (Tanret, 1895) выделил первоначально 3 видоизменения декстрозы: α , β и γ . Видоизменение α имеет вращ. спос. 106° , β (которое Танре получил в кристаллах) с вращ. спос. $52,5^\circ$ и γ с вращ. спос. $22,5^\circ$. Видоизменение γ имеет эту вращ. спос. лишь тотчас по растворении; при стоянии она возрастает и доходит до $52,5^\circ$, т. е. видоизменение γ переходит в β . Судя по криоскопическим определениям, все 3 разности имеют одинаковый молекулярный вес. Изомер α кристаллизуется из водного раствора декстрозы при обыкновенной температуре; в водном растворе он превращается в β , тем скорее, чем выше температура. Быстрота превращения зависит также от концентрации раствора, в слабом растворе оно происходит скорее; в крепких не идет до конца, и получается смесь α и β . При 0° превращение α в β происходило в 30 часов, при кипячении в несколько минут, при прибавлении 1% едкого кали мгновенно на холоду. Декстроза β при 19° быстро растворяется в половине своего веса воды; но через час выделяется осадок декстрозы α . Для растворения 1 ч. гидрата декстрозы требуется 1,09 ч. воды, или 1 ч. безводной декстрозы α растворяется в 1,32 ч., превращаясь в декстрозу β . Для растворения 1 ч. изомера β требуется на холоду 4,49 ч. 60%-ного спирта. Декстроза плавится при 144° ; если по расплавлении держать ее при 100° , то аморфное вещество через несколько часов кристаллизуется, и при этом получается изомер γ . Образование его из обыкновенной декстрозы начинается уже при 92° . Существование 2 изомеров декстрозы Эм. Фишер принимает также в метило-спиртовом растворе ее. Он заключил это из того, что при действии хлороводорода на раствор декстрозы в метиловом спирте получается 2 изомерных глюкозида, α и β .

Ру (Roux, 1903) высказал, на основании своих исследований, что существует не 3, а только 2 видоизменения правой декстрозы: α и γ Танре, а изомер β есть смесь этих 2 видоизменений. К тому же заключению пришли Армстронг, Эм. Фишер. Потом и сам Танре (1905) признал существование только 2 изомеров, α и γ . То, что он описал под названием β -глюкозы, есть смесь 36,8% α и 63,2% γ . Он предложил поэтому изомер, описанный им под назв. γ , называть β , а то, что было β , обозначать чрез ϵ . Таким образом, имеются лишь 2 изомера правой декстрозы: α с вращ. спос. 106° и β с вращ. спос. $22,5^\circ$, и затем смесь их ϵ с вращ. спос. $52,5^\circ$. Армстронг высказал мнение, что α и β декстрозы соответствуют изомерным α и β мегилглюкозидам, раньше известным.—Гудзон (1917) получил β -декстрозу с вращ. спос. 19° (тотчас по растворении) в водном растворе, в 80%-ном спирте

20,3°, в метиловом спирте 16,5°. Он же наблюдал вращ. спос. α -декстрозы тотчас по растворении 113,4° в воде, 115,2° в 80%-ном спирте и 121,5° в CH_4O ¹). Беренд (Behrend, 1904, 1907), растворив декстрозу α в воде, нашел после 23 час. стояния вращ. спос. +52,7°. Декстроза β чрез 8 мин. по растворении имела $[\alpha]_D = +23,28^\circ$; она плавится при 148—150°. Беренд получил декстрозу β кипячением α -декстрозы 10 мин. с сухим пиридином и взбалтыванием 32 часа на машине; при этом она выделяется в кристаллах. При действии смеси уксусного ангидрида и пиридина 2 дня на β -декстрозу при обыкновенной температуре получается ее пентацетильный эфир с т. пл. 130—131°. Из α -декстрозы получается тоже 5-ацетильный эфир, но с т. пл. 110—111. При охлаждении раствора α -декстрозы в пиридине выделяется β -декстроза в соединении с пиридином (Беренд, 1911).—Мангум (Mangum, 1917) превращал α -декстрозу в β перекристаллизацией из горячего пиридина; выделяется β -декстроза в соединении с 1 мол. пиридина, который уходит на обыкновенном воздухе или в эксикаторе; по растворении в воде начальная вращ. спос. этой β -декстрозы 20—25°, а окончательная 50—52° ²).—Декстроза, растворенная в пиридине (Гросман, 1912) или формамиде (Макензи, 1917), обнаруживает мутаротацию, исчезающую в пиридине гораздо медленнее, чем в воде; в формамиде скорость превращения меньше, чем в воде, но больше, чем в пиридине. В обоих не водных растворах декстроза мономолекулярна.

При описании свойств декстрозы говорилось, что она может являться в кристаллическом и аморфном состоянии. Эти 2 состояния были замечены уже давно. Бешан обратил внимание на то, что гидрат глюкозы, обезвоженный нагреванием без плавления, не гигроскопичен на воздухе. Между тем плавленная декстроза притягивает из воздуха воду и расплывается (Герен-Варри). Неизвестно, какое отношение имеет аморфность к видоизменениям α и β Танре. Возможно, что каждое из них имеет и аморфное, и кристаллическое состояние.—Лобри-де-Брюэн (1895) нашел, что при действии водной щелочи декстроза может переходить в левулозу и маннозу. Об этом будет сказано подробнее при описании химических свойств декстрозы.

Химические свойства декстрозы. Реакции декстрозы были предметом многих работ; из имеющегося в литературе материала остановимся на более важном.

Декстроза не стойка при действии тепла. При довольно слабом нагревании она переходит из одного изомерного состояния в другое; при более сильном нагревании выделяет воду, сперва только образуя ангидрид, способный возрождать декстрозу, а с поднятием температуры разлагается глубоко на множество продуктов, из которых декстроза уже не возрождается. Если нагревать декстрозу в пробирке на голом огне, то она плавится, затем желтеет, буреет, обугливается, распространяя запах жженого сахара и оставляя легкий пористый уголь. Если по расплавлению при 144° дать декстрозе остыть и держать ее несколько часов при 100°, то изомер α переходит в β (прежний γ) (Танре). Расплавленная декстроза, нагретая долгое время немного вы-

¹) Hudson, Chemical Abstracts, изд. Америк. Химич. Общ. 11, 591, 1838 (1917).

²) Hudson, Chemical Abstracts 11, 591 (1917); дал описание разделения изомеров α и β кристаллизацией в присутствии уксусной кислоты посредством внесения чистого кристаллика β -декстрозы.

ше своей точки плавления (при 150°), буреет и по охлаждении оказывается очень гигроскопическою (О. Шмидт). Около 170° безводная декстроза теряет 1 H_2O и, получив некоторую окраску, переходит в глюкозан $C_6H_{10}O_5$, который при действии воды может возрождать декстрозу (Желис). Дальнейшее разложение происходит еще ниже 200° ; вещество чернеет, выделяет газы и пары. По Пелиго всучивание декстрозы происходит между 210 и 220° и бывает сильнее, чем у сахарозы. Сперва получается бурое вещество растворимое в воде и горького вкуса; оно употребляется под названием *карамеля* или *жженого сахара* (*succe brûlé*). При сухой перегонке декстрозы получают окись углерода, углекислота, меган, искусный альдегид, фурфурол, ацетон, фуран и производные его, кислоты муравьиная, уксусная, пропионовая ¹⁾. При нагревании декстрозы в запаянной трубке Тенар получил жидкость, способную поглощать азот и кислород.

Глюкозан, $C_6H_{10}O_5$, полученный Желисом (1860), представляет безцветное вещество со сладковатым вкусом. Он неспособен бродить, но при действии разбавленных кислот возрождает декстрозу и тогда бродит с дрожжами.—Карамель, получаемый из декстрозы, вообще похож на получаемый из сахарозы, но несколько легче плавится, легче растворим в воде и менее растворим в спирте, который почти ничего не извлекает из этого карамеля. Абсолютный спирт осаждает из водного раствора черный сироп, притягивающий влагу из воздуха и дающий осадки с солями бария и свинца (Желис). Карамель, по Желису, представляет смесь 3 веществ: *карамелана*, *карамелена* и *карамелина*. Карамелан растворим в холодном 84% -ном спирте, в котором другие два нерастворимы; по обработке животным углем представляет безцветное вещество, расплывающееся на воздухе, горького вкуса, не дающее осадка с солями свинца в водном растворе. Карамелан не переходит в декстрозу при действии разбавленных кислот, чем отличается от глюкозана. Карамелен растворим в холодной воде, в которой карамелин нерастворим; имеет краснобурый цвет, на воздухе постоянен. Карамелин известен в 3 состояниях: α растворимый в горячей воде; β получаемый при выпаривании раствора α —карамелина; γ —ни в чем нерастворимый. Карамелин восстанавливает Фелингову жидкость.—В спиртовом маточном растворе по выделении карамелана остается бурое смолистое вещество, которое Рейхенбах, Фелькель, Поль называли *асамаром*. Это аморфное, желтое, плавкое вещество горького вкуса, растворимое в воде, абсолютном спирте и эфире: на воздухе расплывается; нейтрально, осаждается амиачным уксуснокислым свинцем. производит восстановления в уксуснокислой меди и амиачном азотнокислом серебре ²⁾.

При нагревании декстрозы с водою, повидимому, происходят разложения, подобные тем, какие наблюдаются и при сухом нагревании, только совершаются при более низкой температуре. Гоппе-Зейлер нагревал водный раствор декстрозы в запаянной трубке при 120 — 130° и получил бурый, расплывающийся сироп. По опытам Мунка (1877) водный раствор декстрозы, после нагревания 5—6 час. при 170 — 180° , не смотря на сильное побурение, не теряет способности бродить с дрожжами; жидкость имела сильно кислую реакцию, сладкий вкус с небольшою примесью горечи; газов почти не образовалось. При 200°

¹⁾ Wurtz Dict. 2 Suppl. IV, 766, и Lippmann, op. c. 301 (1904).

²⁾ Gmelin. Handb. d. Ch. VII, 684, и Lippmann op. c. 302.

давление в трубке получилось довольно сильное, вследствие образования большого количества углекислоты. На стенках трубки и в жидкости выделилось твердое, углистое вещество; фильтрат представлял прозрачную, желтую жидкость, с сильно кислую реакцией и с очень горьким вкусом; он восстанавливал Фелингову жидкость, но не бродил с дрожжами; содержал пирокатехин, но не имел муравьиной кислоты. Дегенер (Degener) нагревал декстрозу с 10% воды с восходящим холодильником при 130°; образовались декстринообразные вещества, со значительно меньшею восстановительною способностью, чем у декстрозы, но с увеличенною вращат. способностью. Рейман и Зульц (Raumann, Sulz) нагревали 39 гр. декстрозы с 50 куб. с. м. воды при 120° 3½ часа; разложилось около 20% декстрозы; образовался фурфурол, но не было ни кислоты, ни гумуса, ни декстрина. При 140° образуется больше фурфурола, немного гумуса (состава C₂₄H₂₂O₁₁); при 150° появляются следы муравьиной кислоты; при 160° ее было 0,4%, а гумуса (состава C₂₄H₂₀O₉) 11%; при 180° осталось только 20% декстрозы, между продуктами разложения тоже были муравьиная кислота, гумус и фурфурол (Lippmann op. с. 305).—Душский нагревал в аутоклаве при 130° 4 часа декстрозу одну и декстрозу с небольшим количеством воды. В первом случае вращат. способн. не изменилась, а восстановительная понизилась; во втором,—когда на 5 гр. декстрозы взят 1 куб. с. м. воды, вращат. способн. возросла, одновременно с таким же понижением восстановительной способности, как в 1-м случае. Все эти изменения были однако не велики. Зуев¹⁾ нагревал в водяной бане, с восходящим холодильником, 1%-ный раствор декстрозы; после 6 часов натравания поляризация раствора не изменилась и жидкость осталась безцветной, но восстановительная способность уменьшилась на ¼%. Приблизительно такой же результат получился, когда жидкость содержала еще ¼% KCl или NaCl. В присутствии же ¼% поташа, в тех же условиях, произошло значительное изменение: жидкость стала темнобурою, поляризация понизилась на 46% и восстанов. спос. на 34%. Подобные изменения, но в меньшей степени, происходили при нагревании с уксуснокислыми солями K и Na.—Антон (Anthon, 1860) сообщил, что насыщенный водный раствор чистой декстрозы в склянке, имевшей доступ воздуха, после нескольких дней стояния, обнаруживал при открывании запах ацетона. Гениг (Hönig, 1890) нагревал декстрозу с глицерином при 210°; получились продукты, похожие на карамель, которые не осаждались из водного раствора смесью спирта и эфира.

Траубе (Ber. 1874, 115) нагревал водный раствор сахара при 150—160° с платиновою чернью; сахар разложился, образовав углекислоту и какое-то летучее органическое вещество, выделяемое из водного раствора хлористым кальцием в виде легкой жидкости и дающее с иодом и едким кали иодоформ.

Разложения декстрозы лучами света или действием электричества пока производились только в присутствии воды.

Д. Бертело и Годешон (1910) действовали ультрафиолетовыми лучами ртутно-кварцевой электрической лампы в 110 вольт на расстоянии 2 с. м., при 80—90°, на 10%-ный водный раствор декстрозы; выделились газы, в которых на 100 об. горючих газов было 12 об.

¹⁾ Зуев, К вопросу о происхождении рафинадной патоки, в Записках Киевского Отд. И. Р. Технич. Общ. 1912 г.

СО, 12 об. СН₄, 76 об. Н и 22 об. СО₂. Позже (1913) они сообщили, что при 60° ультрафиолетовые лучи средней длины волны вызывают в водном растворе декстрозы тотчас выделение смеси окиси углерода и водорода. Разложение начинается ультрафиолетовыми лучами средней преломляемости, с длиной волны от 0,3 до 0,25 μ; при этом отделяется только альдегидная группа СНО и образует 2 об. окиси углерода и 1 об. водорода. Жидкость остается нейтральной и на холоду не восстанавливает Фелингову жидкость и серебрянный раствор. При действии коротких ультрафиолетовых лучей (с длиной волны менее 0,25 μ) разложение идет глубже: не только отпадает альдегидная группа, [но затрагиваются и спиртовые. Поэтому в смеси газов возрастает содержание водорода. Одновременно раствор получает кислую реакцию и способность восстанавливать на холоду Фелингову жидкость и серебрянный раствор, в газах появляются углекислота и метан. По отношению к лучам с длиной волны 0,3—0,25 μ манноза была одинакова с декстрозой.—Бьери и Анри (1910) заметили, что водный раствор декстрозы при действии ультрафиолетовых лучей в безвоздушном пространстве выделяет гораздо меньше газов, чем раствор левулозы в тех же условиях.—Эйлер и Линдберг (1912) действовали ультрафиолетовыми лучами на водный раствор декстрозы. Образовалась в жидкости кислота; при дальнейшем действии лучей выделялся газ, содержащий около 15% СО₂, 40% СО и 40% Н. Такое же разложение наблюдалось у маннозы и левулозы, только количественный состав газа был другой. При действии ультрафиолетовых лучей на водный раствор молочной кислоты она распадается на углекислоту и спирт.—Майер (1911) действовал лучами ртутнокварцевой лампы на 1—5%-ные растворы декстрозы в присутствии 0,01—0,1% соды: происходило уменьшение вращения плоскости поляризации, жидкость была нейтральна, слабо желтовата, содержала немного муравьиной кислоты, но распадаения до окиси углерода и других газов, как в опытах Бертелло и Гедешона, не было. Впрочем эти 2 химика действовали лучами при нагревании, а Мейер на холоду ¹⁾.

Ренар (1879) пропускал электрический ток чрез водный раствор декстрозы, подкисленный серною кислотою. Кроме газов, выделявшихся на электродах, получились триоксиметилен, муравьиная кислота и сахарная.—Бертелло (1904) сообщил, что, подвергая водный раствор декстрозы электролизу посредством переменного тока, он заметил распадение ее на спирт и углекислоту.—Лёб (1909) пропускал электрический ток чрез водный раствор декстрозы, подкисленный серною кислотою, с свинцевым анодом, не давая жидкости нагреваться. При этом на аноде вовсе не выделялось газов. В жидкости находились декстроза, *d*-арабиноза, их продукты окисления, кроме того муравьиные альдегид и кислота. По мнению Лёба декстроза распадается здесь сперва на формальдегид и арабинозу, СН₂О + С₅Н₇О₅ ²⁾.

Декстроза принадлежит к веществам легко окисляемым. В огне она вспучивается и сгорает пламенем, распространяя запах жженого сахара. Теплота горения 1 гр. декстрозы при постоянном объеме 3,762 б. кал. по Бертелло и Рекура (1887), откуда вычислена ими мо-

¹⁾ D. Berthelot, Gaudechon, Ch. Centralbl. 1910, II, 1038; 1913, I, 18, 100 и 388; Bieri, Henri и Ranc, ib. 1910, II, 1038; Euler и Lindberg, ib. 1911, , 1 1912, I, 1889; Mayer, ib. 1911, I, 1506; Jolles ib. II, 357.

²⁾ Renard, Jahresb. f. Ch. 1879, 482; Berthelot, Ch. Centralbl. 1904, II, 5; Löb, ib. 1909, I, 1807.

лекул. тепл. горен. 677,2 б. кал., теплота образования из элементов (алмаза) + 300,8 б. кал., из угля и воды—113.2 б. кал.; Штоман (1892), нашел мол. тепл. гор. 673,7 б. кал. при постоянном давлении; по Эмери (Emery, 1911) тепл. гор. на 1 гр. 3,739 б. кал. при постоянном давлении.—Кислород воздуха не действует на декстрозу при обыкновенной температуре. Действие происходит в присутствии некоторых веществ, щелочей (Ненцкий, Шейблер), платиновой черни (Лоев), и др. Циамидан и Зильбер (1914) не заметили никакого окисления, когда выставляли на солнце водный раствор декстрозы в стеклянной колбе; но если на 10 гр. декстрозы было прибавлено 8 гр. метаксилола, то поглощался из воздуха кислород и образовались углекислота, другие кислоты и глюкозон, $C_6H_{10}O_6 = HO \cdot CH_2 [CH(OH)]_3 \cdot CO \cdot CHO$.—Шейблер (Ber. 1883, 2434) наблюдал, что декстроза, левулоза и обращенный сахар, растворенные в известковой воде, быстро поглощают кислород из воздуха.—Ненцкий и Зибер (Journ. f. pract. Ch. [2], 26, 3; 1882) пропускали воздух чрез слабые водные растворы декстрозы, содержащие немного едкого кали или соды, при 40°; поглощался кислород до достижения постоянного веса. Окончательно поглощенное количество кислорода было 14,55—14,67% взятой декстрозы; при этом получилось около 2% углекислоты (на тоже количество декстрозы); значительная часть декстрозы превратилась в молочную кислоту. Кислород при этом не делался активным, потому что прибавленный бензол не окислялся в фенол. Окисление декстрозы происходило медленно. Она распадалась от действия щелочей, но поглощение кислорода шло независимо от этого распада.—Матюз (Mathews, Ch. Centr. 1909, I, 1645) нашел, что декстроза, левулоза, галактоза, мальтоза и лактоза в щелочном растворе быстро окисляются на воздухе, не окисляясь в нейтральном и кислом. Из перечисленных сахаров быстрее всех окисляется левулоза.—При пропускании кислорода чрез раствор декстрозы в спиртовом растворе едкого кали Радзишевский (1877) наблюдал свечение.—В струе кислорода смесь декстрозы с губчатую платиною при 140—150° начинает выделять углекислоту и воду; при 250° разложение декстрозы полное (Рейзе и Милон, 1843). По Деберейнеру (1843) водный раствор декстрозы не поглощает кислорода в прикосновении с платиновою чернью; но поглощение происходит, жидкость нагревается, и глюкоза окисляется в углекислоту и воду, если прибавляют раствор едкого кали. Лоев (Loew, 1890) заметил, что слабый раствор декстрозы при стоянии с платиновою чернью, поглотившую кислород, получает запах масла или сыра вследствие образования вышежирных кислот. Еще больше наблюдается это при нагревании раствора декстрозы с платиновою чернью при 60—70°. Если платина была освобождена тем или иным способом от кислорода, то указанного запаха не появляется. Иначе относились левулоза и молочная кислота: с ними не появлялось запаха старого сыра или масла, но образовалось небольшое количество муравьиной кислоты.—Горуп-Безанец (1863) нашел, что озон мало действует на водный раствор декстрозы; но в присутствии кали, натра или соды окисление происходит, и получаются кислоты угольная и муравьиная.

Легкость окисления декстрозы проявляется и в отношении к действию на разные химические соединения, способные отдавать свой кислород. Декстрозу окисляют не только сильные окислители, но и такие слабые, как окись меди. Это происходит частью от альдегидной

функции декстрозы, нахождения в ней группы СНО, частью от присутствия большого числа спиртовых водяных остатков:

При действии водорода в момент выделения из воды с амальгамой натрия обращенный сахар Линеман (1862) перевел в маннит. После Дьюар (1870) показал, что маннит образуется не только из левулозы, находящейся в обращенном сахаре, но и из чистой декстрозы. Выход маннита из нее мал. По Менье, вместе с маннитом, получается из декстрозы сорбит. Бушарда при действии амальгамы натрия и воды на декстрозу получил также молочную кислоту и спирты, вторичный гексильный, изопропильный и этильный. Маннит, которого образуется не более 7% (Браун), есть вторичный продукт, проноходящий от действия амальгамы натрия на маннозу, которая, в свою очередь, образуется из декстрозы изомеризацией под влиянием щелочи. Ипатьев (Ж. Хим. Об. 1912, [1], 1711) нагревал водный раствор декстрозы с восстановленным никелем и сжатым водородом (84 атм.) 6-7 час. при 130—135°; декстроза переходила в α -сорбит $C_6H_{14}O_6$ с хорошим выходом.

Хлор в отсутствии воды превращает декстрозу в бурые и черные вещества (Момене). В присутствии воды хлор окисляет в одноосновную, глюконовую кислоту, $(HO)CH_2 \cdot [CH \cdot OH]_4 \cdot CO_2H = C_6H_{12}O_7$; таким же образом действует и бром в присутствии воды (Глазиевц и Габерман, 1870). Следовательно хлор и бром с водою действуют лишь как окислители декстрозы.—При расстирании 2 ч. декстрозы с 20 ч. хлорной извести, масса делается сперва влажною; затем температура поднимается до 125°, происходит бурное выделение паров, и смесь твердеет, образуя углекислую и щавелевокислую известь; в присутствии воды при слабом нагревании реакция тоже идет бурно с образованием углекислой извести (Брейтигам, 1901).—При нагревании водного раствора декстрозы с иодом и двууглекислым кали образуется подоформ CHJ_3 (Миллон). При обыкновенной температуре, хотя бы и при содействии света, а также при 80°, иод не действует на декстрозу (Колля).

Лёб (Löb, Ch. Centr. 1908, II, 1018) нашел, что при кипячении декстрозы с водою и цинковую пылью получается ацетол, метилкетол и полиоксикислоты.—Паладиевая чернь, не содержащая кислорода, выделяет из декстрозы в присутствии воды при 40° углекислоту, при чем сама отнимает водород (Виланд, 1913).

Вода действует на декстрозу сильнее, чем простой растворитель. Выше сообщалось, что растворенная в воде декстроза в течение суток изменяет свою вращательную способность, понижая ее до вдвое меньшей величины. По достижении этой величины она не изменялась даже в течение 10 месяцев (Момене). Стерилизованный 10%-ный водный раствор декстрозы после 5 лет хранения в запаянной трубке остался без изменения (Бухнер, 1910). При описании действия тепла на декстрозу (с. 30) говорилось и об изменении декстрозы при нагревании водных растворов; а потому, собственно говоря, и там уже имело место действие воды на декстрозу. Те глубокие разложения, к которым способна декстроза при нагревании, происходили в присутствии воды, как это бывает нередко в химии, при более низких температурах.—По Субейрану (Soubeiran) крепкий водный раствор декстрозы при нагревании в соленой бане желтел, но в 40—80 час. вращ. спос. едва изменялась. К другому результату пришел Дупский (1911). Он нагревал крепкие водные растворы декстрозы от 2 до 24 часов в глицериновой бане с восходящим холодильником при 120—140°. Вос-

становительная способность по отношению к Фелинговой жидкости при этом [почти не изменялась, но вращательная способность понижалась.—Растворы содержали 50 и 66,6⁰/₀ декстрозы. Когда 66,6⁰/₀-ный раствор декстрозы нагревался в аутоклаве при 120°, то в первые 4 часа замечалось увеличение вращат. способности, а при дальнейшем нагревании было уменьшение. Присутствие незначительного количества молочной кислоты (1 куб. с. м. 1⁰/₀-ной кислоты на 10—15 куб. с. м. раствора декстрозы) несколько ослабляло это изменение. Нагревание с водою в присутствии незначительного количества щелочи вызывало большое понижение вращ. способности.—Ост (1911) тоже нашел, что декстроза при долгом нагревании ее нейтральных водных растворов изменяется, но слабее, чем в присутствии 2⁰/₀ H₂SO₄. Нейтральные растворы нагревались при 120—145°; они несколько бурели. По обезцвечиванию животным углем они показывали вращ. спос. слишком малую по сравнению с восстановительною способностью. Из этого видно, что образовались оптически недеятельные вещества, способные восстанавливать Фелингову жидкость; в числе их находился фурфурол ¹⁾).

Перекись водорода не действует на декстрозу при обыкновенной температуре (Ренар).—Эфрон (Effront, Ch. Centr. 1912. II, 108) при нагревании 10⁰/₀-ного водного раствора декстрозы с перекисью водорода получил кислоты уксусную, муравьиную, щавелевую, спирт и альдегид. Спирта было 1—9⁰/₀ разложившего сахара, смотря по быстроте отгонки. Если перегонку остановить, когда разложилась только половина декстрозы, то смесь кислот состоит из 60⁰/₀ летучих кислот и 29⁰/₀ щавелевой; когда нагревание останавливают по разложению 90⁰/₀ декстрозы, то щавелевой кислоты остается только 7⁰/₀. По исчезании всей декстрозы исчезает и щавелевая кислота. Выход летучих кислот довольно постоянен, составляя 60—63⁰/₀ разложившей глюкозы. На 1 ч. уксусной кислоты получается 4 ч. муравьиной.—По Вурстеру (Wurster, 1887) перекись водорода и при обыкновенной температуре действует на декстрозу, только очень медленно; тоже нашел и Кросс. Может быть противоречие в показаниях Ренара и этих химиков произошло от употребления разной концентрации перекиси водорода. Если вместе с перекисью водорода прибавить 0,01⁰/₀ железного купороса, то происходит сильная реакция, со значительным выделением тепла, уже при обыкновенной температуре. Образуются 15—20⁰/₀ муравьиной кислоты, 4—7⁰/₀ уксусной, 19—27⁰/₀ нелетучих, среди которых преимущественно тартроновая; кроме того получаются аморфные вещества, растворимые в смеси спирта с эфиром и способные давать озоны (Cross, Ch. Centr. 1898, II, 19).—Морель и Крофтс (1903), действуя большим количеством перекиси водорода на декстрозу в присутствии FeSO₄, получили кислоты гликолевую, глиоксилевую и триоксимасляную.—При действии перекиси водорода на щелочной раствор декстрозы, по Шперу (Spoehr, 1910), главный продукт муравьиная кислота в количестве 48,3—65,3⁰/₀ всего могущего образоваться количества, если бы весь С перешел в CH₂O₂. Образуются еще небольшие количества кислот угольной, гликолевой и α-оксиметил-d-арабовой кислоты. Если перекись водорода действует на декстрозу в присутствии следов соли закиси или окиси

¹⁾ Oppenheimer, Ch. Centralbl. 1912, II, 1811; Duschsky, ib. 1911, II, 1320; Ost, ib. 1518.

железа, то образуются CO_2 , CH_2O_2 и $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. По Глатфильду (Glattfield, 1913, II, 1737) при окислении декстрозы воздухом или перекисью водорода в присутствии щелочи не образуется ни лимонной, ни глюконовой кислот.—Павленко (Труды Лабор. Всерос. Общ. Сахарозав., Киев, 1913, 552) нагревал декстрозу с раствором перекиси водорода в водяной бане. На 1 гр. декстрозы брали 10 куб. с. м. 30%-ного раствора H_2O_2 ; уже через 10 мин. при 100° , и еще сильнее через полчаса, понижалась вращат. способн. раствора. Еще быстрее и сильнее понижалась она в присутствии щелочи: с 0,05 гр. KNO в 5 мин. вращат. способн. падала на половину. Достаточно 0,3 гр. KNO и 10 куб. с. м. 30%-ной перекиси водорода, чтобы при 100° совершенно разрушить 1 гр. декстрозы.

Сероводород не действует на декстрозу во водном растворе, на холоду и при нагревании, а также в присутствии HCl , ZnCl_2 , BaO (Эрвиг и Кениг, 1890). Поэтому, напр., Гюнфельд при выделении декстрозы из диабетической мочи осаждает спиртовую вытяжку ее основным уксуснокислым свинцем и из фильтрата, содержащего декстрозу, удаляет свинец сероводородом. Но он действует на декстрозу медленно при обыкновенной температуре в пиридинном растворе: Шнейдер (1916) получил при этом, по отгонке пиридина ниже 45° в пустоте, сиропообразное вещество, представлявшее смесь $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{SO}_5$ и $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4$.

Со многими кислотами, минеральными и органическими, декстроза дает сложные эфиры. Сильные минеральные кислоты производят и другие действия на декстрозу: вызывают изомерные превращения, отнимают воду, переводя, напр., в декстрины, производят и более глубокие разложения с выделением углекислоты и образованием кислот, муравьиной, левулиновой, и гумусообразных веществ. По Дюбрэнфо, серная и соляная кислоты ускоряют переход двойной вращательной способности в простую. Ост (Ost, 1905) нашел, что декстроза превращается в левулозу не только при действии щелочей, но и при действии серной кислоты.

Хлористоводородный газ прочно поглощается декстрозой (как и многими другими углеводами), при чем декстроза (в отличие от левулозы) не разлагается. При действии воды хлороводород удаляется совершенно из образовавшегося соединения (Панцер, 1915).—Декстроза растворенная в большом количестве крепкой соляной кислоты (уд. в. 1,19), уже при обыкновенной температуре ($10-15^\circ$) выделяет воду, образуя биозу. Это нашел Эм. Фишер (1890), растворив 100 гр. декстрозы в 400 куб. с. м. соляной кислоты; через 15 час. он выделил вещество состава $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{11}$, которое он назвал *изомальтозой*¹⁾. Ост (1895), повторив опыты Фишера, нашел, что при этом образуется также обыкновенная мальтоза. Если же раствор декстрозы в таком же количестве соляной кислоты той же крепости оставить испаряться в эксикаторе над известью, то получается сиропообразный остаток с свойствами декстринов. Ост называет их *глюкозинами*, но замечает, что они сходны с веществом, раньше описанным под названием *амигана*. Выделенный фракционированным осаждением (спиртом), глюкозин имел $[\alpha]_D$ от $+122,6$ до $+123,8^\circ$, возстановит. способн. 11,3—14,8 (принимая у декстрозы ее = 100); при нагревании с разбавленною

¹⁾ По Вильштетеру (Ch. Centralbl. 1913, II, 1209) изменение декстрозы в дымящей соляной кислоте происходит лишь в крепком растворе; вращения плоскости поляризации в слабом растворе ее оставалось дии без изменения.

серною кислотою давал кристаллическую глюкозу, но он не образует глюкозы при действии диастоза. Фридрих (1914) оставлял на 24 часа при 10° 25 $\%$ -ный раствор декстрозы в крепкой соляной кислоте, насыщенный хлороводородом. Растворенные твердые вещества после этого состояли из 67,7 $\%$ декстрозы, 17,6 изомальтозы, 8 мальтозы и 6,7 $\%$ неизвестных полисахаридов.—Декстринообразное вещество из декстрозы действием соляной кислоты было получено раньше Гримо и Лефевром (1886), но при нагревании. Они растворили декстрозу в 8 ч. соляной кислоты уд. в 1,026 и перегнали раствор на водяной бане в разреженной атмосфере. Остаток (сиропообразный) по растворении в воде осажден спиртом. Получилось в осадке вещество, похожее на ахродекстрин, с восстановительною способностью 17,8 $\%$ и вращ. спос. $+97,5^{\circ}$. Они высказали уже предположение, что в числе продуктов находилась также мальтоза.—По сообщению Зибена (Sieben, цитир. у Макеня) при кипячении со слабою соляною кислотою декстроза разлагается труднее левулозы: нагревание 3 часа с 7,5 $\%$ -ною соляною кислотою не разлагало заметно декстрозу, тогда как левулоза в тех же условиях разложилась бы совершенно.—Толенс (1880) получил из декстрозы при кипячении с соляною кислотою левулиновую кислоту, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ (ацетилпропионовая). С соляною кислотою она легче образуется, чем с серной. Декстроза нагревалась в водяной бане с 20 $\%$ -ною соляною кислотою, с восходящим холодильником. При этом выделяется гумусообразный остаток (гумин Берцелиуса); от него отцеживают и извлекают левулиновую кислоту из фильтрата эфиром. Из 10 гр. декстрозы и 20 гр. соляной кислоты после 20 час. нагревания получено 2 гр. гумина и 1,3 гр. чистого левулинокислого цинка. Конрад и Гутцейт, нагревая 105 гр. декстрозы с 9—10 $\%$ -ною соляною кислотою 17 час. с восходящим холодильником в соляной бане, получили 29 гр. неизменной глюкозы, 9,5 гумина, 31,1 левулиновой кислоты и 13,1 муравьиной.—Замеченное еще Толенсом (1880) образование из декстрозы муравьиной кислоты вместе с левулиновой дало Бертело (1897) основание выразить получение последней следующим уравнением: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Эта реакция, на основании теплот горения участвующих веществ по определениям Бертело, соответствует выделению тепла $+36,7$ б. кал. (распадение декстрозы на спирт и углекислоту $+33$, и распадение ее на 2 мол. молочной кислоты $+34$ б. кал.). Так как по Толенсу при действии серной кислоты на левулозу левулиновая кислота образуется гораздо скорее, чем из декстрозы, то было высказано предположение, что при действии минеральных кислот декстроза сперва превращается изомерно в левулозу, которая затем разлагается на кислоты левулиновую и муравьиною. Экенштейн и Бланксна (1910) считают вероятным, что из гексоз при нагревании с соляной кислотой сперва образуется оксиметил-фурфурол, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 = (\text{CH}_3\text{O})\text{C}_4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHO}$, который при действии соляной кислоты распадается по уравнению: $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 + \text{CH}_2\text{O}_2$. При таком ходе превращений из декстрозы сперва должна выделяться вода ($3\text{H}_2\text{O}$), а потом присоединяться ($2\text{H}_2\text{O}$).—Образование гумина при разложении декстрозы соляною кислотою ближе изучено было Конрадом и Гутцейтом (1886). Выходы гумина из сахаров не находятся в связи с выходами левулиновой и муравьиной кислот и, следовательно, гумин представляет продукт совсем другой реакции сахара. Декстроза при кипячении с 7—10 $\%$ -ною соляною кислотою дает больше гумина, чем при кипя-

чении с 7—10%-ною серною кислотою. Чем крепче кислота, тем больше выход гумина. При действии разбавленных кислот из левулозы получается больше его, чем из декстрозы. Процентный состав гумина, здесь образующегося, непостоянен и колеблется между 62,3 и 66,5% С и 3,7 и 4,6% Н; содержание углерода тем больше, чем крепче кислота.—При перегонке декстрозы с соляной кислотою образуется немного фурфурола, от $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{3}$ %, по определению Толенса (1890), тогда, как из пентоз получается 14—50%. Кунингам и Доре (Cunningham, Doré, 1915) получил при перегонке декстрозы (и других гекоз, крахмала и целюлезы) 1—2% омега-оксиметил фурфурола, который тоже осаждается флороглюцином. Лёб (Löb, 1909) полагает, что декстроза может распадаться на формальдегид и пентозу, $C_5H_{10}O_5$. Если действительно бывает такое распадение, то образование небольшого количества фурфурола при перегонке декстрозы с соляною кислотою может быть следствием образования небольшого количества пентозы.—При нагревании декстрозы с 10 ч. крепкой соляной кислоты в запаянной трубке на водяной бане 17 часов вовсе не образовалось левулиновой кислоты, а только гумусовые вещества (Wurtz, Diction. 2 Suppl. IV, 768).—Бертело и Андре при действии соляной кислоты на декстрозу получили гумусовые вещества, кислоты левулиновую, муравьиную и угольную, фурфурол и окись углерода. С крепкой соляной кислотой при 100° главный продукт реакции гуминовая кислота. В одном опыте 1 гр. декстрозы с 5 куб. с. м. крепкой соляной кислоты после 24 часов нагревания при 100° в запаянной трубке, наполненной хлороводородным газом, дал 1,3% CO_2 , 2,8% CO , 6,4% CH_2O_2 и 54,3% гуминовой кислоты. При нагревании декстрозы со слабою соляною кислотою Бертело и Андре получили кислоты левулиновую и муравьиную, приблизительно в отношении 1 мол. на 1 мол. Окись углерода может быть продуктом разложения муравьиной кислоты, так как, по их опытам, муравьиная кислота при нагревании с крепкою соляною кислотою (в тех же условиях, как декстроза) дает окис углерода; левулиновая в тех же условиях не образует ее, а также гумина. Гумин образуется из декстрозы быстрее левулиновой кислоты. Фурфурол не получается при нагревании в запаянных трубках, а только в открытых сосудах, но и тут лишь в незначительных количествах; напр. в одном опыте перегонки декстрозы с разбавленною фосфорною кислотою получилось лишь 0,43% фурфурола (на 100 декстрозы ¹).

Крепкая серная кислота при растирании с декстрозой растворяет ее на холоду без окраски (Булле, 1830), образуя декстрозо-серную кислоту, которая представляет кислый серно-кислый эфир декстрозы (Пелиго, 1838). По отношению к серной кислоте декстроза более стойка, чем сахароза, так как последняя буреет уже при простом обливания купоросным маслом. Декстроза обугливается при нагревании с 4 ч. купоросного масла, выделяя углекислоту и окись углерода (Фильоль). Декстрозо-серная кислота была анализирована Пелиго лишь в виде ее основной свинцовой соли. Он дал кислоте состав $C_{24}H_{48}O_{24} \cdot SO_3$.

¹) О действии соляной кислоты на декстрозу: Tollens, Liebigs Annalen d. Ch. 206, 226 (1880), и 243, 317 (1888); Tollens, Ber. 1890, 1751; Conrad и Gntzeit, ib. 1885, 439 и 1886, 2569, 2575, 2844; E. Fischer, ib. 1890, 3688; Grimaux и Lefevre, Jahresb. f. Ch. 1886, 1780; Ost, Ch. Zeit. 1895, 1506; Berthelot и André, Ch. Centralbl. 1897, I, 906; Löb, ib. 1909, II, 1321; Van Ekenstein и Blanksma, Maly's Jahresb. f. Thierch. 1910, 75; Friedrichs, Ch. Centr. 1914, I, 763; Harrison, ib. 2035; Panzer, Chemical Abstracts 9, 2212, (1915).

Возможно поэтому, что имеется здесь эфир не декстрозы, а какого-нибудь продукта уплотнения. Сама кислота известна лишь в водном растворе, в котором имеет вкус кислый и вместе сладкий. При выпаривании под уменьшенным давлением при обыкновенной температуре, скорее на водяной бане, распадается на глюкозу (какую—неизвестно) и свободную серную кислоту. Дает растворимую баритовую соль; с основным уксусно-кислым свинцом осаждается основная свинцовая соль.—Серная кислота, разбавленная некоторым количеством воды, медленно при обыкновенной температуре изомеризует декстрозу. Ост (1905) растворил 1,1 к. декстрозы в смеси 2 л. воды и 1 л. крепкой серной кислоты; после 4 месяцев стояния образовалось 5—10% левулозы и около 20% изомальтозы; маннозы не образовалось. Левулоза была выделена таким образом: сироп, полученный по удалении серной кислоты обычным способом, осаждался фракционированно спиртом, под конец обрабатывался смесью спирта и эфира; получился сироп, вращающий плоскость поляризации влево и из которого выделена была левулоза-известью при охлаждении.—Действуя серною кислотою в присутствии спирта при невысокой температуре, Мускулюс (1872 и 1881) перевел декстрозу в декстрин ($C_6H_{10}O_5$). Он плавил 30 гр. декстрозы в ее кристаллизационной воде; по охлаждении растворял понемногу в 30 гр. крепкой серной кислоты так, чтобы температура поднялась до 60° и жидкость побурела, прибавлял 800 гр. 95%-ного спирта, процеживал и оставлял стоять в закупоренном сосуде в прохладном месте. На следующий день образовалась муть, усиливавшаяся при дальнейшем стоянии. Осаждение оканчивалось в 3 недели, и на дне получалось камедообразное вещество. Жидкость сливали с осадка, который промывали 95% спиртом, растворяли в воде и выпаривали досуха. Получалось аморфное, почти безцветное вещество, легко растворимое в воде, откуда осаждается спиртом; оно не имеет сладкого вкуса, не восстанавливает Фелингову жидкость, не окрашивается иодом; при кипячении со слабою кислотою дает глюкозу. Вращ. спос. у этого декстрина вдвое больше, чем у декстрозы. Если это вещество осаждают из водного раствора абсолютным спиртом, и затем промывать им же, то получается белое аморфное вещество состава $C_{18}H_{28}O_{14} \cdot C_2H_6O$. Спирт не удаляется при 100°, но уходит при 110° или при кипячении с водою; тогда, по высушивании при 100°, получается очень гигроскопическое белое вещество состава $C_{18}H_{28}O_{14}$. Поэтому Мускулюс полагает, что и препарат состава $C_6H_{10}O_5$ есть в действительности $3C_6H_{10}O_5 = C_{18}H_{28}O_{14} \cdot H_2O$. Гениг и Шуберт (1886) получили декстрин подобным же способом, действуя крепкою серною кислотою $\frac{1}{2}$ часа при 35° на декстрозу, вливая в абсолютный спирт и оставляя на 12—24 часа; полученный декстрин имел $[\alpha]_D = +138,6^\circ$. Выше (с. 37) упоминалось, что Гримо получил декстрин из декстрозы действием соляной кислоты. Мускулюс (1872) высказал мнение, что при действии серной кислоты сперва образуется декстрозосерная кислота, которая при действии спирта разлагается с выделением декстрина.—При более сильном действии серной кислоты декстроза распадается, как и при действии соляной кислоты, на кислоты левулиновую и муравьиную, с одновременным образованием гумина. Разбавленная серная кислота действует в этом разложении слабее соляной кислоты (Толенс, 1888). Для получения левулиновой кислоты приходится декстрозу долго нагревать с разбавленною серною кислотою. Толенс (1880) получил из 50 гр. декстрозы, после нагревания 6 дней с 50 гр. и 450 гр., только

0,0377 гр. левулиновокислого серебра. При нагревании сахарозы со слабою серною кислотою, левулоза раньше исчезает, чем декстроза (Толенс). Конрад и Гутцейт потом показали, что из декстрозы можно получить такие же количества левулиновой и муравьиной кислот, как из левулозы, если действовать в надлежащих условиях. Они подтвердили, что слабая серная кислота действует на декстрозу гораздо медленнее, чем на левулозу.—Воль (1890) заметил, что при нагревании декстрозы в водяной бане 8 час. с 1⁰/₀ серною кислотою (50 куб. с. м. на 10 гр. декстрозы) происходило постепенное усиление вращения вправо и уменьшение восстановительной способности по отношению к Феллинговой жидкости; это указывало на образование декстрина.—Сестини (1880) нашел, что при 100° 0,5—3,2⁰/₀-ная серная кислота мало действует на декстрозу, но с 35⁰/₀-ною серною кислотою она образует много гумина, кислоты муравьиную и уксусную и немного угольной.—Ост (1911) нагревал 5 гр. декстрозы с 2 гр. H₂SO₄ и 100 куб. с. м. воды в водяной бане, с восходящим холодильником; декстроза постепенно разлагалась; после 8 час. нагревания разложилось ее 3,5⁰/₀, после 24 час. около 8⁰/₀. Вращательная способность понижалась медленнее восстановительной, может быть, вследствие образования каких-нибудь продуктов уплотнения; фурфуrolа не было. Если нагревать декстрозу с 2⁰/₀ серною кислотою выше 100°, в аутоклаве, то разложение ее происходит с выделением гумина. При 120° через 3 часа оставалось 91⁰/₀, а чрез 8 час. 71⁰/₀ декстрозы; при 145° через 3 часа было 63⁰/₀ и чрез 7 час. 25⁰/₀ ее. Это объясняет, отчего при действии серной кислоты на целлюлезу декстроза получается с большими потерями. При перегонке паром жидкостей, полученных в аутоклаве, в дистилате оказались муравьиная и левулиновая кислоты. Они составляли в одном опыте 56⁰/₀, а в другом 68⁰/₀ разложившейся декстрозы¹⁾.

Слабая азотная кислота на холоду переводит декстрозу в глюконовую кислоту; при нагревании азотная кислота образует сахарную кислоту, C₆H₁₀O₄ = CO₂H · [CH · OH]₄ · CO₂H, кроме того кислоты угольную, синильную, муравьиную, щавелевую и правую винную (Либих). Килиани нагревал 53 гр. декстрозы с 160 ч. HNO₃ уд. в. 1,2 12 час. при 40°, потом 59 час. при 50° и, наконец, 9 час. при 60°; получил 6,8 гр. щавелевокислой извести и 35 гр. сахарнокислой извести.—Толенс (1888) советует пользоваться получением сахарной кислоты для определения тожества декстрозы. Он выпаривает на водяной бане до сиропа 5 гр. декстрозы с 30 куб. с. м. азотной кислоты уд. в. 1,15, растворяет сироп в 20 куб. с. м. воды и нейтрализует поташем при нагревании; затем прибавляет уксусной кислоты и снова выпаривает до сиропа; при стоянии выделяются кристаллы кислого сахарнокислого кали, в количестве около 3,6 гр.²⁾—Ермаков (Ch. Repert. 1906, 83) нашел в числе продуктов действия азотной кислоты на декстрозу аммиак и приписывает этому факту большое значение в жизни растений, полагая, что разложение селитры глюкозами дает в них аммиак, нужный для синтеза белковых веществ.—При действии смеси дымящей

¹⁾ О действии серной кислоты на декстрозу: Gmelin Handb. d. Ch. VII, 748, 762 (1862); Ost, Ch. Centralbl. 1905, II, 616, и 1911, II, 1518; Ost, Ch. Zeit. 1905, 713; Musculus, Jahresb. f. Ch. 1372, 773, Comptes rendus 92, 528 (1881); Hömig u. Schubert, Ber. 1886, [2], 748; Tollens, Liebigs Annalen d. Ch. 206, 229 (1880), и 243, 317 (1888); Wohl, Ber. 1890, 2084; Sestini, Malys Jahresb. f. Thierch. 1880, 53.

²⁾ Gans u. Tollens, Liebigs Annalen 249. 217 (1888).

азотной кислоты и крепкой серной на холоду Карей-Ли (Carey Lea, 1868) получил нитродекстрозу в виде нерастворимого в воде вещества. Она легко растворяется в смеси спирта и эфира, слабо взрывает. По Вилло и Ленце (Will, Lenze), это пятиазотнокислый эфир, $C_6H_7(NO_2)_5O_6$; он восстанавливает Фелингову жидкость, начинает разлагаться при 50° .

Действие фосфорной кислоты на декстрозу изучали Бертело и Андре (1896). При нагревании в запаянной трубке при 100° 168 часов 3,349 гр. декстрозы, 16,78 гр. фосфорной кислоты (H_3PO_4) и 19,5 гр. воды произошло полное разложение декстрозы, и получено $1,4\%$ CO_2 , $0,59CO$, $10,7CH_2O$, $37,1$ леулиновой кислоты, $23,1$ гумина состава $C_{20}H_{14}O_6$. Когда 5 гр. декстрозы медленно перегонялись в струе водорода с 61,8 гр. H_3PO_4 и 200 куб. с. м. воды получилось $9,3\%$ CO_2 , $8,9$ леулиновой и других летучих кислот, $9,6$ гумина и $0,43$ фурфурола; проценты относятся к декстрозе. Во втором способе разложения получилось гораздо больше углекислоты, чем в первом. Отдельный опыт показал, что в этих условиях разлагается леулиновая кислота с выделением углекислоты. Нейберг (Neuberg, 1910) получил кальциевую соль декстрозофосфорной кислоты $CaC_6H_{11}PO_9 + 2H_2O$, действуя раствором хлорокиси фосфора в хлороформе на раствор декстрозы в воде в присутствии углекислой извести; из фильтрата осаждают спиртом. Белый порошок, растворимый в воде; раствор восстанавливает Фелингову жидкость, дает осадок с основным уксуснокислым свинцом в присутствии аммиака, но не дает осадка с магниезальной смесью. При кипячении с минеральными кислотами отделяет фосфорную кислоту. С дрожжами не бродит.

Сухой аммиачный газ при пропускании над безводною декстрозой при обыкновенной температуре поглощается ею; декстроза быстро плавится, желтеет и образует мелкие, игольчатые кристаллы (Лаборд, 1874). П. Тенар (1861) пропускал аммиак над кристаллами декстрозы, нагретыми при $100-110^\circ$; газ сильно поглощался, в тоже время перегонялась вода, содержавшая углекислый аммиак, а в остатке получалось бурое, азотистое вещество, не имевшее вкуса. При обработке его водным спиртом оно распалось на растворимую и нерастворимую часть. Нерастворимое вещество имело бурый цвет и содержало, по высушиванию в пустоте, около $52,3\%$ C (как в некоторых белковых веществах) и около 10% N; оно растворялось в воде, кислотах и щелочах, при кипячении с едким кали не выделяло аммиака¹⁾, восстанавливало аммиачный раствор солей меди. Дюзар (Dusart, 1856) долго нагревал декстрозу с водным аммиаком при 150° и получил азотистые, органические вещества, растворимые в воде, откуда спирт выделял осадки в виде тягучих нитей. Содержание азота получалось разное, доходившее до 14% ; в водном растворе танин производил осадок. По Саксе (Sachsse, 1877) при действии аммиака на расплавленную декстрозу или при нагревании ее с водным аммиаком получают бурые вещества горького вкуса, содержащие $2-11\%$ N и распространяющие при сильном нагревании запах жженого мяса. Небольшое количество аммиака уничтожает биротацию декстрозы в свежем водном растворе (см. выше с. 24). По Лобри-де-Брюэну (1895) аммиак в водном растворе, подобно едкому кали, медленно переводит при обыкновенной температуре часть декстрозы в леулозу и маннозу. Лобри-де-Брюэн (1894 и 1895) растворял декстрозу в метильно-спиртовом растворе

¹⁾ Альдегид—аммиачные соединения не выделяют аммиака со щелочами.

аммиака; при стоянии несколько недель выделились белые кристаллы, с т. пл. и разложения около 127° , оказавшиеся глюкозамином $C_6H_{13}NO_5$. Он имеет в водном растворе $[\alpha]_D = +19,65^{\circ}$ и изомерен с хитозамином, изоглюкозамином и акрозамином; его назвали *d-глюкозамином*. Разбавленные кислоты разлагают уже на холоду, образуя соль аммиака и декстрозу; солей не дает. При кипячении его водного раствора уходит часть аммиака и жидкость буреет, получая запах карамеля и пиридиновых оснований. Танре (Tanret, 1885) нагревал в запаянных трубках 30—40 час. при 100° 60 ч. декстрозы с 200 ч. аммиака в 25%; получился черноватый сироп, в котором находились углекислый аммиак, муравьинокислый аммиак и альбуминоидное вещество. Из сиропа Танре извлек хлороформом $1\frac{1}{2}\%$ органических щелочей, состоявших из α -глюкозина $C_6H_8N_2$, кип. при 136° и имеющего уд. в. 1,038 при 0° , и β -глюкозина $C_7H_{10}N_2$, кип. при 160° и с уд. в. 1,012. Они представляли бесцветные, подвижные жидкости с сильным запахом. Брандес и Штер (Brandes, Stoehr, 1896) нагревали 35 час. при 100° 6 ч. декстрозы с 10 ч. 25%-го аммиака и получили на 1 к. декстрозы: 2 гр. пиридина, следы пиразина ($C_4H_4N_2$), около 10 гр. метилпиразина ($C_5H_6N_2$, кип. $135-137^{\circ}$, уд. в. 1,0444), несколько дециграммов диметилпиразина ($C_6H_8N_2$, кип. при 155°) и триметилпиразина ($C_7H_{10}N_2$). Брандес и Штер высказали мнение, что глюкозины Танре тождественны с метил- и диметил-пиразолинами, полученными имп. Но Танре возразил на это, что он не перегонял свои продукты, как делали Брандес и Штер, и потому тождество здесь сомнительно¹⁾.

Действуя при обыкновенной температуре спиртовым раствором гидроксилamina (NH_2O) на декстрозу, Воль (Wohl, 1891 и 1893) получил кристаллы декстрозоксиама, $(HO)CH_2 \cdot [CH.OH]_4 \cdot CH : NHO = C_6H_{13}NO_6$. Он плавится при 135° . При выпаривании с крепким водным раствором едкого натра, происходит довольно сильная реакция, и образуются цианистый натрий и пентоза ($C_5H_{10}O_5$), оказавшаяся *d*-арабинозой. Если подействовать уксусным ангидридом на декстрозоксим при обыкновенной температуре, то образуется пентацетильное производное нитрила глюконовой кислоты.

С основаниями, в том числе щелочами, декстроза входит в очень непрочные соединения. Они разлагаются большей частью уже при обыкновенной температуре; при чем декстроза под влиянием основания подвергается очень сложным изменениям, состоящим частью в изомерных превращениях, частью в разложениях, с выделением и без выделения воды. Разложение еще более усложняется, если происходит при доступе воздуха, так как тогда поглощается кислород и происходит окисление. Смотря по условиям реакции, образуются разные продукты, иногда в большом числе одновременно.

Натровое производное декстрозы, вследствие непостоянства его, может быть получено лишь при действии спиртового раствора в отсутствии воды. По Генигу и Розенфельду (1877), натровое производное декстрозы, $C_6H_{11}NaO_6$, получается при действии этилата натрия на спиртовый раствор декстрозы. Мархлевский нашел, что декстрозат

¹⁾ Аммиачные производные декстрозы заслуживают нового подробного исследования, произведенного в больших размерах и при разных условиях; ибо и то, что уже об них известно, заставляет думать, что глюкозы составляют в растениях один из главных материалов для образования белковых веществ и алкалоидов.

натрия не реагирует в крепком растворе с фенилгидразином, и потому нужно принимать в нем отсутствие групп СО и СНО. Он очень гигроскопичен, притягивает на воздухе влагу и разлагается. При нагревании в струе водорода начинает разлагаться при 70° и превращается в бурое аморфное вещество.

Декстроза очень чувствительна к действию щелочей, даже разбавленных; жидкость окрашивается сперва в желтый, а потом в темно-бурый цвет, на холоду медленно, а при кипячении быстро. По Ватерману (Waterman, 1917) достаточно небольшой прибавки кислого фосфорнокислого кали, гликоля или аланина (0,2—1,0%), чтобы ослабить разлагающее действие 0,2 норм. щелочи на декстрозу. Незначительное количество щелочи уничтожает в водном растворе тотчас биротацию. Лобри-де-Брюэн (1895) нашел, что часть декстрозы превращается действием слабого раствора едкого кали в левулозу и маннозу. Количества их зависят от температуры и концентрации, но обыкновенно отношение между ними такое, что окончательно получается жидкость почти без вращательной способности. При более долгом стоянии щелочной жидкости она желтеет, буреет, и в тоже время в ней появляются кислоты. При нагревании декстрозы с водным раствором едкого кали исчезает щелочная реакция совершенно, если на 1 мол. КНО приходится 1 мол. декстрозы (Дюбрэнфо, 1851); при чем в числе продуктов нет муравьиной кислоты (Матей). Пелиго (Peligot, 1838) наблюдал, что при действии крепкого водного раствора едкого кали или натра на декстрозу, расплавленную в водяной бане, происходит сильная реакция, с выделением тепла и водяных паров; при этом масса буреет и в ней появляется соль глюциновой кислоты, которой Пелиго дал состав $C_8H_{12}O_6$, а Жерар $C_{12}H_{18}O_9$. Глюциновая кислота представляет аморфное вещество, растворимое в воде и спирте; анализированы ее кальциевая и свинцовая соли. Если смесь декстрозы со щелочью продолжать нагревать по образованию глюциновой кислоты, то масса чернеет; из водного раствора ее соляная кислота осаждает черные хлопья, растворимые в спирте и представляющие меласиновую кислоту Пелиго, в которой он нашел 61,9%С и 5,35%Н. При нагревании декстрозы со щелочами образуется молочная кислота. Гоппе-Зейлер (1871) нагревал в водяной бане 1 ч. декстрозы с $\frac{1}{2}$ ч. раствора едкого натра уд. в. 1,34 и равным объемом воды; при 96° произошла сильная реакция, и образовались молочная кислота, пирокатехин и другие продукты; выход молочной кислоты 15—20%. Шютценбергер получил 60% молочной кислоты, нагревая сахарозу при 150—160° с баритом. Ненцкий и Зибер (1881 и 1882) нашли, что молочная кислота образуется из декстрозы уже при действии более слабого раствора щелочи и при более низкой температуре, чем в опыте Гоппе-Зейлера. Они растворили 20 гр. декстрозы в 200 гр. воды, прибавили 40 гр. едкого кали и нагревали в водяной бане при 35—40°. В течение первых часов нагревания жидкость бурела, но затем стала светлеть и после нескольких дней нагревания обесцветилась. После 24 часов нагревания декстроза исчезала, и жидкость едва восстанавливала щелочной раствор окиси меди. Если точно нейтрализовать щелочь серною кислотой и извлечь эфиром, то в эфир переходит молочная кислота. Она соответствует приблизительно половине исчезнувшей декстрозы; главным продуктом разложения другой половины является какая-то кислота, не раст. орвмяя в эфире. Молочная кислота образуется и в еще более слабом растворе декстрозы, если увеличи-

вают количество щелочи. Натр действует как кали, но аммиак и углекислые щелочи не образовали молочной кислоты в условиях опыта Ненцкого и Зибер. Потом они нашли, что образование молочной кислоты из декстрозы действием слабого раствора щелочи при 40° происходит в той же мере и в отсутствии воздуха. Однако на воздухе при этом поглощается кислород; см. выше стр. 33.

Если вместо едкого натра взять соду, то поглощение кислорода декстрозою при 40° тоже происходит. Поглощение было и при концентрации соды как в крови, но очень медленное: декстроза поглотила только 0,2% кислорода. Щелочной раствор декстрозы разлагается также при стоянии при 15—20°, но чрезвычайно медленно. Вообще поглощение кислорода щелочными растворами декстрозы происходит столь медленно, что в животном организме, без содействия каких-либо других процессов, оно было бы недостаточно для сжигания сахара, введенного в организм, или в нем образовавшегося.

Киллиан (Kilian, 1882) смешивал раствор 1 ч. декстрозы в 1 ч. воды с раствором 1 ч. едкого кали в 1/2 ч. воды; происходило значительное выделение тепла, жидкость быстро приняла сначала желтый, потом красный цвет; по стоянии 36 час. или по нагревании несколько часов сперва при 35°, после при 60°, в жидкости оказывается много молочной кислоты, до 27% взятой декстрозы; декстроза исчезала совершенно. Шаде (Schade, 1906) высказал мнение, что известное побурение декстрозы со щелочью основано на образовании уксусного альдегида, способного образовать со щелочью альдегидную смолу. Он выискал условия, при которых щелочь действовала без побурения; и тогда декстроза распалась на уксусный альдегид и муравьиную кислоту без каких-либо других продуктов. Должно заметить, что после Иолес (1910) тоже получил уксусный альдегид при действии раствора щелочи на левулозу. Распадение декстрозы на уксусный альдегид и муравьиную кислоту: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_4O + 2CH_2O_2$, было бы аналогично распадению ее на спирт и углекислоту при брожении. Разница была бы лишь в ином распределении 4H между продуктами разложения.—Дюкло (Duclaux, 1886)¹⁾ сообщил, что в слабо щелочном растворе декстрозы, при доступе воздуха и действии солнечного света, она частью разлагается на спирт и углекислоту. В безвоздушном пространстве свет тоже вызвал появление спирта и углекислоты в щелочном растворе декстрозы, но в меньшем количестве. Как щелочь могут быть взяты кали и аммиак. В этиловый спирт превращалось 3—5% декстрозы; спирт и углекислота составляли 10% исчезнувшего сахара; кроме того появлялись муравьиная, уксусная и щавелевая кислоты. Эти продукты получались при полном отсутствии микроорганизмов и в герметически закрытых сосудах. Если вместо кали или аммиака взяты известь или барит, то на солнечном свете этилового спирта не образуется, а получают правую молочную кислоту, уксусная и угольная. Подобно декстрозе относился в обоих случаях молочный сахар. Бухнер и Мейзенгеймер (1905) получили 0,6 гр. молочной кислоты из 10 гр. декстрозы, 10 гр. едкого кали и 200 гр. воды при обыкновенной температуре на рассеянном свете; в темноте из тех же количеств получилось 1,5 гр. молочной кислоты. Одна вода в тех же условиях не образовала молочной кислоты из декстрозы в 2 года.

¹⁾ Duclaux, Comptes Rendus 103, 881 (1886). См. также подобные, но менее определенные наблюдения Цикеса (Zikes, Ch. Repertorium, 1904,66).

Мейзенгеймер (1908) оставлял декстрозу (и другие глюкозы) со слабым водным едким натром (приблизительно нормальным) в темноте на месяц и более, при обыкновенной температуре. Декстроза и левулоза дали при этом одинаковые продукты, именно: 50—60% недеятельной молочной кислоты, 0,5—2,0% муравьиной кислоты, 30—50% смеси многоатомных кислот общей формулы $(\text{C}_n\text{H}_2\text{O})_x$, где $x=4,5$ и 6. Около 1% сахара повидимому расходовалось на спирт и углекислоту. Не образуется кислот гликолевой, щавелевой, гликоля и глицерина. Галактоза в тех же условиях дала только 20% молочной кислоты. Неф (1908) при действии водной щелочи на декстрозу получил молочную кислоту и несколько изомерных сахаринов $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$. Неф (Nef, 1910) кипятил декстрозу с водным 8-норм. раствором едкого натра 7—8 часов. Получились молочная кислота, 1-оксипутиролактон ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$), α и β d-декстрометасахарин ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) и сравнительно мало α и β d-декстроизосахарина ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) (1).—Иоллес (Iolles, 1910 и 1912) оставлял растворы декстрозы и других сахаров в $1/100$ -норм. щелочи. В течение 24 часов во всех, кроме раствора сахарозы, происходило понижение вращ. спос., сильнее всего в 1—2%-ных растворах декстрозы. В 24—30 час. достигался минимум вращения. При этом образуются кислоты и происходит уменьшение щелочности. Если нейтрализовать появляющиеся кислоты, то процесс продолжается до полного исчезновения сахара. Образование кислот ускоряется окисляющими веществами, напр., перекисью водорода; в отсутствии воздуха замедляется. Во всех случаях была обнаружена муравьиная кислота; из сахарозы и левулозы получался тоже уксусный альдегид. В продуктах разложения 3%-го раствора декстрозы были молочная и уксусная кислоты и немного этильного спирта. По позднейшему показанию Иоллеса при щелочном разложении сахаров образуется тоже гликуроновая кислота ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$). Гликуроновая кислота получалась и при действии перекиси водорода на декстрозу. Она встречается иногда в моче в сочетаниях с другими веществами.—Шпер (Sper, 1910) при медленном действии щелочи на декстрозу получил 8 гексоз: неизменившуюся декстрозу, d-маннозу, левулозу, α и β d-глюкозы, d-аллозу, d-лактозу и d-псевдофруктозу; кроме того, тетрозу, триозу и диозу. Если одновременно со щелочью действует перекись водорода, то получают продукты окисления этих моноз, представляющие оксикислоты, описанные в работе Шпера. В $1/2$ -норм. едком кали с перекисью водорода получились большие количества муравьиной кислоты, немного углекислоты и гликолевой, новая гексоновая кислота $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$.—Работу Шпера продолжал Глатфельд (Glattfeld, 1913) и нашел, что получают одинаковые продукты окисления в щелочном растворе декстрозы при действии перекиси водорода и воздуха. „Гексоновая кислота“ Шпера оказалась пентоновою $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_6$, раньше известною, именно d-арабоновою. Глатфельд нашел еще в продуктах окисления одну из триоксимасляных кислот $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$, которую назвал d-эритроновою (продукт окисления эритрозы, образовавшийся из декстрозы), гликолевою ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$), глицериновую ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$) и особенно много муравьиной. В числе продуктов окисления не было ни манноновой, ни глюконовой, кислоты.—Нейберг (Neuberg, 1913) обнаружил в числе продуктов разложения декстрозы в щелочном растворе метилглиоксаль, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{COH}=\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ (альдегид пировиноградной кислоты). Он нагревал 9 гр. декстрозы с $1/2$ л. $1/10$ -

1) О строении этих сахаринов см. Nef, Ch. Centralbl 1910, II, 1370.

норм. раствора соды (или Na_2HPO_4) и 16,5 куб. с. м. фенилгидразина в водяной бане с восходящим холодильником 4 часа. По остывании получено 10 гр. метилглюкозаль-озакона. Фенилгидразин был прибавлен, чтобы вывести метилглюкозаль из сферы реакции и не дать ему подвергаться дальнейшим превращениям от действия щелочи. Метилглюкозаль получался тоже, когда Нейберг (1915) нагревал при 100° в закупоренном сосуде 8 час. 6 гр. декстрозы с 300 куб. с. м. 10% -ного водного аммиака; получено 2,6 гр. озакона метилглюкозалья. Подобным же образом относились к аммиаку некоторые другие глюкозы и некоторые пентозы.—Фернбах (Fernbach, 1914) нагревал при 50° раствор в воде 5% декстрозы и 2% соды; декстроза разлагалась, и продуктами были метилглюкозаль и уксусная кислота; при чем нагревание производилось и под обыкновенным давлением, и в пустоте, и в водороде. При 100° в присутствии 5% соды около 6% декстрозы перешло в свой изомер, уксусную кислоту. Молочной кислоты в этих условиях не образовалось, а сама она давала пировиноградную кислоту¹⁾.

В предыдущем неоднократно упоминалось, что щелочи разлагают декстрозу, образуя кислоты, содержащие больше кислорода, чем сама декстроза. Эти кислоты образуются не только при доступе воздуха, но и в отсутствии его. Поэтому необходимо, чтобы одновременно с ними образовались продукты, содержащие больше водорода, чем декстроза. На это обстоятельство обратил внимание еще Бертелло в 1860 г. (Ch. organ. II, 235) и сравнил его с тем, как бензойный альдегид при действии щелочи образует одновременно бензойную кислоту и бензильный спирт. Так как декстроза есть альдегид, то подобный ход превращения и здесь возможен.—Образование кислот с 5, 4 и 3 паями С (арабоновой, триоксимасляной и глицериновой) говорит в пользу мнения, высказанного Лёбом (Löb, 1909 и 1910), что декстроза в щелочном растворе, даже при такой слабой щелочности, как щелочность нормальной крови, распадается на формальдегид и пентозу. Нужно принять только еще, что отделение формальдегида происходит и дальше, у пентозы, тетрозы, триозы, что и высказал Глатфельд (1913). По мнению Нефа (1914) в слабо-щелочном растворе окончательно устанавливается равновесие между 93 различными веществами. При этом, в отсутствии окислителей, всетаки образуются спирто-кислоты, с C_3 , C_4 , C_5 и C_6 (сахариновые кислоты и др.). Если же присутствует воздух, то образуются кислоты угольная, муравьиная, гликолевая, шавелевая, глицериновая, 4 триоксимасляных, 8 тетраоксиалериановых и 8 тетраоксиапроновых (Неф)²⁾.—Формальдегид, отделяющийся от моноз при действии щелочи, может окислиться в муравьиную кислоту, которую издавна находили в продуктах разложения сахаров щелочью,

¹⁾ О действии щелочей на декстрозу: Hönig u. Rosenfeld, Jahresb. f. Ch. 1877, 900; Lobry de Bruyn, Maly's Jahresb. f. Thierch. 1895, 60; Gmelin Handb. d. Ch. VI, 594, и VII, 752; Hoppe-Seyler, Maly's J. f. Thierch. 1871, 25; Nencki u. Sieber, ib. 1881, 72; и 1882, 359; Nencki u. Sieber, Journ. f. pract. Ch. [2], 26 (1882); Kiliani, Ber. 1882, 136 и 699; Duclaux, Comptes rendus 103, 882 (1886) и Dingler's Journ. 293, 46 (1894); Mathews, Ch. Centralbl. 1909, I, 1645; Oppenheimer, ib. 1912, II, 1811; Schade, ib. 1906, II, 1774; Meisenheimer, ib. 1908, I, 1833; Nef, ib. 1908, I, 236, ib. 1910, II, 1370, ib. 1914, I, 1491; Spoehr ib. 1910, I, 1594; Glatfeld, ib. 1913, II, 1737; Neuberger ib. 1913, II, 1789. Fernbach, ib. 1914, I, 1820. См. также цитаты, приведенные дальше. О разложении декстрозы при нагревании со слабым раствором поташа по Зуеву выше стр. 166.

²⁾ Löb, Ch. Centralbl. 1909, II, 1321, и 1910, I, 427; Nef, ib. 1914, I, 1491.

и при том иногда в большом количестве. Если мы сравним медленное действие щелочей и кислот, то увидим такое различие: кислоты содействуют дальнейшему уплотнению декстрозы, вызывая образование декстрина, изомальтозы, мальтозы; щелочи, напротив, стремятся привести декстрозу к ее мономеру, формальдегиду.

При более сильном действии щелочи, кроме вышеприведенных (с. 43) аморфных кислот, получают летучие продукты. В числе последних Рохleder нашел ацетон, Эмерлинг (Emmerling, Ber. 1883, 837) нашел ацетоль, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})=\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$, представляющий оксиацетон или спирт, соответствующий пировиноградной кислоте. Это безцветная жидкость с ароматным запахом, перегоняющаяся около 50° в разреженной атмосфере, растворимая в воде, выделяющая закись меди из Фелинговой жидкости уже на холоду. Эмерлинг получил ее, внося понемногу кусочки едкого кали в безводную декстрозу, расплавленную в реторте, и собирая дистилат, в котором и находился ацетоль.

Известь и барит вообще действуют на декстрозу, как щелочи. П. Берцелиусу декстрозу можно соединить с таким количеством извести в водном растворе, что совершенно исчезает сладкий вкус; если затем выпарить при слабом нагревании до сиропа, то по охлаждении получается мягкое, липкое вещество, растворимое в спирте. При кипячении водного раствора жидкость бурет, и осаждается углекислая известь. Декстроза, будучи смешана с гашеной известью, превращается в слизистую массу; в воде она мало-по-малу растворяется, и в растворе находится основное соединение декстрозы с известью. Из раствора спирт осаждает белые хлопья; по промывке спиртом остается белое вещество, притягивающее из воздуха влагу, при чем делается просвечивающим. При высушивании немного бурет. В сухом веществе Берцелиус нашел $24,26\%$ CaO . При действии углекислоты на водный раствор этого соединения осажается углекислая известь, а декстроза остается в растворе, сохраняя первоначальные свойства. Если оставить стоять раствор декстрозы в известковой воде, то чрез некоторое время щелочная реакция исчезает, и углекислота уже не производит осадка; тогда, по осторожном осаждении кальция шавелевою кислотою, в растворе оказываются органические кислоты (Пелиго). По Берцелиусу, при обыкновенной температуре, без доступа воздуха, в 2 недели известь в водном растворе декстрозы образовала лишь немного глюциновой кислоты (см. выше стр. 43). П. лиго (1879) получил вещество состава $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, названное им *сахарином*, при кипячении водного раствора декстрозы с известью; при этом образуется тоже глюциновая кислота. По удалении извести шавелевою кислотою и выпаривании сироп чрез некоторое время кристаллизуется, выделяя сахарин. Сахарин растворим в воде, не имеет сладкого вкуса, не бродит с дрожжами, улетучивается без разложения, восстанавливает Фелингову жидкость лишь при долгом кипячении, довольно постоянен при действии минеральных кислот. Сахарин имеет $[\alpha]_D = +93,5^\circ$. При стоянии водного раствора или кипячении его получает кислую реакцию. Встречается в свекловичной патоке.

Раствор декстрозы с известью в воде поглощает при обыкновенной температуре из воздуха кислород (Шейблер, 1883¹).—Неф (1910) нашел,

¹) Бертело сообщил, что при нагревании сахара с натристой известью получается масляная кислота. См. Техн. X., т. VI, стр. 679. Там же об образовании жиров из сахаров.

что при действии барита в водном растворе на декстрозу образуются те же продукты, как при действии едкого натра.—Павленко (Труды Лаб. Взер. Общ. Сахар., Киев 1913, 545) нагревал в водяной бане $\frac{1}{2}$ часа 1-гр. декстрозы с 0,5 гр. барита и 100 или 50 гр. воды; правое вращение плоск. стп. поляризации исчезло и заменилось слабым вращением влево, $-0,3^\circ$ в 1-м случае и $-0,7^\circ$ во 2-м.—Вандер-Линден (van der Linden, 1916) разлагал обращенный сахар баритовою или известковою при 80° и получил кислоты сахаринную, глюциновую, меласиновую и щавелевую; молочной не было.—Если нагревать декстрозу с баритом в запаянной трубке при 240° , то получаются кислоты щавелевая, уксусная и муравьиная, немного пирокатехина и протокатеховой кислоты (Готье).—Лёб (Löb, 1909) заметил распадение декстрозы на пентозу и формальдегид при действии водной окиси свинца в тех же условиях, в которых из формальдегида получаются гексозы. То же распадение происходит при действии водного раствора едкого натра, как о том упоминалось выше.—Лобри-де-Брюэн (1897) получил из декстрозы при действии водной окиси свинца 2 изомера ее: *мтозозу* и *псевдофруктозу*. Глютоза оптически недеятельна; ее восстановительная способность вдвое меньше, чем у декстрозы. По Рубнеру (Rubner, 1885), если к раствору декстрозы прибавить уксусно-кислого свинца, нагреть и затем прибавлять по каплям аммиак, то жидкость и осадок сперва принимают желтый цвет, а потом красный¹⁾. Виндауз (Windaus, Ch. Centr. 1905, I, 1142) оставлял стоять декстрозу с аммиачным раствором окиси цинка; жидкость постепенно бурела и в ней появлялся метил-имидазол (метил-глиоксалин), $C_4H_6N_2 = (CH_3)C_3H_3N_2$. Это соединение относится к метилглиоксалу таким же образом, как глиоксалин ($C_3H_4N_2$) к глиоксалу (СНО.СНО). Выше (с. 45) упоминалось об образовании метилглиоксала из декстрозы при действии щелочи.

Декстроза растворяется в насыщенном растворе поваренной соли. Если такой раствор, насыщенный тоже декстрозой, оставить испаряться при обыкновенной температуре, то выделяются кристаллы соединения ее с хлористым натрием. Известны соединения $2C_6H_{12}O_6 \cdot NaCl \cdot H_2O$ (Пелиго) и $2C_6H_{12}O_6 \cdot 2NaCl \cdot H_2O$ (Штеделер). Они растворимы в воде, но в спирте растворяются труднее декстрозы; имеют вкус одновременно сладкий и соленый.—Юнг (Young, Ch. Centr. 1910, I, 517) получил сочетание фосфорнокислого натра с декстрозой, когда к раствору декстрозы, бродящей от действия дрожжевого сока или змиина (Daucheffe), прибавлял фосфорнокислого натра. Получается натровая соль кислоты $C_6H_{10}O_4 (PO_4H_2)_2$. Эта кислота очень непостоянна и легко распадается на фосфорную кислоту и вещество восстанавливающее Фелингову жидкость. Юнг описал соли ее с Pb, Ag, Ca; напр. $C_6H_{10}O_4 (PO_4Ca)_2 + H_2O$.—Гендерсон (Henderson, Ch. Centr. 1911, I, 1023) сообщил, что 2,4%-ый раствор декстрозы, содержащий Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 , при кипячении понижает свою вращательную способность и после 24-часового кипячения вращение падает до 0. Подобный раствор, подвергнутый долгое время температуре 38° , т.-е. температуре человеческого тела, тоже показывает значительное понижение вращения плоскости поляризации.—Дакин и Дудлей (Dakin, Dudley, ib. 1913, II, 794) получили при нагревании с водным раствором фосфорнокислого натра дистилат, в котором нашли метилглиоксаль, $C_3H_4O_2$, выделив его сочетание с пара-

¹⁾ О действии щелочного раствора окиси свинца на декстрозу Grossmann, Ch. Centralbl. 1905, I, 1592.

нитрофенилгидразином в виде красного осадка¹).—Чапман (Chapman, 1903) прибавлял аммиак к спиртовому раствору хлористого алюминия и декстрозы; получился белый, студенистый осадок соединения декстрозы с глиноземом, имеющий по высушивании в эксикаторе состав $3C_6H_{12}O_6 \cdot 5Al_2O_3 \cdot 11H_2O$. Это соединение нерастворимо в воде и спирте, растворяется в разбавленных кислотах. При кипячении с водою частью разлагается на декстрозу и глинозем; при 100° теряет 12% в весе и принимает бледножелтый цвет; при более сильном нагревании на воздухе загорается, сгорает очень быстро, оставляя смесь глинозема с углем.—Баудиш (Baudisch, 1917) нагревал растворы глюкозы с небольшим количеством какой-нибудь соли железа и содой и получил темный, буро-красно-фиолетовый раствор, в котором железо не обнаруживалось гематоксилином и который обладал способностью производить реакции восстановления. Он восстанавливал нитробензол в анилин и азотистокислые соли в аммиак, но не разлагал азотнокислых солей.—Свобода (Svoboda, 1895) действовал основным уксуснокислым свинцом (свинцовым уксусом) на 10%-ый водный раствор декстрозы. После 24 час. стояния появлялась желтоватая окраска и изменялась вращательная способность, что Свобода приписал образованию растворимых свинцевых сахаратов. По прибавлении к раствору спирта получают осадки непостоянного состава, содержащие окись свинца, глюкозу и уксусную кислоту, процентное содержание которых зависит от относительных количеств уксуснокислого свинца, сахара и спирта²).—Действие солей многих тяжелых металлов на декстрозу соединено с окислением ее и восстановлением металлического окисла до низшей степени окисления или до металла.

Выше упоминалось, что декстроза принадлежит к веществам легко окисляемым. В предыдущем описывалось отношение ее к свободному кислороду, галоидам в присутствии воды, к перекиси водорода, азотной кислоте. Окисляют декстрозу также окислы и соли многих тяжелых металлов.—По Кульману (Kuhlmann, 1859), декстроза переводит гидрат окиси железа в низшую степень окисления; еще сильнее действует водный раствор при кипячении. Растворы солей окиси железа при кипячении с декстрозой восстанавливаются в соли закиси (Гюнефельд).—Красное синильное кали в присутствии щелочи, нагретое до $60-80^\circ$, обесцвечивается, вследствие перехода в желтое синильное кали, когда вносят в него по каплям водный раствор декстрозы (Гентеле, 1859). Гентеле основал на этой реакции способ количественного определения декстрозы. Таруги и Никиоти нашли, что в очень слабых растворах при этом образуется преимущественно глюконовая кислота, а в крепких преимущественно угольная и уксусная.—При кипячении водного раствора декстрозы с двухромовокислым кали последнее не изменяется (Рейх), но свободная хромовая кислота легко окисляет декстрозу. По Гюнефельду (Hünefeld) при нагревании с хромовою и серною кислотами получается из декстрозы муравьиная кислота; по Либиху образуются тоже какие-то летучие альдегиды ($CH_2O?$).—Кипячение водного раствора декстрозы с перекисью марганца не вызывает никакой реакции; но если присутствует серная кислота, то результат как с хромовой кислотой: образуются муравьиная кислота

¹) Отношение декстрозы к гидросульфиту натрия ($NaHSO_3$) изучали Radlberger u. Siegmund, Ch. Centralbl. 1913, II, 854.

²) Об отношении декстрозы к уксусным щелочам см. выше с. 31.

(Гюнсфельд) и летучий альдегид (Либих). — Марганцевокислый калий в нейтральном растворе окисляет декстрозу уже при обыкновенной температуре в кислоты, угольную, муравьиную и щавелевую; при чем не образуется ни винной, ни других кислот, содержащих больше C_2 (Смолка, 1887)¹⁾. — Розенталер (1914) растворял 0,2 гр. декстрозы в 20 куб. с. м. слабой серной кислоты и прибавлял, не давая повышаться температуре, 0,4 гр. $KMnO_4$; избыток хамелеона разрушал щавелевую кислоту и перегонял. В дистилате качественными реакциями был доказан формальдегид. Залковский (1914) тоже получил CH_2O , нагревая декстрозу с $KMnO_4$ и слабую серную кислоту. — Витцманн (Witzmann, Ch. Abstr. 10,481) сообщил, что если декстроза окисляется минеральным хамелеоном в присутствии едкого кали, то ее окисляется больше, чем следует по количеству разложенного $KMnO_4$. Это показывает, что часть декстрозы здесь окисляется воздухом. Продуктами являются CO_2 и $C_2H_2O_4$; последней образуется тем больше, чем больше едкого кали взято. — Дорошевский (Ж. Хим. Общ. 1915, [1], 1313) изучал количественно окисление декстрозы при обыкновенной температуре, в водном растворе, хамелеоном в присутствии железного купороса. Последний содействует окислению сахаров хамелеоном. При равных условиях левулоза окислялась сильнее декстрозы. — Минеральный хамелеон в присутствии аммиака, хотя бы находящегося в очень малом количестве, образует с декстрозой (и другими сахарами) мочевины (Фос, 1916).

Гидрат окиси меди, по Мюлеру и Гагену (1880), не растворяется в водном растворе декстрозы, но растворяется в присутствии щелочи в синюю жидкость. Поэтому щелочь не производит осадка в водных растворах солей окиси меди, если присутствует достаточное количество декстрозы. Гидрат окиси меди может окислять декстрозу, сам переходя в закись. По Мюлеру и Гагену, при обыкновенной температуре это происходит лишь в том случае, когда окись меди была осаждена среди жидкости, содержащей сахар. Если же берется хорошо промытый гидрат окиси меди, то он уже не действует на водный раствор декстрозы при обыкновенной температуре; но действие происходит при долгом кипячении. Габерман и Гениг (Habermann, Hönig, 1881) подтвердили это показание; по их наблюдению, при кипячении декстроза тотчас начинает окисляться, но дальнейшее окисление идет медленно, тогда как у левулозы происходит быстро. Они нашли, что при этом образуются кислоты угольная, муравьиная, гликолевая и некоторые другие. В присутствии барита реакция идет гораздо скорее. — Залковский (1873) сообщил, что декстроза может образовать с гидратом окиси меди нерастворимое в воде соединение синезеленого цвета; в водном едком натре оно растворяется, и уже после растворения происходит окисление декстрозы с выделением закиси меди. Мюлер и Гаген (1878, 1880) подтвердили получение нерастворимого соединения декстрозы с окисью меди; смешивают растворы 1 мол. декстрозы, 5 мол $CuSO_4$ и 11 мол. $NaHO$ при охлаждении и через 20 мин. отцеживают осадок. Он представляет непостоянное соединение с окисью меди, потому что при промывке водою отдает немного декстрозы; всю же ее отмыть не удалось, и в осадке задержалось около $\frac{3}{4}$ первоначального количества ее. Йошимото (Yoshimoto, 1908) тоже

1) Если минеральный хамелеон действует на декстрозу в присутствии аммиака, чаеется мочевина (Фос, 1912).

получил осадок, содержащий окись меди и декстрозу. Если к водному раствору декстрозы и медного купороса прибавлять разные количества едкого натра, то в осадке получается, при известных пропорциях реактивов, значительная часть декстрозы; остальное остается в растворе. По Ишимото полное осаждение не достигалось ни при одной пропорции. — Количества окиси меди, которые может растворить декстроза в присутствии щелочи, непостоянны; они зависят от концентрации растворов, количества щелочи и порядка, в каком сливаются реактивы. Мюлер и Гаген (1880) сообщили, что количества растворенной окиси меди обыкновенно меньше, чем количества ее, которые может разложить декстроза до закиси меди. При возрастании концентрации щелочи увеличивается количество растворенной окиси меди до известного предела, за которым увеличение концентрации понижает растворение окиси меди. В одном ряду опытов наибольшее количество было 3 мол. гидрата окиси меди на 1 мол. сахара. Когда к раствору декстрозы прибавляли сперва раствор медного купороса, а потом едкий натр, то удалось получить в растворе больше окиси меди: при 16% NaHO растворилось 7 мол. CuO на 1 мол. декстрозы. Другие результаты получил Гросман (Grossmann, 1907), который нашел, что в присутствии едкого натра водный раствор декстрозы растворяет 1 пай CuO на 1 мол. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Это сопровождается значительным усилением вращ. способности, соединенным с переменою знака. В тех же условиях левулоза растворяла 2 пая CuO на 1 мол. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; это тоже сопровождалось переменою знака вращения и очень сильным увеличением вращ. способности. Павленко (Труды Лабор. Всер. Общ. Сахароз., Киев 1913, 595) исследовал действие порошка гидрата окиси меди на водный раствор декстрозы в присутствии едкого натра в водяной бане. Декстроза при этом легко окислялась. В 15 мин. происходило полное разрушение 1 гр. декстрозы 1 граммом гидрата окиси меди в присутствии 0,38 гр. NaHO . Но раствор получался желтый; если же взять больше едкого натра (до 0,984 гр.) и гидрата окиси меди (до 1,5 гр.) на тоже количество декстрозы, то раствор получается бесцветный, и поляризация его 0. Левулоза относилась к окиси меди, как декстроза, но сахароза, в присутствии того же количества щелочи, оказывалась гораздо более стойкою. Если нагревание не долее 15 мин., то убыли сахарозы, судя по поляризации, нет; при нагревании полчаса происходило уже заметное понижение вращения.

Не только гидрат окиси меди, но при известных условиях, и соли ее, в водном растворе, могут окислять декстрозу. Берцелиус сообщил, что основная уксуснокислая медь растворяется в большом количестве в водном растворе декстрозы; по отцеживании от осадка получают зеленый фильтрат, из которого при стоянии выделяется красный осадок, представляющий соединение закиси меди с каким-то нейтральным органическим веществом, выделяемым из осадка при помощи сероводорода. При кипячении получается еще больше красного осадка. Барфоед (Barfoed) нашел, что и средняя уксуснокислая медь восстанавливается декстрозою медленно при обыкновенной температуре и быстро при кипячении раствора. По Мюлеру и Гагену восстановление здесь неполное; что, по их мнению, происходит от того, что выделяются при самой реакции уксусная кислота, которая мешает восстановлению. — Монне (Monnet, 1889) сообщил, что нейтральный водный раствор медного купороса, насыщенный при обыкновенной температуре, способен окислять декстрозу и сахарозу. Реакция идет очень медленно при обыкновен-

новенной температуре и быстро при кипячении; в первом случае окисление заканчивается в несколько месяцев, а при кипячении в несколько минут, при чем получаются кристаллы металлической меди.

Наиболее легко происходит окисление декстрозы окисью меди, когда она действует со щелочью. Соли меди в присутствии глюкозы дают с избытком щелочи темносиний раствор, при нагревании которого образуется желтый осадок гидрата закиси меди или красный осадок безводной Cu_2O . Выделение закиси меди происходит и при обыкновенной температуре, но медленно. Эта реакция была открыта Троммером (Trommer, 1841) и оказалась очень чувствительной пробой на декстрозу; посредством ее можно отличать последнюю от сахарозы. Потом для аналитических целей эту реакцию видоизменяли различным образом. Наиболее употребительна так называемая Фелингова жидкость, предложенная Фелингом (Fehling, 1849 и 1858), представляющая водный раствор медного купороса, с сегнетовой солью (виннокислый кали-натр) и едким натром. В этой жидкости находятся сернокислый натр и виннокислая соль щелочи и меди, при чем медь, по всей вероятности, замещает спиртовые водороды винной кислоты; сверх того жидкость содержит свободную щелочь¹⁾.

Шер (Schaer, 1903) сообщил, что в реакции раскисления окиси меди до закиси декстрозою можно заменять кали или натр известью, баритом, магнезией, содой, бурою, пиперидином, коницином, никотином; но нельзя заменять щелочью цианистым калием, двуметаллическим фосфорнокислым натром, анилином.—Окисление декстрозы щелочным раствором окиси меди довольно сложное. Клаус (Claus, 1868) нашел в числе продуктов тартроновую кислоту, $C_3H_4O_5 = CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Го (Gaud, 1895), кроме тартроновой, нашел кислоты муравьиную, щавелевую, молочную, пирокатехин, 2 изомерные диоксифенилпропионовые кислоты²⁾; при избытке декстрозы были кислоты глюциновая и мелазинная. Неф (Nef, Ch. Centr. 1908, I, 236) получил при действии Фелинговой жидкости на декстрозу (также маннозу и левулозу) смесь кислот гликолевой, глицериновой, эритронной, d-глюконовой, d-маноновой, муравьиной и угольной. Из 100 гр. декстрозы получено 3,36 гр. CO_2 и 12,92 гр. CH_2O_2 . Сахаринов не образовалось.—Количественное отношение между окисленной декстрозой и разложенной окисью меди зависит от условий, в которых ведется реакция. Фелинг нашел, что при нагревании декстрозы с его раствором, содержащим медный купорос, сегнетову соль и едкий натр в избытке, на 1 мол. декстрозы расходуется 5 мол. окиси меди. Клаус (1871) своими опытами подтвердил это отношение. Оно сохранялось при большом избытке виннокислой соли и большом избытке едкого кали, а также и при малых избытках их обоих или одного из них. Та же пропорция получалась, когда виннокислая соль совершенно отсутствовала, а окись меди была взята в виде осажденного гидрата. Для получения постоянных количественных результатов, по Клаусу, нужно избегать только одного: декстроза не должна приходиться при высокой температуре в прикосно-

¹⁾ О двойных медно-щелочных солях винной кислоты: Masson u. Steele, Ch. Centralbl. 1899, II, 29; Bullnheimer u. Seitz, ib. 702, и 1900, I, 965; Marre, ib. 1905, II, 615; Pickering, ib. 1911, I, 1047; Rosenkranz, ib. 1764. Штолле (Stolle, Ch. Repert. 1904, 322) выделил в синих кристаллах главную составную часть Фелинговой жидкости, представляющую виннокислую соль K, Na и Cu.

²⁾ Нахождение этих 2 кислот в числе продуктов окисления требует подтверждения.

вение со щелочью. Другие химики получили, однако, результаты, несогласные с показаниями Фелинга и Клауса.—Дегенер (Degener, 1881) нашел, что если на 3 пая меди в растворе меньше 4 паев свободной щелочи, то при $\frac{1}{2}$ -часовом кипячении получаются неодинаковые количества закиси меди, при одном и том же количестве декстрозы, но при 16 и 18 паях сегнетовой соли. Когда же на 1 пай меди, щелочи 4 пая и сегнетовой соли 16 или 18 паев, то после $\frac{1}{2}$ -часового кипячения получается количество чистой закиси меди, соответствующее 6 паям CuO на 1 мол. декстрозы. При кипячении 15 мин. реакция еще не кончена. Количество щелочи больше 4 паев, если оно не чрезмерно велико, не изменяет вышеприведенное отношение между декстрозой и разложенною окисью меди. Присутствие менее 16 паев сегнетовой соли вредно для полноты реакции. Концентрация раствора в известных пределах не влияет. В растворах, приготовленных по рецепту Фелинга¹⁾, 1 мол. декстрозы соответствует 5,25—5,67 паям CuO .—Мюлер и Гаген (1880) достигали разложения 5 паев гидрата окиси меди 1 молекулой декстрозы, употребляя только 1 пай щелочи; но для этого приходилось кипятить часы. Увеличение количества щелочи значительно ускоряет реакцию. При избытке окиси меди и 2 паях щелочи декстроза может разложить до 5,5 паев $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Если не нагревать до кипения, то для полной реакции требуется больше 1—2 паев щелочи. При обыкновенной температуре восстанавливается только 2—2,5 пая CuO , при 60—90° не более 4 паев. При большом избытке щелочи часть закиси меди может остаться в растворе.—По Сокслету (Soxhlet, 1880) при работе точно по указаниям Фелинга 1 „эквивалент“ декстрозы восстанавливает не 10 „эквивалентов“ (=5 паям), а 10,1 „эквивалентов“ окиси меди. Отношение между декстрозой и окисью меди зависит от концентрации; чем крепче раствор, тем меньше сахара потребляется для полного восстановления медного раствора. Если окись меди в избытке по отношению к декстрозе, то окиси меди восстанавливается больше. Если приливать постепенно раствор декстрозы к кипящему медному раствору, то первые порции восстанавливают больше окиси меди, чем последние.

Декстроза не дает осадка с амачным раствором окиси меди, вследствие большой растворимости в амиаке соединений декстрозы с окисью меди (Гинье, 1889). Если же приготовить крепкий водный раствор сернистого купрамония, не содержащего избытка амиака, то он дает осадок в растворе декстрозы, растворимый в избытке реактива; но он не производит осадков в сахарозе и левулозе. При стоянии 3 года 50 гр. декстрозы в растворе с 150 гр. CuSO_4 и 200 куб. с. м. 25%-ного амиака образовались щавелевая кислота и около 2 гр. глиоксалин-карбоновой кислоты (импидазол-4-карбоновой) $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ (Виндаус и Ульрих, 1914). Об образовании метил-глиоксалина из декстрозы см. выше с. 48.

Азотнокислый висмут при нагревании с водным раствором декстрозы и соды вызывает бурое окрашивание жидкости и осадка (Бетгер). Бетгер предложил пользоваться этой реакцией для открывания декстрозы в сахарозе и моче.—Декстроза загорается при распырании с 6 ч. перекиси свинца (Бетгер).—Либих заметил, что цианистая ртуть вос-

¹⁾ Рецепт Фелинга: 192 гр. сегнетовой соли, 600—700 куб. с. м. раствора едкого натра уд. в. 1,12 и раствор 40 гр. медного купороса в 160 куб. с. м. воды; все разбавляется до получения 1154,4 куб. с. м. при 15°.

становляется до металла при кипячении со щелочным раствором декстрозы. Кнап (1870) предлагал эту реакцию для количественного определения декстрозы; но предложенный им способ не вытеснил общепотребительного, основанного на кипячении с Фелинговой жидкостью.—Герцфельд (Herzfeld, 1888) получил при действии красной окиси ртути и барита на водный раствор декстрозы, по видимому при обыкновенной температуре, кислоты муравьиную, гликолевую и глюконовую; не образовалось ни триоксимасляной, ни глицериновой кислот. Если вместо красной окиси ртути взять желтую, то реакция идет сильнее, и глюконовой кислоты получается меньше. Гефтер (Heftcr, 1890) добывал глюконовую кислоту из декстрозы кипячением 10% водного раствора с желтой окисью ртути (без барита), до прекращения восстановления последней, и процеживанием горячей жидкости. Из фильтра кристаллизовалась глюконовокислая закись ртути.—Из водного раствора азотнокислого серебра декстроза выделяет при кипячении черный осадок металлического серебра (Бауман). Аммиачный раствор азотнокислого серебра дает с декстрозой серебрянное зеркало на холоду или при нагревании (Либих). Окись серебра образует гликолевую кислоту (Киллиан), аммиачный раствор серебра—кислоты муравьиную, щавелевую и др. (Толсен). Неф (1908), действуя окисью серебра в слабо-щелочном растворе, получил кислоты угольную, муравьиную и щавелевую.

Бензол с декстрозой при содействии крепкой серной кислоты образует аморфное сочетание с нею по наблюдениям А. Настюкова¹⁾. Он назвал его фенилдезоксин глюкозы. Это вещество содержало окисленную серу. Фенилдезоксин декстрозы представляет аморфное вещество бурого цвета, нерастворимое в воде, спирте, эфире, но растворимое в хлороформе, безводной уксусной кислоте и феноле. Вещество содержало 83,99% С, 6,28Н и 0,788S. Настюков и Котюков действовали на дезоксин цинком и уксусною кислотою и получили аморфное вещество, не содержащее серы и дающее светлокрасный раствор в уксусной кислоте, тогда как первоначальное вещество дает черный раствор. Этот дезоксин имел состав $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_6O_2(C_6H_5)_2$. Параллельно с дезоксином образуется при действии бензола и серной кислоты на декстрозу в большом количестве сульфобензоловая кислота. Если продукт взаимодействия декстрозы, бензола и серной кислоты не вливают в воду по образованию дезоксина, а оставляют стоять долгое время, то получается сульфодезоксиновая кислота, представляющая черное аморфное вещество, легко растворимое в воде и спирте. Первоначальный дезоксин, по растворении в безводной уксусной кислоте и по прибавлении к кипящему раствору его азотной кислоты уд. в. 1,4, дает нитросоединение, осаждаемое водою, при чем в фильтрате остаются нитробензойная и две динитробензойных (3,5 и 2,4) кислоты. Фенилдезоксин декстрозы, по исследованию Котюкова²⁾, оказался неотжественным с фенилдезоксин целлюлозы; это выяснилось при действии брома и воды на них.

При нагревании сахарозы с бромистым этилом и едким кали при 100° Бертелло получил этиловый эфир глюкозы, но неизвестно какой, декстрозы или левулозы. Это масло нерастворимое в воде, раствори-

¹⁾ А. Настюков, Ж. Хим. Об. 1907, [1], 1133, и 1911, [1], 689; А. Настюков и Котюков, ib. 1912, [1], 1152.

²⁾ Котюков, Ж. Хим. Об. 1914, [1], 345.

мое в эфире, горького вкуса, слабого ароматического запаха; восстанавливает Фелингову жидкость; при слабом нагревании с разбавленную серную кислоту возрождает спирт и глюкозу, способную бродить.— Э. Фишер (1895) получил сочетание декстрозы со спиртами, метиловым, этиловым, глицерином и др., нагревая декстрозу с соответственным спиртом и небольшим количеством хлороводорода. Фишер называет эти сочетания *глюкозидами*. Так при нагревании 1 ч. безводной декстрозы с 4 ч. метилового спирта и 0,25% хлороводорода с восходящим холодильником около часу получается много метилглюкозида, $C_6H_{11}(CH_3)O_6=C_7H_{14}O_6$. Фишер (1898, 1899) нашел, что при этом образуются 2 изомерных ряда глюкозидов, обозначаемых чрез α и β ; т. пл. α —метилглюкозида 164° , β —метилглюкозида 104° . Глюкозиды α разлагаются на спирт и декстрозу при действии фермента инвертина, но не разлагаются эмульзином, тогда как β разлагаются эмульзином и не разлагаются инвертином. Макень (Maquenne, 1905) получил только один β —метилглюкозид (т. пл. 104°), приливая до нейтральной реакции крепкого едкого кали (уд. в. 1,4) к раствору 10 гр. декстрозы в 125 гр. воды с 12 гр. сернокислого метила (сернокислого эфира метилового спирта). Буркело и Бридель (Bourquelot, Briedel, 1912 и 1913) нашли, что спиртовые глюкозиды образуются и в тех случаях, когда спирт и декстроза встречаются в присутствии надлежащего фермента. Если раствор декстрозы в 85%-ном спирте привести в прикосновение с эмульзином, взбалтывая время от времени, то образуется β -этилглюкозид. При действии спиртового раствора хлороводорода он может переходить в изомер α . Метилглюкозид α образуется из декстрозы и метилового спирта при действии фермента α -глюкозидаза уже при 2% C_2H_5O ; около 9% декстрозы в этих условиях перешли в эфир. С увеличением содержания метилового спирта возрастает количество глюкозида, достигая максимума при 16% C_2H_5O , при чем 50% декстрозы переходят в глюкозид. При дальнейшем нарастании содержания спирта количество глюкозида падает и доходит до 0 при 32% C_2H_5O . Буркело и Бридель (1914) получили при помощи энзима α -глюкозидаза α -глюкозиды гликоля и глицерина¹⁾. Образование спиртовых глюкозидов происходит, повидимому, довольно легко; по крайней мере, Талон (Talon, 1906) советует обращать внимание на образование их при анализе сахаристых веществ, когда сахар находится в спиртовом растворе в присутствии хотя бы следов кислоты, в особенности при нагревании. Так как эти глюкозиды не действуют на Фелингову жидкость, то образование их вызовет дефицит в определении декстрозы, основанном на восстановлении. Спиртовые глюкозиды легко разлагаются на свои производители при действии кислот или ферментов, но не разлагаются таким же образом щелочами. Они не восстанавливают Фелингову жидкость и не образуют сочетаний с фенилгидразином.

При нагревании декстрозы с органическими кислотами (уксусной, масляной, стеариновой) Бертело (1860) получил эфиры ее с этими кислотами. После Шютценбергер получил уксусные эфиры декстрозы нагреванием ее с уксусным ангидридом.—Масляный эфир, $C_{14}H_{22}O_7=C_6H_{12}O_6+2C_4H_8O_2-3H_2O$, Бертело готовил нагреванием масляной кислоты с безводной декстрозой 50—60 час. при 100° . Он представляет густое, желтоватое масло, очень горького вкуса, легко растворимое в спирте и эфире, мало растворимое в воде; на бумаге оста-

¹⁾ Bourquelot и Briedel, Ch. Centralbl. 1914, I, 149; Bourquelot и Aubry, ib., 792.

вляет пятно подобно жирам. Стеариновый эфир декстрозы, $C_{42}H_{78}O_7 = C_6H_{12}O_6 + 2C_{18}H_{36}O_2 - 3H_2O$, получен нагреванием 60 час. при 120° стеариновой кислоты с безводной декстрозой; выход очень мал. Это твердое, безцветное, воскообразное вещество; плавится как стеарин. Очень легко растворим в эфире, менее в абсолютном спирте, в воде нерастворим. При взбалтывании с водою образует опалезирующую жидкость, как бы слабую эмульсию. Восстанавливает Фелингову жидкость. При нагревании с соляною кислотою и спиртом образует стеариновый эфир этилового спирта и глюкозу, способную бродить¹⁾. Цемплен (Zemplen, 1915) приготовил β -пентастеарил-декстрозу, взбалтывая 12 час. 1,2 гр. β -декстрозы с 35 гр хлористого стеарила; кристаллизованный из ацетона эфир представлял микрокристаллические шаровидные агрегаты с т. пл. 78° и вращат. спос. $[\alpha]_D + 1,35^{\circ}$. Цемплен приготовил тем же способом и другие сложные эфиры декстрозы.

По Шютценбергеру (1869) укусный ангидрид действует очень сильно при своей точке кипения (138°) на декстрозу. При нагревании в открытом сосуде 1 ч. декстрозы с $2\frac{1}{2}$ ч. ангидрида получается диацетильный эфир, $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$, в виде твердого бесцветного вещества, легко растворимого в воде, спирте, эфире и укусной кислоте, очень горького вкуса. При нагревании этого эфира с новыми количествами ангидрида при 140° получился триацетильный эфир. Последний при 160° в 24 часа с избытком укусного ангидрида перешел в октаацетильный диглюкозовый эфир $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. Действие укусного ангидрида происходит легче, если прибавляется еще хлористый цинк или безводный укуснокислый натр. Франшимон (Franchimont, 1879), действуя укусным ангидридом и безв. укуснокислым натром, получил октаацетил-диглюкозу в виде белого кристаллического вещества, нерастворимого в воде. Эти эфиры выделяют всю укусную кислоту при нагревании с водою в запаянной трубке (Шютценбергер) или при стоянии сутки с крепкою серною кислотою (Франшимон). Эрвиг и Кениге (1889) вносили декстрозу в горячий укусный ангидрид, в котором растворено зерно хлористого цинка и кипятили 10 минут. Получилась пентаацетил-декстроза, $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$; кристаллы с т. пл. $111-112^{\circ}$, трудно растворимые в воде, легко в кипящем спирте, эфире, бензоле; восстанавливает Фелингову жидкость, но не реагирует с фенилгидразином. Октаацетил-диглюкоза при $\frac{1}{2}$ -часовом кипячении с укусным ангидридом и $ZnCl_2$ переходит в пентаацетил-декстрозу.—Франшимон (1892) потом тоже получил пентаацетил-декстрозу нагреванием декстрозы с укусным ангидридом и безводным укуснокислым натром. Но этот эфир имел другую т. пл., как эфир Кениге, а именно 134° . Когда же Франшимон действовал на декстрозу укусным ангидридом в присутствии $ZnCl_2$, то получил ту же пентаацетил-декстрозу, как Кениге, т.-е. с т. пл. 112° . Растворимость и вращ. способн. этих 2 изомеров тоже различны. Таким образом существуют 2 изомерных пентаацетильных эфиров декстрозы.

¹⁾ Berthelot, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, II, 289 (1860). Воскообразный продукт нагревания стеариновой кислоты с декстрозой для очищения плавят в водяной бане, по расплавлении прибавляют немного эфира и затем избыток гашеной извести; всю смесь держат 10 мин. в водяной бане. После этого извлекают кипящим эфиром; эфир из раствора отгоняют на водяной бане. Полученное вещество не должно краснеть лакмусовую бумажку в горячем спиртовом растворе; если же реакция кислая, то нужно повторить обработку.

Ср. выше 2 изомера метил-глюкозидов. Танре (Tanret, 1895) утверждает, что существуют 3 изомерных пентацетильных эфира декстрозы, с т. пл. 30° (α), 82° (β) и 111° (γ). Однако Танре принимал прежде также 3 изомерные декстрозы, а потом признал существование только двух; а потому и β -пентацетильный эфир не есть ли смесь изомеров α и γ ?—Лау (Law, 1908) при действии смеси уксусного ангидрида и хлористого цинка в безводной уксусной кислоте на декстрозу заметил выделение тепла и образование 4-уксусного эфира декстрозы, $C_6H_8(C_2H_3O)_4O_6$, в виде мелких, белых кристаллов, с т. пл. 98° .—Ост (Ost, 1913) получал α -пентацетил-декстрозу, действуя 50 куб. с. м. уксусного ангидрида и 1 капли крепкой серной кислоты на 5 гр. декстрозы при охлаждении.—Колли (A. Colley, 1870) приготовил ацетохлоргидрозу, $C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5Cl$, действием хлористого ацетила на декстрозу при обыкновенной температуре, при чем выделялись тепло и хлороводород. Ацетохлоргидроза бесцветна, кристаллическа, горького вкуса, нерастворима в воде, растворима в спирте, эфире, хлороформе, восстанавливает Фелингову жидкость.

Бензойные эфиры декстрозы получены впервые Бауманом (1886) действием хлористого бензоила на водный раствор декстрозы в присутствии едкого натра; они представляли кристаллические вещества ниже 100° . Панормов (1891) приготовил этим способом 4-бензоильный эфир в виде аморфного вещества с т. пл. 178° . Скрауп (1889) тем же способом получил пентабензоил-декстрозу, $C_6H_7(C_7H_5O)_5O_6$, в виде кристаллического вещества с т. пл. 179° ; этот эфир не реагировал с фенилгидразином. — Декстроза при нагревании 3 часа при 130° с 0,3% -ною щавелевою кислотю дает оксиметил-фурфурол, $C_6H_6O_3 = (C_4H_2O)_2C_2H_2O$. СНО (Ван-Экенштейн и Бланкма, 1910). — Сочетания декстрозы с орешковой (галловой) кислотой находятся в природных танинах из черпильных орешков (Фейст и Гаун, 1914).

Декстроза соединяется с альдегидами и кетонами, образуя соединения, подобные ацеталю; они могут образоваться в присутствии соляной кислоты, но разлагаются при кипячении с разбавленными кислотами. Не восстанавливают Фелингову жидкость; испробованные ферменты их не разлагали. Соединения декстрозы с уксусным и другими альдегидами впервые получил Шиф (1888); он соединял их в присутствии уксусной кислоты. Эти соединения представляли аморфные, очень гигроскопические вещества, нерастворимые в уксусной кислоте и абсолютном спирте и разлагаемые водою на свои компоненты.—Толене (1899) получил метилглюкозу, $C_7H_{12}O_6$, в виде кристаллов с $1/2 H_2O$, при стоянии декстрозы с 40% -ным водным раствором формальдегида и небольшим количеством соляной и уксусной кислот несколько месяцев. Метилглюкоза по обезвоживании плавилась при $179-189^{\circ}$, вращала плоскость поляризации вправо и восстанавливала Фелингову жидкость.—Лобри-де-Брюэн (1903) приготовил соединение декстрозы с формальдегидом сплавлением декстрозы с триоксиметиленом; сплав обрабатывался 3—5 мин. 90% -ною серною кислотю, после чего прибавлялся лед. Образуются 2 соединения: $C_7H_{12}O_6$ и $C_8H_{12}O_6$, первое кристаллично и пл. при $140-150^{\circ}$, второе сиропообразно. Они не восстанавливают Фелингову жидкости и не реагируют с фенилгидразином. При кипячении с разбавленными кислотами снова получают способность восстанавливать Фелингову жидкость, отчего их считают глюко-

зидамп.—Декстроза сочетается (с выделением воды) с хлоралем (Менье, и др.), ацетоном (Е. Фишер)¹⁾.

При нагревании декстрозы с анилином получается ее анилид, $C_{12}H_{17}NO_5 = C_6H_7(OH)_5 : NC_6H_5$ (Шиф, 1866); Сорокин (1886) получил его на холоду. Вращает плоскость поляризации влево; кислотами разлагается на анилин и декстрозу.—Фенилгидразин дает с декстрозой 2 производных: гидразон и озаон (Е. Фишер, 1884, 1887); оба вращают плоскость поляризации влево. Глюкозо-фенилгидразон, $C_6H_7(OH)_5 : N.NH(C_6H_5) = C_{12}H_{18}N_2O_5$, выделяется при действии 2 ч. фенилгидразина на раствор 2 ч. декстрозы в 1 ч. воды. Смесь делается желтоватою и выделяет чрез 2—3 дня бесцветные кристаллы гидразона; по сливании жидкости промывают эфиром, очищают растворением в спирте и осаждением эфиром²⁾. Гидразон очень легко растворим в воде и спирте, пл. при 145°; соляная кислота разлагает его на хлористоводородный фенилгидразин и декстрозу (Фишер). Скрауп при других условиях получил гидразон декстрозы, изомерный предыдущему и имеющий т. пл. 115—116°; Скрауп обозначает этот изомер чрез β , называя изомер Фишера α . Позже оказалось, что вещество, описанное под названием гидразона β , представляет соединение α -фенилгидразона (пл. при 159—160°) с фенилгидразином, $2 C_{12}H_{18}N_2O_5 \cdot C_6H_5N_2$ (т. пл. 106—107°), как это нашли Беренд и Лор (Behrend, Lohr, Ch. Centr. 1908, II, 860). Тем не менее существует по крайней мере 2 изомера фенилгидразона глюкозы. Новый изомер β (т. пл. 140—141°) получен из α соединением его с пиридином и стоянием раствора этого соединения в абсолютном спирте несколько дней.—Фенил-глюкозаон, $C_{18}H_{22}N_4O_4 = C_6H_7(OH)_3 \cdot C : (N.NH.C_6H_5) \cdot CH : N.NH(C_6H_5)$, получается при нагревании в водяной бане раствора декстрозы (хотя бы и слабого) со смесью хлористо-водородного фенилгидразина и уксуснокислого натра; озаон выделяется постепенно в виде желтых микроскопических иголок. Он пл. при 205—210°, смотря по быстроте нагревания³⁾. Тот же озаон получается при действии фенилгидразина на левулозу и манозу в тех же условиях. От озаона нельзя возвратиться к декстрозе, но можно получить левулозу, если разложить озаон соляною кислотою, а потом восстановить цинковою пылью и уксусною кислотою. Из озаона при действии соляной кислоты получается безазотистое соединение, глюкозон, $C_6H_7(OH)_3 \cdot CO \cdot CH_2O = C_6H_{10}O_6$, представляющее альдегидо-кетон-спирт и образующее при восстановлении левулозу (Фишер, 1889).—В водном растворе фуксина, обесцвеченном сернистою кислотою, по Шмидту (1881) декстроза не вызывает красного окрашивания. Но Вилье и Файоль (Villiers, Fayolle, 1894) нашли, что окрашивание получается, только медленно.—С диазобензол-сульфо-кислотою, в присутствии едкого натра и амальгамы натрия, декстроза дает фиолетово-красное окрашивание; реакция очень чувствительная (Е. Фишер, 1883). Петри (Petri, 1884) получил такое окрашивание

¹⁾ О соединениях и сочетаниях декстрозы с ацетоном Macdonald, Ch. Centralbl. 1914, I, 344; E. Fischer, Ch. Abstracts (изд. Амер. Хим. Общ.), 10, 900 (1916). Диацетонглюкоза, по Фишеру, пл. при 110° и имеет водном растворе $[\alpha]_D - 18,4^\circ$.

²⁾ Образование фенилгидразона действием фенилгидразина и уксусной кислоты на водный раствор декстрозы см. Jacobi, Liebig's Annalen 272, 178 (1892).

³⁾ О т. пл. и вращ. спос. декстрозо-озаона см. Levenne, Ch. Abstracts 9, 1768 (1915).

при простом стоянии щелочного раствора декстрозы с диазобензол-сульфокислотою.—Расмусен получил синее окрашивание при нагревании декстрозы (левулозы, маннозы и других гексоз) с дифениламином и дымящею соляною кислотою ¹).—Шоорл (Schoorl, 1900) сочетал декстрозу с мочевиною (глюкозо-уреид), $C_7H_{14}N_2O = C_6H_{12}O_5 : N.C.O.NH_2$. Это вещество образуется при стоянии раствора декстрозы и мочевины в разбавленной серной кислоте, или при нагревании декстрозы с мочевиною в спиртовом растворе в запаянных трубках, или при сплавлении их. Это кристаллическое вещество, вращающее плоскость поляризации влево; при нагревании с разбавленными кислотами возвращается правое вращение ²).—Мэллар и Арм. Готье (1912) нашли, что при стоянии несколько дней при 37° 1 ч. гликоколя ($C_2H_5NO_2$) с 4 ч. декстрозы и 3—4 ч. воды образуется бурое красящее вещество, похожее на меланины животного тела; при 150° реакция между взятыми веществами идет бурно. Мэллар (1913) получал чернобурые продукты также при действии декстрозы на полипептиды, напр., на глицил-глицин $C_4H_8N_2O_3$. Рукдешель (Ruedeschel, 1915) тоже получил эти бурые вещества, названные *меланоидинами*. Чем выше гомолог глицина, тем светлее окрашено его сочетание с декстрозою. Меланоидины образуют в воде коллоидальные растворы с различною бурюю окраскою, смотря по концентрации раствора. Меланоидин, полученный из гликоколя, дает при перегонке с цинковою пылью пирол. Меланоидины из гликоколя и аланина сообщают воде цвет и запах пива; меланоидин из лейцина имеет запах хлеба. Так как в солоде находятся декстроза и глицины, то Рукдешель считает вероятным образование меланоидинов при поджаривании солода. Роккас (Roxas, 1916) получал гумусообразные вещества при кипячении декстрозы (или левулозы) с некоторыми глицинами (напр., тирозином) и 20%-ною соляною кислотою; но другие глицины (напр., лейцин) при этом не давали черных продуктов. Меллар (1917) считает вероятным нахождение в почвенном гумусе подобных сочетаний глицинов с декстрозою.—Декстроза соединяется с синильною кислотою, переходя, подобно альдегидам и кетонам, в нитрил оксикислоты, содержащей 1 атом С более ее. По Килиани (Kilian, 1886) при этом образуется нитрал-ном. гексаоксигептиловой кислоты, $C_7H_{14}O_8 = CH_2(OH). [CN.OH_2]. CO_2H$. С дианистым калием в водном растворе декстроза выделяет амиак и дает соль гексаоксигептиловой кислоты (Рупп, Рупп, 1916).—Скотт (Scott, 1917), изучая точки кипения растворов лецитина в спирте в присутствии и отсутствии декстрозы, заключил, что в спиртовых растворах они образуют соединения, находящиеся в диссоциации.

Декстроза подвергается различным превращениям при действии ферментов, организованных и неорганизованных. Есть ферменты, которые превращают декстрозу в более сложные соединения, мальтозу и генциобиозу ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Пэви (Pavy, 1884) нашел фермент, переводящий декстрозу в мальтозу, в слизистой оболочке кишек и желудка млекопитающих. После Гилль (Hill, 1903) сообщил, что настой дрожжей в крепком растворе декстрозы переводит ее в мальтозу до извест-

¹) Rasmussen, Ch. Centralbl. 1913, II. 458; Radlberger, Ch. Abstracts, 10, 762 (1916). Не находятся ли эта реакция в связи с образованием синего вещества, замеченного Ушаковым (Техн. X. V, 556) при нагревании сернокислого дифениламина в окиси углерода?

²) О декстрозо-амидогуанидине, $C_7H_{16}N_4O_5$, Wolff, Ber. 1894, 971.

ного предела. Буркело (Bourquelot, Ch. Centr. 1913, II, 2034) получил генциобиозу при действии эмульгина на 5%-ный раствор декстрозы в воде в течение месяца при обыкновенной температуре. Генциобиоза была получена раньше гидролизом генцианозы ($C_{18}H_{32}O_{16}$) инвертином или слабою серною кислотою. Генцианоза находится в корне горечавки (*Gentiana*), употребляемом в медицине. Генциобиоза при действии слабой серной кислоты распадается на 2 мол. декстрозы. Эйлер (Euler, 1911 и 1912) нашел, что в дрожжах находится фермент (фосфатез), который при спиртовом брожении декстрозы, в присутствии фосфорнокислых солей, обращает ее в фосфорнокислый эфир какого-то углевода.

Кумагай (Kumagai, Ch. Centr. 1914, I, 161 и 2061) повторенно впрыскивал собаке в вены небольшие количества сахарозы; чрез несколько дней в сыворотке крови появлялся инвертин. При этом происходила не только инверсия сахарозы, но и превращение декстрозы в левулозу.

Декстроза может бродить, т.-е. разлагаться, образуя различные продукты, смотря по ферменту. С дрожжами и некоторыми плесенями дает спирт и углекислоту, с *Mycoderma aceti* глюконовую кислоту, с *Citromyces pfeifferianus glaber* лимонную¹⁾, с несколькими бактериями молочную. Спиртовое и некоторые другие брожения будут рассмотрены в одном из следующих выпусков, здесь же придется ограничиться краткими замечаниями, касающимися специально декстрозы.—Перенос кислорода воздуха на декстрозу укусуными бактериями был замечен Бутру (Boutroux, 1880), получившим при этом глюконовую кислоту, $C_6H_{12}O_7$.—Распадение декстрозы на 2 мол. молочной кислоты производят не только бактерии, развивающиеся при закисании молока, но и другие ферменты. Она образует молочную кислоту при действии плесени *Rhizopus chinensis* (Само, 1911). Левень и Мейер (Levene, Meyer, Ch. Centr. 1912, II, 108 и 1196) нашли, что лейкоциты (лимфатические тельца) собаки, в присутствии фосфорнокислых солей, при 37° превращают декстрозу в парамолочную кислоту, не образуя никаких других продуктов. Они же (ib. 1913, II, 790) превратили большое количество декстрозы (также левулозы, маннозы) в *d*-молочную кислоту, держа ее 36 час. при 37° в 1%-ном растворе фосфорнокислой щелочи в присутствии почечной ткани кролика.—По показаниям нескольких наблюдателей декстроза, будучи внесена вне организма в свежую человеческую кровь, при стоянии при обыкновенной температуре или при 38°, превращается в молочную кислоту. Биери произвел это превращение в асептических условиях. По опытам Шеля в крови диабетика оно запаздывает на целые сутки в сравнении с кровью здорового человека²⁾. Харден (Harden) нашел, что тифозные бактерии разлагают декстрозу, образуя кислоты муравьиную, укусную и молочную, а также спирт. Сера (Sera, 1910) подтвердил образование кислот укусной и муравьиной и нашел следы спирта. Те же две кислоты образовались из декстрозы в культурах дизентерийных бактерий.—Вальполь (Walpole, Ch. Centr. 1911, I, 1309) получил при действии бактерии *Bacillus lactis aerogenes* на декстрозу бутиленовый гликоля (*i*—2,3—бутандиол), $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3 = C_4H_{10}O_2$. Тот же гликоля

¹⁾ Эта реакция служит для технического получения лимонной кислоты; 11 к. декстрозы дают 6 к. лимонной кислоты (Вевер).

²⁾ Chelle, Mauriac, Ch. Abstracts 11, 637 (1917); Terroine, ib. 638; Bierry, Portier ib.

образовался, по Лемуаню (Lemoigne, Ch. Centr. 1913, II, 2054), при действии стафилококков на декстрозу.—По опытам Менделя (Mendel, Ch. Centr. 1911, I, 1371) декстроза в водном растворе бродит при действии бактерий (*Bacterium vulgare* и др.), образуя спирт, ацетон, кислоты уксусную, молочную, CO_2 и Н. Брожение не происходит, если раствор очень крепок, содержит 30—50% декстрозы, смотря по виду бактерии.

Для многих микроб и частей высших организмов указана способность разрушать декстрозу без определения продуктов этого разложения. Кишечная бактерия (*Bacterium coli*) в бульоне, в присутствии углекислой извести, в опытах Шмидта (1912), в 4 суток уничтожила совершенно внесенную декстрозу.—Базаревский (1909) наблюдал, что для культуры селитряной бактерии, производящей окисление аммиака в азотную кислоту, благоприятно присутствие декстрозы, если содержание ее не превышает 1%.—Жигон и Масини (Gigon, Massini, 1913) замораживали в твердой углекислоте мышцы обескровленного кролика, обрабатывали их в порошок и вносили в асептических условиях в 1%-ный раствор декстрозы; при стоянии 14 час. при 40° исчезала половина сахара. Локке и Розенгейм (Locke, Rosenheim, 1908) поддерживали движение в сердце, вынутом из тела животного, пропуская через его артерии 0,25%-ный раствор декстрозы, с некоторыми солями Na, K и Ca. В протекшей через сердце жидкости содержание сахара оказывалось значительно уменьшенным, но молочной кислоты не образовалось. В присутствии упомянутых солей (хлористых и углекислых) опыт не удавался.—По опытам Маклеода (MacLeod, 1913) кровь обладает способностью уничтожать небольшое количество декстрозы при 40°, и эта способность принадлежит не сыворотке, а кровяным шарикам.

Бем (Böhm, 1883) приводил сорванные листья фасоли в прикосновение с раствором декстрозы и наблюдал в них после этого появление крахмала; таким образом декстроза, восанная листом, превращается внутри его в крахмал. Актон (Acton, 1890) тоже наблюдал, что слабый раствор декстрозы может всасываться корнями и ассимилироваться зелеными растениями; но он заметил это и для других органических веществ, растворимых в воде.

Для животного организма декстроза служит питательным веществом. В организме она частично окисляется, частью превращается в гликоген, частью разрушается иначе; принятая внутрь, в избытке выделяется почками в моче. Если она не может быть почему-либо окислена до углекислоты, то выделяется в моче в виде своего неполного продукта окисления, гликуроновой кислоты, $\text{CO}_2\text{H} \cdot [\text{CH} \cdot \text{OH}]_4 \cdot \text{CHO} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$. Сочетаниями с гликуроновой кислотой выделяются в моче из организма некоторые ядовитые вещества, попавшие в него. По замечанию Гильдебрандта (1900) животный организм иногда этим способом борется с ядами. Впрыскивание животным в вены крепких растворов декстрозы вызывает мучительные припадки и смерть (Гартлей, 1893). Введение большого количества декстрозы в кишки вызывает понос. Бареншен (Barrenscheen, 1914) пропускал растворы декстрозы через живую печень теплокровных животных и заметил образование в печени гликогена; совершенно одинаково относилась в этих опытах левулоза, но мальтоза, галактоза, гликолевый и глицериновый альдегиды, кислоты молочная и глицериновая не образовали гликогена. Последние 4 вещества однако образовали много сахара при прохождении через живую печень.

Декстроза, как и некоторые другие сахара, мешает гниению белковых веществ; это действие основано, главным образом, на превращении ее в молочную кислоту (Зимницкий, Ch. Centr. 1903, II, 538).

Из предыдущего описания отношений декстрозы к ферментам видно, что продуктами действия их являются: мальтоза, кислоты молочная, уксусная, муравьиная, угольная и этиловый спирт. Те же продукты получались из декстрозы и при действии минеральных веществ. Мальтоза образуется при действии соляной кислоты; кислоты уксусная, муравьиная и угольная получались при окислении; этиловый спирт и молочная кислота оказались в числе продуктов действия щелочей, молочная и уксусная кислоты при действии других оснований.

Декстрозу на основании большинства ее химических отношений рассматривают как сложный альдегидо-спирт. Молекула декстрозы $C_6H_{12}O_6$ была установлена криоскопическими определениями Толенса и др. Спиртовая функция в ней была открыта Бертелло (1860), получившим сложные эфиры декстрозы нагреванием ее с органическими кислотами. Присутствие альдегидной функции замечено впервые Шифом¹⁾. Затем существование альдегидной группы СНО в декстрозе принимали Байер (1870), Фитиг (1871), Килиани (1881), Э. Фишер (1887) и др. Однако были химики, оспаривавшие присутствие альдегидной группы в декстрозе; так, Крауп (1889) считал ее спирто-кисью. Альдегидная функция декстрозы проявляется в легкой ее окисляемости, способности восстанавливать Фелингову жидкость и образовывать серебряное зеркало, переходить чрез присоединение 1 пая кислорода в кислоту (глюконовую) с тем же числом атомов углерода в молекуле, в способности присоединять 2 пая водорода и переходить при этом в спирт (сорбит), в сочетаниях ее с анилином, фенилгидразином и другими веществами, содержащими группу NH_2 и в возрождении первоначальных соединений при действии кислот на эти сочетания, в соединении ее с синильною кислотою с образованием нитрила оксикислоты с 1 атомом углерода более, чем в декстрозе. Даже такая мелкая особенность альдегидов, красное окрашивание с фуксिनосернистою кислотою, имеется и у декстрозы, хотя в ослабленном виде.— Что касается числа спиртовых гидроксильных, то их принимают 5, так как нельзя получить эфиров декстрозы, содержащих больше 5 остатков кислоты, напр., уксусной, бензойной.—Формулу строения декстрозы по Фишеру см. выше стр. 148.

Получение вышеперечисленных продуктов действия ферментов, кислот и щелочей можно считать последствием спирто-альдегидной функции. Образование мальтозы действием соляной кислоты подобно образованию обыкновенного эфира из этилового спирта под влиянием кислот; образование же кислот, молочной и угольной, и спирта представляет проявление альдегидного свойства подвергаться одновременно окислению и восстановлению при действии щелочей. Но у простых альдегидов это совершается над 2 молекулами, из которых одна окисляется, а другая восстанавливается, и при том при участии воды. У спирто-альдегида, декстрозы, это происходит в пределах одной молекулы, без участия воды, но насчет водяных остатков, находящихся в самой декстрозе. При переходе декстрозы в молочную кислоту и при переходе декстрозы в спирт и уголекислоту совершается распадение молекулы ее: в первом случае на 2 молекулы, во втором на 4.

¹⁾ Schiff, Liebig's Anualen d. Ch. 140, 123 (1866); 154, 30 (1870).

Логически представляется, что первое распадение должно бы предшествовать второму. Молочную кислоту действительно удавалось разложить на спирт и углекислоту; но произвести это дрожжами, в сделанных до сих пор опытах, не удалось. Может быть не были уловлены надлежащие условия для такого перехода¹⁾.

Распадение декстрозы на равные молекулы молочной кислоты с внешней стороны похоже на распадение полимера на свои мономеры. Но оно отличается существенно от распадания таких полимеров, как триоксиметилен, когда из него образуются молекулы формальдегида. Если бы декстроза расколосась пополам в месте соединения 3-го и 4-го атома углерода, то получились бы неодинаковые части: 1) $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH})$ и 2) $(\text{HO})\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$, различающиеся не только по химическим функциям, но и по элементарному составу; в одной было бы на 2 атома водорода больше. Кроме того, в местах разрыва получились бы атомы С, насыщенные лишь в 3 своих сродствах, что обыкновенно в органической химии не встречается. Таким образом неизбежно должна произойти перегруппировка; она совершается переходом одного атома водорода от одного С к другому. Тогда должны получиться 2 тождественные вещества: $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$ и $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COH}$. Это 2 мол. глицеринового альдегида. Если декстроза до распадаения перешла частью в свой изомер, левулозу, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot [\text{CH} \cdot \text{OH}]_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$, что бывает при действии щелочей и кислот; то последняя при распадении и перегруппировке даст 1 мол. глицеринового альдегида, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ и 1 мол. диоксиацетона $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$. Получение молочной кислоты из глицеринового альдегида требует меньшей перегруппировки, чем из диоксиацетона. Но последний при окислении, вероятно, легко распадается на кислоты уксусную и муравьиную, которые после бывают в числе продуктов разложения декстрозы. Для превращения глицеринового альдегида в молочную кислоту требуется лишь переход 1 ат. кислорода от спиртового водяного остатка к альдегидной группе, стоящей на конце цепи. Кислород может быть взят или от соседнего атома углерода, и тогда получится этилено-молочная кислота, $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$, или от крайнего атома С, и тогда будет этилидено-молочная кислота, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$. Обе получались в числе продуктов разложения декстрозы, этилено-молочная пока только при действии фермента; этилидено-молочная кислота вообще получалась преимущественно. Что касается этилового спирта, то он мог бы образоваться из обеих молочных кислот чрез выделение угольного ангидрида, CO_2 , из карбоксила, при чем на месте карбоксила остается атом Н.

Производные декстрозы многочисленны; некоторые из них упоминались в предыдущем, как продукты реакций, происходящих с декстрозой. К продуктам присоединения принадлежат: гидрат, кристаллические соединения с хлористым натрием и другими солями, соединение с левулозой, соединение с основаниями (BaO , CaO , PbO , CuO , ZnO , Al_2O_3), с синильной кислотой. Последнее, впрочем, уже не может возрождать декстрозу, которая легко получается из других производ-

¹⁾ Гапριο (Hanriot, Comptes rendus 101, 1158; 1835) получил кетоны и много этилового спирта (до 25% теорет.) при перегонке молочнокислой извести с гашеною известью. Ландау (Landau, Ch. Centralbl. 1911, II, 77) наблюдал при действии ультрафиолетовых лучей на водный раствор молочной кислоты образование спирта и углекислоты, небольшого количества окиси углерода и следов пировиноградной кислоты.

ных этой категории. Берцелиус находит, что декстроза обнаруживает вообще слабейшее сродство к основаниям, чем сахароза. Соединением, с основаниями даны такие формулы: $4C_6H_{12}O_6 \cdot 3BaO$ (Субейран), $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot BaO$ (Майер), $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$ (Субейран), $C_6H_8Pb_2O_6$ (Субейран), $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3PbO$ (Штейн), $C_6H_{12}O_6 \cdot 2ZnO \cdot 3H_2O$ (Чапман), $C_6H_{12}O_6 \cdot 5CuO$ (Залковский), $3C_6H_{12}O_6 \cdot 5Al_2O_3 \cdot 11H_2O$ (Чапман, 1903).—Цинковое соединение получено Чапманом (1889) в виде белого осадка прибавлением раствора 4 гр. водной окиси цинка в возможно меньшем количестве крепкого водного аммиака к раствору 5 гр. декстрозы в 400 куб. с. м. 90%-ного спирта.—Соединение $C_6H_{12}O_6 \cdot 5CuO + xH_2O$ получено Залковским (1879) в виде голубого осадка при приливании раствора 5 паев медного купороса к водному раствору 1 мол. декстрозы и 11 паев едкого натра. При этих пропорциях осаждение декстрозы полное. Если же берется только 10 паев натра, то она не вполне осаждается.—По показанию Каснера (Kassner) можно осадить из водного раствора почти всю декстрозу окисью свинца при следующих условиях. Нагревают в водяной бане несколько минут при непрерывном размешивании 1 мол. $C_6H_{12}O_6$, $1\frac{1}{2}$ мол. PbO и 2 мол. воды и оставляют тестообразную массу на 24 часа; тогда получается аморфное, белое соединение декстрозы с окисью свинца, почти нерастворимое в холодной воде.

Известно 4 ангидрида декстрозы: мальтоза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), генциобиоза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), глюкозан ($C_6H_{10}O_5$) и ангидро-глюкоза ($C_6H_{10}O_5$, Фишер). Первые 2 ангидрида при действии разбавленных кислот, а глюкозан при действии воды, переходят обратно в декстрозу. Может ли давать декстрозу ангидроглюкоза Э. Фишера (1912), неизвестно. В то время, как первые 3 ангидрида были получены из самой декстрозы, ангидроглюкоза происходила из нее чрез промежуточные соединения. Ангидроглюкоза получена действием разбавленных кислот на ангидрометилглюкозид, который образуется при действии барита на триацетилметилглюкозид-бромгидрин. Ацетил-бромгидрин получен при действии бромоводорода на пентацетил-декстрозу.

К сочетаниям декстрозы с другими веществами, происходящим с выделением воды и способным при действии кислот или других реактивов возрождать или сочетанное с декстрозою вещество, или образовывать снова глюкозу, первоначальную или другую, принадлежат средние эфиры с кислотами, декстрозосерная, декстрозофосфорная кислота, глюкозиды (сочетания со спиртами и другими веществами), сочетания с формальдегидом, ацетоном, аммиаком (глюкозамин), анилином, гидроксиламином (оксим), фенилгидразином, и др. — Пятипальмитиновый эфир декстрозы, $C_5H_6(O \cdot C_{16}H_{31}O)_5 \cdot CHO = C_{86}H_{162}O_{11}$, пл. при 62° , получен Стефенсоном (Stephenson, 1914) действием хлористого пальмитила на декстрозу в смеси хлороформа и пиридина.

Аналитические отношения декстрозы. Декстроза узнается по точке плавления, по растворимости в воде и спирте и нерастворимости в эфире, по разложению ее с особым запахом при нагревании в пробирке, по вращательной способности тотчас по растворении в воде и через сутки, по восстановлению щелочного раствора окиси меди и аммиачного раствора серебра (образование зеркала при достаточном количестве декстрозы), по получению сахарной кислоты при действии азотной кислоты, по спиртовому брожению с дрожжами, по отсутствию осадка с фенилгидразином на холоду. Некоторые из перечисленных признаков, отличающие декстрозу от одних веществ, не отличают от

других. Для обнаружения некоторых свойств нужно предварительное выделение декстрозы в чистом виде, о чем см. выше на стр. 85.

Для получения сахарной кислоты Толенс (1888) берет 5 гр. декстрозы и обрабатывает азотной кислотой уд. в. 1,15; приготовляет кислоту калийную соль, переводит ее в серебрянную и определяет содержание серебра. В тех же условиях 5 гр. левулозы, галактозы, сорбозы и арабинозы не дают сахарной кислоты. Но ее дают углеводы, способные образовать декстрозу при действии кислот, напр., сахароза, рафиноза, а также гликуроновая кислота и *d*-гулоза.—При нагревании в водяной бане $\frac{1}{2}$ часа раствора 0,1 гр. декстрозы в 50 гр. воды с 1 гр. хлористоводородного фенилгидразина и 2 гр. уксуснокислого натра жидкость окрашивается в желтый цвет и выделяет по охлаждении желтые кристаллы фенилозаона с т. пл. 205—210° (Е. Фишер). Реакция очень чувствительная, но не отличающая декстрозу от левулозы и маннозы¹⁾.

Выделение закиси меди декстрозою из щелочного раствора окиси меди при нагревании, давно замеченное, было впервые изучено Троммером (Trommer, 1841). Он показал большую чувствительность этой реакции, вызывающей красный осадок при 0,00001 ч. декстрозы в жидкости, и указал на возможность отличать ею декстрозу от сахарозы, так как последняя не действовала при нагревании на щелочной медный раствор. Так принималось до 1872 г., когда Фельтц (Feltz) и Шейблер (Scheibler), независимо один от другого, показали, что сахароза при кипячении тоже может выделять небольшое количество закиси меди; потом подтвердили это Шампион и Пелле (1875). По Шейблеру, с удлинением времени кипячения сахарозы количество закиси меди увеличивается. Посоц (Possoz, 1882) сообщил, что если в фелинговом растворе насытить свободную щелочь углекислотою, то раствор, не теряя способности давать закись меди с декстрозой, не выделяет ее с сахарозой при 60—95°²⁾. — Барфоед (Barfoed, 1873) отличает декстрозу от сахарозы (декстрина и молочного сахара) посредством уксуснокислой меди³⁾. К раствору декстрозы прибавляют водного раствора средней уксуснокислой меди и немного уксусной кислоты, кипятят 1—2 мин. и оставляют стоять; в присутствии декстрозы осаждается закись меди, а сахароза ничего не выделяет. Мюлер (1879) открывал этим способом 0,02% декстрозы⁴⁾.

На окислении декстрозы основана еще качественная реакция с азотнокислым висмутом, предложенная Бетгером. Водный раствор декстрозы при нагревании с основным азотнокислым висмутом и раствором соды принимает чернобурый цвет, осадок окрашивается при этом в серобурый цвет, как полагают, вследствие выделения металлического висмута (не закиси ли его?). Бетгер открывал этим способом декстрозу в моче и сахарозе.—Рубнер (Rubner, 1885) прибавляет к 20 куб. с. м. водного раствора декстрозы 1—1,5 куб. с. м. 10% водного

¹⁾ Макенъ (Les Sucres, 266) различает сахара по количеству озадона, получаемого из них в точно определенных условиях.

²⁾ О возможных ошибках в пользовании щелочным раствором окиси меди в анализе см. дальше при количественном определении декстрозы.

³⁾ По Барфоеду Фелингова жидкость не отличает декстрозу от декстрина.

⁴⁾ Об употреблении уксуснокислой меди, как реактива на декстрозу, Hinkel u. Sherman, Ch. Centralbl. 1908, I, 677. Медный реактив, выделяющий Cu_2O с декстрозой на холоду, предложил Гаваловский, ib. 1903, II, 1200 (раствор $CuSO_4$, $NaHO$, NH_4Cl и винного камня).

раствора среднего уксуснокислого свинца, затем аммиак до получения не исчезающего осадка; при стоянии несколько часов, или при нагревании тотчас, осадок окрашивается в розовый или мясокрасный цвет. Ни сахара, ни декстрина не дают этого окрашивания; молочный сахар дает лишь при долгом кипячении. — Молиш (Molisch, 1886) предложил открывать декстрозу по темно-фиолетовому окрашиванию с α -нафтолом в присутствии крепкой серной кислоты. По Никелю (Nickel, 1890) это окрашивание происходит здесь от образования фурфурола, потому оно получается и с другими сахаристыми веществами, способными образовать фурфурол при своем разложении. Шель (Chelle, 1917) заметил, что нафтол дает с декстрозой и серной кислотой не чисто фиолетовое окрашивание, а желто-фиолетовое, если присутствует молочная кислота. — При кипячении водного раствора декстрозы с пикриновой кислотой и небольшим количеством едкого натра жидкость окрашивается в кровавокрасный цвет, вследствие образования пикраминной кислоты, $C_6H_3(NO_2)_2(NH_2)O$ (Браун). Этим декстроза может быть отличена от сахара, но ту же реакцию дают многие другие вещества (напр., синильная кислота). — Де-Фази (de-Fasi, 1917) нашел, что декстроза и биозы, ее выделяющие при гидролизе (сахароза, мальтоза, молочный сахар), дают с раствором аценафтена ($C_{12}H_{10}$) в $CHCl_3$ и H_2SO_4 красно-фиолетовое окрашивание. К декстрозе прибавляют 2—3 капли хлороформенного раствора аценафтена и 1 куб. с. м. крепкой серной кислоты. Если приливают осторожно, то на границе хлороформа и кислоты получается зеленое кольцо; но по взбалтывании жидкость делается фиолетовою. Реакция очень чувствительная. Де-Фази приписывает ее образованию фурфурола. Ее дают тоже некоторые альдегиды, напр., ванилиновый¹⁾.

Гинье (Guignet, 1885) замечает, что декстрозу не удается отделять от азотной кислоты. Если к водному раствору, содержащему декстрозу и селитру, прибавить уксуснокислого свинца и затем аммиака, то свинцовый осадок декстрозы оказывается содержащим основной азотно-кислый свинец, даже при нахождении 1% KNO_3 в жидкости. Если затем осадок разложить под водою сероводородом, то в растворе появляется вместе с декстрозой азотная кислота. — От большого количества сернокислого натра Е. Фишер (1890) отделял декстрозу, вливая сильно выпаренный водный раствор в избыток горячего абсолютного спирта и повторяя эту операцию с осадком несколько раз.

Для количественного определения декстрозы применялись разные способы. Если водный раствор не содержит ничего, кроме декстрозы, то можно определять содержание ее по удельному весу (см. выше стр. 123). Если раствор, хотя и содержит другие вещества, но между ними нет оптически деятельных, то содержание декстрозы может быть определено по отклонению плоскости поляризации в каком-нибудь поляризационном приборе и вычислено по формуле, приведенной на стр. 128. Наиболее обыкновенный способ количественного определения основан на восстановлении ею Фелинговой жидкости в закись меди, при чем употребляется или титрование, или взвешивание.

После того, как Тромер изучил качественное отношение декстрозы к щелочному раствору окиси меди, Баресвиль (Bagresvil) в 1846 г. основал на той же реакции количественное определение ее. В чашке

¹⁾ Предложены и другие качественные реакции на декстрозу. Об них см. Lippmann, Ch. d. Zuckerarten, 562 (1904).

кипятился отмеренный объем титрованного раствора медного купороса, соды, едкого кали и винного камня и из бюретки приливался раствор декстрозы до обесцвечивания; титр медного раствора устанавливался по декстрозе. Фелинг (Fehling, 1848) ближе изучил этот способ анализа и предложил употреблять раствор медного купороса с сегнетовой солью (винокислым калинатром) и едким натром. Этот синий раствор известен под названием *Фелинговой жидкости*. Количественный состав ее у разных авторов дается несколько различный. По Горуп-Безанецу (Lippmann, op. с. 584) растворяют в воде 34,639 гр., точно отвешанных, свежеперекристаллизованного, чистого и воздушно-сухого медного купороса; в другом сосуде растворяют в воде 173 гр. сегнетовой соли и прибавляют 480 гр. водного раствора едкого натра, уд. в. 1,14, смешивают оба раствора и разбавляют водою до литра. В 10 куб. с. м. этого раствора находится 0,11025 гр. CuO , которые по Фелингу соответствуют 0,05 гр. безводной декстрозы. Титрование производится таким образом, что 50 куб. с. м. этого раствора кипятятся в чашке, и к нему приливают понемногу из бюретки анализируемый раствор декстрозы до исчезания синей окраски жидкости. После этого процеживают чрез складной фильтр и пробуют фильтрат (по пересыщении уксусною кислотою) желтым синильным кали на медь. Затем повторяют титрование с новыми порциями Фелинговой жидкости, пока не получат 2 близких числа кубических сантиметров сахарного раствора: в одном с небольшим избытком меди, в другом—сахара; из них берут среднее.—В весовом способе собирают закись меди на асбестовый фильтр, находящийся в трубочке, суженной на одном конце, высушивают, восстанавливают в струе водорода в металлическую медь, взвешивают, растворяют в азотной кислоте, промывают, сушат и опять взвешивают. Это способ Сокслета (Soxhlet). По найденному весу меди вычисляют количество декстрозы, при чем, однако (по Меркнеру, Сокслету, Гольдефлейсу), нужно вводить поправку. Для избежания этих вычислений Алин (Allihn) вычислил таблицу, которою обыкновенно пользуются в этих анализах и в которой по найденному весу меди (от 10 до 463 мгр.) находят вес декстрозы. Эта таблица помещается в руководствах по техническому анализу. Пелле (Pellet, 1916) обратил внимание на ошибку, могущую быть при взвешивании меди на асбестовом фильтре и происходящую от того, что щелочная жидкость извлекает из асбеста при процеживании весомое количество вещества. Поэтому он советует до процеживания обработать асбест горячим раствором едкого натра и тщательно промыть водою.—Бульгеймер и Зейц (Bullheimer, Seitz, 1899) высказали мнение, что в Фелинговой жидкости находится не соль $\text{C}_4\text{H}_2\text{CuNa}_2\text{O}_6$, как обыкновенно принимали, а более сложная соль, $\text{C}_8\text{H}_4\text{CuK}_3\text{Na}_3\text{O}_{12} + 11\text{H}_2\text{O}$, которую они получили в кристаллах. Это выведено из того, что раствор соли $\text{C}_4\text{H}_2\text{CuNa}_2\text{O}_6$ разлагается при кипячении, тогда как дитартрат приведенной выше формулы постоянно при нагревании. Марр и Штолле (Marre, Stolle, 1905) принимают в Фелинговой жидкости действующим веществом соль $\text{C}_8\text{H}_4\text{CuNa}_4\text{K}_2\text{O}_{12} + 11\text{H}_2\text{O}$.

Количественное определение декстрозы, основанное на восстановлении щелочного раствора окиси меди, было предметом многих работ. Повидимому наиболее обстоятельно оно изучалось Сокслетом¹⁾, который нашел следующее. Отношение между количествами окисленного

¹⁾ Soxhlet, Wagner's J. 1878, 843; и Journ. f. pract. Ch. [2], 21, 227 (1880).

сахара и восстановленного щелочного раствора окиси меди различно для разных сахаров (декстрозы, обращенного сахара, молочного сахара, галактозы и мальтозы¹⁾). Для одного и того же сахара отношение это тоже непостоянно, и зависит 1) от концентрации раствора и 2) от величины избытка окиси меди в растворе. Меркер (1878) последнее подтвердил. Аллин (1879) тоже нашел, что постоянные результаты анализа получаются лишь при соблюдении постоянных условий опыта. По его показанию лучше всего брать раствор декстрозы приблизительно в 1%. В весовом анализе Аллин находит число мгр. декстрозы (y) из числа мгр. взвешенной меди (x) по формуле $y = -2,5647 + 2,0522x - 0,0007576x^2$. Патерсон (1872) указал, что количество окисленного сахара зависит от количества присутствующей щелочи; чем больше последней, тем большее количество сахара окисляется окисью меди. Луазо (1873) подтвердил это влияние избытка щелочи; кроме того заметил, что синий медный раствор, обесцвеченный кипячением с сахаром, при стоянии на воздухе снова синее, если осадок закиси меди находится в прикосновении с крепким раствором едкого натра.—Кьельдаль (1895) нашел, что если во время кипячения при определении декстрозы посредством Фелинговой жидкости не устраняется доступ воздуха, то часть закиси может окислиться, снова перейти в раствор и, следовательно, снова окислять сахар. В таком случае анализ покажет меньше декстрозы, чем ее было в действительности. В своих опытах Кьельдаль получал на одно и то же количество декстрозы в весовом способе 126,3 мгр. Си, когда кипячение производилось в атмосфере водорода, 126 мгр. в длингорлой колбе без пропускания водорода, 123,9 в конической колбе, 121,5 в стакане и 106,6 в плоской чашке. Из этого видно, что кипячение лучше всего вести в колбе.

При употреблении Фелинговой жидкости должно считаться с тем, что она со временем может изменяться и что сама по себе, без прибавки сахара, может при известных условиях выделять осадки при нагревании. Шампюан и Пелле (1875) наблюдали, что щелочной раствор окиси меди, по разбавлении водою, выделяет при стоянии окись меди; выделение осадка происходит тем легче, чем сильнее разбавлен раствор. Банг (Bang, 1913), напротив, предупреждает от кипячения слишком крепких щелочных растворов меди, так как они могут выделять закись меди и в отсутствии сахара. Розенкранц (Rosenkranz, 1911) сообщил, что если нагревать $\frac{1}{2}$ часа правильно приготовленную Фелингову жидкость при $107,5^\circ$ (давл. 1,3 атм.), то она не разлагается; если же нагревают при $109,6^\circ$, то уже через 5 мин. выделяется закись меди.—По Розенталеру (Rosenthaler, 1904) Фелингов раствор со временем изменяется. Если нагреть свежеприготовленный раствор и затем прибавлять по каплям соляную кислоту до появления кислой реакции, то не наблюдается ничего особенного, и по прибавлении едкого натра жидкость принимает прежний вид. Если же этот опыт повторить с Фелинговой жидкостью через час по приготовлении, то по прибавлении нескольких капель соляной кислоты, когда жидкость еще щелочна, выделяется осадок закиси меди, который при дальнейшем прибавлении кислоты опять растворяется. По прибавлении едкого натра и нагревании закись меди снова выделяется. В давно приготовленных Фелинговых жидкостях эти явления выражены еще

¹⁾ См. также Kjeldahl, Wagner's J. 1895, 834.

резче. В измененных таким образом Фелинговых растворах находятся одновременно закись меди и диоксивинная кислота. Дюбрэнфо (Dubrunfault) давно заметил, что Фелингова жидкость при стоянии, в особенности на свету, изменяется; может выделиться осадок закиси меди, и, следовательно, титр ее изменяется. Это наблюдение было после подтверждено и другими. В старых растворах находится муравьиная кислота¹⁾.

Предложено несколько других способов количественного определения декстрозы, основанных на окислении: красным синильным кали (Гентеле), цианистой ртутью (Кнапп), и пр. Эти способы не вошли в употребление. Если нельзя определять декстрозу ни поляризацией, ни окислительными реакциями, вследствие нахождения веществ, мешающих этому, то иногда узнают ее содержание по количеству углекислоты, выделяющейся с дрожжами при брожении. Но этот способ не считается точным.

От левулозы отделяют декстрозу посредством их известковых соединений (Пелиго, 1880). В присутствии левулозы Е. Фишер (1889) открывает декстрозу таким образом, что разрушает левулозу нагреванием 3 часа с 7,5% -ной соляной кислотой, при чем большая часть декстрозы сохраняется; ее открывают тогда посредством Фелинговой жидкости или фенилгидразина. От мальтозы декстроза отличается более легким восстановлением закиси меди из уксуснокислой окиси меди в присутствии небольшого количества уксусной кислоты (Барфод). При одновременном нахождении сахарозы, декстрозы и обращенного сахара, для определения их количеств комбинируют наблюдения отклонения плоскости поляризации и восстановления Фелинговой жидкости, до и после инверсии²⁾.

Левулоза или d-фруктоза, называемая тоже *плодовым сахаром* (Fruchtzucker), $C_6H_{12}O_6 = (HO)CH_2 \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CO \cdot CH_2(OH)$, вращает плоскость поляризации влево и отличается не только знаком, но и вел вращательной способности от декстрозы; кроме того, левулоза менее постоянна, дает частью другие продукты разложения и отличается от декстрозы свойствами своих производных. В нечистом виде левулоза была замечена в конце XVIII столетия (Ловичем) и в начале XIX (Пру). Важное средство для отличия левулозы от декстрозы было дано Био в открытой им вращательной способности сахаров. В чистом виде левулоза получена впервые Дюбрэнфо (Dubrunfault, 1847).

Левулоза находится во многих плодах и других частях растений и в меде, обыкновенно в смеси с равным количеством декстрозы, вероятно, частью как обращенный сахар, образовавшийся из сахарозы. Реже левулоза находится в большем количестве, чем декстроза. Последний случай наблюдал Шмидт (1865) в соку замерзшего картофеля; тоже бывает в томатах, яблоках, грушах. В 20 сортах яблоков левулоза составляла 52—75% всех сахаров (Эоф, 1917). Брнози и Джигли (Briosi, Gigli), Пасерини (Passerini, 1890) нашли, что в томатах левулоза находится почти без других сахаров. Бауер (1895) извлек

¹⁾ Об определении декстрозы посредством Фелинговой жидкости: Patterson, Jahresb. f. Ch. 1872, 929; Loiseau, ib. 1873, 965; Champion u. Pellet, ib. 1875, 984; Soxhlet, ib. 1878, 1075; Märcker ib.; Allihn, Journ. f. pract. Ch. [2], 22, 50 (1883); Salomon, ib. 28, 92 (1883); Allihn, Wagner's J. 1879, 770, и 1882, 641; Kjeldahl, ib. 1898, 843; Sonntag, ib. 1903, II, 289; Kjeldahl, Ch. Repert. 1895, 218; Rosenkranz, Ch. Centralbl. 1911, I, 1764; Rosenthaler, ib. 1904, I, 211; Bernardi, ib. 1912, II, 550.

²⁾ См. Arjohn, Jahresb. f. Ch. 1870, 1039; Dupré, ib. 1040.

левулозу из высушенных апельсиновых корок. Левулозу находили иногда в моче диабетических больных (Цаммер 1876, Робинзон 1899) и в крови их (Нейберг, Розин, 1902)¹⁾.

Левулоза образуется вместе с декстрозой при инверсии сахарозы; при действии минеральных кислот левулоза получается из инулина ($C_6H_{10}O_5$, находящегося в клубнях георгин), левулана ($C_6H_{10}O_5$, Липман), левулина (Мюнц), левулозина (Воль, 1890) и некоторых других полисахаридов. При действии 1%-ного раствора хамелеона на 2%-ный раствор маннита образуется левулоза вместе с другой гексозой (Даферт, 1886). Эм. Фишер и Тафель (1887) получили левулозу при действии азотистой кислоты на изоглюкозамин, происходящий из декстрозы.—Лобри-де-Брюэн (1895) нашел, что левулоза образуется при обыкновенной температуре изомерным превращением, как из декстрозы, так и из маннозы при действии слабых щелочных растворов (калии, натра, аммиака, щелочных земель, уксуснокислого натра); при чем одновременно с левулозой образуется из декстрозы манноза, а из маннозы—декстроза. Реакция ограничена пределом. Потом Ост (1905) показал, что левулоза получается из декстрозы, без маннозы, когда декстроза стоит долгое время при обыкновенной температуре в разбавленной серной кислоте. Из 100 гр. декстрозы в 4 месяца образовалось 5—10 гр. левулозы. Кумагай (Kumagai, 1914) наблюдал превращение декстрозы в левулозу в крови собаки под влиянием фермента, образующегося в ней при повторенных впрыскиваниях в вены малых доз сахарозы.—Эм. Фишер (1890) произвел синтез левулозы (*d*-фруктозы), исходя или из формальдегида, или из бромида акролеина, или из продуктов окисления глицерина. Из этих материалов раньше был получен им сахар, гексоза $C_6H_{12}O_6$, который он назвал *α*-акрозою. Она оказалась тождественною с сахаром, полученным Лоевым из формальдегида и описанным под названием *метозы*. С другой стороны, *α*-акроза оказалась оптически недеятельною левулозой (*l*-фруктозой). Из *α*-акрозы сложным рядом превращений получена обыкновенная левулоза (*d*-фруктоза), вращающая плоскость поляризации влево. Последний переход в этом ряду превращений был получение левулозы из фенилглюкозаона.

В лабораториях левулоза получается обыкновенно 2 способами: 1) гидролизом сахарозы и последующим отделением левулозы от декстрозы, и 2) гидролизом инулина. Дано несколько рецептов для приготовления левулозы; ограничиваюсь описанием двух.

Из обращенного сахара Дюбрэнфо предложил выделять левулозу известью при охлаждении, Жиран (1881) делает это так. К 1 к. сахарозы, находящейся в 10%-ном водном растворе, прибавляют 20 куб. с. м. соляной кислоты и нагревают при 60°; при этой температуре жидкость остается бесцветною. Инверсия происходит медленно; для 700 гр. сахара понадобилось 17 часов при 60°. Время от времени наблюдают вращ. спос. жидкости, приводя последнюю к 15°. Вращение убывает сперва быстро, потом медленно и, наконец, делается постоянным в течение около часа, после чего начинает быстро возрастать. Нагревание жидкости должно прекратить прежде, чем начнется это возрастание. Тогда жидкость содержит около 12% обращенного сахара. Жидкости дают остыть, после чего охлаждают охлаждающею

¹⁾ Камидж и Говард (Cambridge, Howard, Ch. Abstracts 9, 1194), впрочем утверждают, что в моче диабетиков принимали изоглюкуроновую кислоту за левулозу, и они в 80 образцах диабетической мочи с лево-вращающим веществом не нашли левулозы.

смесью до -5° ; тогда прибавляют гашеную и мелко просеянную известь в количестве 6 гр. на 10 гр. сахара и взбалтывают. Жидкость застывает, и температура поднимается до $+2^{\circ}$. Густую массу помещают в полотно и выжимают. При этом проходит раствор декстрозата извести, а левулозат остается на полотне. Левулозат разбалтывают со 100 куб. с. м. воды и опять выжимают, повторяя промывку 3—4 раза, до исчезания правого вращения в фильтрате. Промытый левулозат разбалтывают в воде, оставя немного в запасе, и осаждают известью точно раствором щавелевой кислоты. Если кислоту перельют, то поправляют оставившимся в запасе левулозатом. Прежде удаляли известь углекислотою, но Жирар предпочел щавелевую, так как от двууглекислой извести не легко избавиться. Жидкость, отцеженную от щавелевокислой извести, сгущают вымораживанием. Для этого стакан с раствором левулозы ставят в охлаждающую смесь, и, когда замерзнет около $\frac{1}{3}$ воды, отцеживают от снега чрез большой полотняный фильтр и выжимают. Фильтрат опять подвергают частичному замерзанию, пока не получится очень крепкий раствор левулозы. Окончательно выпаривают сироп в безвоздушном пространстве, при чем получают белую левулозу.

Из инулина при действии разбавленных кислот левулоза была получена Папенюм и другими. Юнгфлейш и Лефран (1881) предпочли разлагать инулин не кислотой, а одною водою, так как тогда левулоза получается чище. Инулин в 10 ч. воды нагревают в водяной бане 120 часов; полученный раствор быстро выпаривают на водяной бане до густого сиропа и растворяют в 92% -ном спирте, отцеживают от осадка, обрабатывают животным углем и отгоняют спирт. Если полученный при этом сироп оставить в эксикаторе, то он застывает в твердое, стеклообразное, гигроскопическое вещество. Но если промыть сироп несколько раз абсолютным спиртом, то нерастворимая часть, будучи оставлена в закупоренном сосуде, постепенно превращается в кристаллические иглы. Можно также растворить вышеупомянутый сироп, полученный по отгонке спирта, в абсолютном спирте при нагревании. Тогда при охлаждении часть левулозы выделяется в виде сиропа. Если раньше полного остывания слить раствор с сиропа, то при стоянии раствора выделяются длинные и тонкие иглы, собранные шарами. Кристаллизация левулозы значительно ускоряется, если бросать в жидкость готовые кристаллы левулозы. — С разбавленными кислотами превращение инулина в левулозу идет скорее. Достаточно нагреть 1 час в водяной бане с водою, содержащею несколько десятых процента серной кислоты, которую потом точно осаждают бариумом, употребляя титрованные растворы. — Левулоза, извлеченная из обращенного сахара способом Дюбрэнфо, тоже была превращена Юнгфлейшем в кристаллы, обработку сиропа абсолютным спиртом, как выше показано¹⁾.

До получения левулозы Юнгфлейшем в 1881 г. вышеизложенным способом она описывалась как сиропообразное вещество (Дюбрэнфо) или как аморфное твердое вещество (Бушарда). Юнгфлейш первый получил ее в кристаллах. Но кристаллическая левулоза описывается

¹⁾ Dubrunfaut, Wagner's J. 1870, 402; Girard, Bulletin soc. chim. 33, 154 (1881); Jungfleisch et Lefranc, Comptes rendus. 93, 547 (1881); Peligot, Jahresb. f. Ch. 1880, 1018 (из обрац. сахара); Herzfeld, ib. 1888, 2313 (из инулина); Lehmann, Maly's Jahresb. f. Thierch. 1884, 532; Wohl, Ber. 1890, 2107 (из инулина с HCl).

различными химиками неодинаково. По Герцфельду¹⁾, леулоза, кристаллизованная из абсолютного спирта и вполне освобожденная от последнего долгим стоянием над серною кислотою, так гигроскопична, что ее нельзя точно отвесить. Препарат, стоявший 3 месяца над серною кислотою и фосфорным ангидридом, по вынимании из эксикатора расплылся на воздухе в 3 дня в легкоподвижный сироп. Винтер (Winter, 1888) имел кристаллы леулозы, полученные из абсолютного спирта, которые расплывались в сироп при очень долгом стоянии в эксикаторе над серною кислотою. Напротив того, Юнгфлейш (1881) получил из абсолютного спирта кристаллы, которые не были гигроскопичны на воздухе (поглощая лишь 1—2% воды), если только их вполне освобождали от спирта; кристаллы же, содержавшие спирт, притягивали на воздухе влажность значительно. Герцфельд возражал на это, что в его опытах препараты, вполне освобожденные от спирта долгим стоянием над серною кислотою, все-таки расплывались на воздухе. Между тем Гениг (Hönig, 1888), работавший после Герцфельда, получил из инулина кристаллы леулозы постоянные, негигроскопические, которые можно было перекристаллизовать из воды. Он объясняет противоречие с результатами Герцфельда, который тоже получал свои препараты из инулина, тем, что они содержали примесь какого-то промежуточного вещества между инулином и леулозою, делавшего последнюю гигроскопическою. В объяснении различия кристаллов леулозы, полученных разными химиками, нужно еще считаться с возможностью выделения леулозы из растворов в виде гидратов и алкоолятов. Так, Гениг получал леулозу из спиртового раствора безводную, а из водного раствора в виде гидрата $2C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$. Винтер заметил, что продукт выпаривания абсолютно-спиртового раствора представляет прозрачную, почти белую, тестообразную массу; тогда как при выпаривании водного раствора всегда получался прозрачный сироп. Первый по высушиванию при 100° , по исчезании совершенно запаха спирта, дал, тем не менее, с иодом и щелочью иодоформенную реакцию, которой остаток выпаривания водного раствора не давал. В виду этого Винтер считает возможным, что при повторенных обработках абсолютным спиртом получается из леулозы этил-леулоза, $C_6H_{11}(C_2H_5)O_6$. — По Шустеру (Schuster, 1888) кристаллы леулозы принадлежат ромбической системе. — Мернер (Mörner, 1907) имел крупные, совершенно бесцветные кристаллы безводной леулозы, которые можно было измерить. Они оказались ромбической системы и имели уд. в. 1,598 при $17,5^\circ$.

О вращательной способности леулозы тоже имеются различные показания. Она изменяется по растворению, зависит от концентрации и очень изменчива с температурой. Большинство находило в водном растворе, спустя некоторое время по приготовлении, $[\alpha]_D$ от -92 до -95° ; но Герцфельд (1888) нашел при 20° в 20%-ном растворе $-70,59^\circ$, в 30%-ном $-71,02^\circ$, Винтер (1888) дает $[\alpha]_D = -71,4^\circ$ в 20%-ном растворе при 20° . Толенс (1912) считает эти 2 определения неправильно вычисленными, и если их перечислить правильно, то у Герцфельда получится $-93,59^\circ$, а у Винтера от $-92,22$ до $-106,14^\circ$. Юнгфлейш (1888) нашел $[\alpha]_D = -93,33^\circ$ в 10%-ном растворе при 12° ; Толенс (1890) $-92,25^\circ$ в 10%-ном растворе при 20° ; Канонников (1891) $-94,86^\circ$; Ост (1891) $-93,01^\circ$ в 10%-ном растворе при

¹⁾ Herzfeld, Liebig's Annalen d. Ch. 244, 281 (1888).

20°.—Влияние свежести раствора видно из определений Юнгфлейша (1888). При 8° и содержании 1,779 гр. левулозы в 100 куб. с. м. раствора вращ. способ. чрез 10 мин. по растворении—106,02°, чрез 20 мин.—99,32°, чрез 45 мин.—93,83°, чрез 1½ часа—92,0°, после чего осталась без изменения. Подобное же падение вращ. способ., до 33 мин. по растворении наблюдал Толенс (1890) в 2%-ном растворе при 20°.—Гудзон (1917) имел у β-левулозы вращ. способ. в воде—133,5° тотчас по растворении и—92° окончательную,—122° в 95%-ном спирте начальную и—52,5° окончательную; для α-левулозы косвенным путем он нашел—7° в воде и 8° в 95%-ном спирте. С увеличением концентрации вращательная способность возрастает. Это было замечено Герцфельдом (1887) и подтверждено другими. Ост (1891) выражает зависимость между вращ. способностью и концентрацией при 20° формулой $[\alpha]_D = -(91,9 + 0,111 p)$, где p процентное содержание левулозы в растворе.—Влияние температуры на вращательную способность левулозы было уже замечено Дюбрэнфо, который нашел, что она сильно падает при возвышении температуры; при 14° $[\alpha] = -106°$, при 90°—53°, следовательно, вдвое меньше. Лаборд (Laborde, 1914) выражает зависимость между температурой и вращательной способностью левулозы формулой $[\alpha]_D = -93,6° + 0,64 t$, где t градусы температуры выше 0°.—Изменения вращательной способности от разбавления и нагревания требуют времени. Герцфельд (1888) заметил, что если разбавить крепкий раствор левулозы водою, то тотчас получается большая вращательная способность, чем через несколько часов: сироп, содержащий 83,14% левулозы, по разбавлении до содержания 5,22% ее, дал при 20° $[\alpha]_D = -68,28°$, а после 5 час.—67,62°, которая при дальнейшем стоянии больше не изменялась. Тоже бывает и при нагревании раствора: нужно, по Герцфельду, держать раствор при новой температуре по крайней мере ½ часа, чтобы получить вращательную способность, ей соответствующую. В опытах над влиянием температуры Герцфельд не нашел возможным идти выше 91°, так как при этой температуре уже раствор бурел.—По растворении левулозы в воде можно получить, как и у декстрозы, тотчас окончательную вращательную способность, если прибавить щелочь (Браун и Пикеринг, 1897). Они же нашли, что переход левулозы в состояние с окончательною вращательною способностью сопровождается поглощением—0,835 б. кал. на граммовую молекулу. Толенс для получения сразу окончательной вращательной способности растворяет левулозу в 0,1%-ной амиачной воде. Лаборд (Laborde, 1914) нашел, что 0,25% хлороводорода тоже уничтожают тотчас мутаротацию левулозы.—Спирт сильно понижает вращательную способность водного раствора левулозы (Винтер, 1888); слабые кислоты не влияют на вращательную способность левулозы, но сильные значительно увеличивают ее (Юнгфлейш, 1889).—Об электропроводности левулозы выше стр. 135.—Если подвергать диализу 2%-ные водные растворы левулозы и мальтозы чрез растительный пергамент, то левулоза дифундирует гораздо скорее, чем мальтоза (Буркело, 1885).—Левулоза имеет более сильный сладкий вкус, чем декстроза (Бертело).

Левулоза очень легко растворима в воде, и некоторые препараты ее, как мы видели выше, отличаются большою гигроскопичностию, притягивают из воздуха водяные пары и расплываются в сироп. Причина гигроскопичности не всех, а только некоторых препаратов левулозы, как было сообщено, не выяснена. Толенс (1890) имел кристаллы

левулозы, полученной из инулина и кристаллизованной из абсолютного спирта, которые только на влажном воздухе в несколько дней частью расплылись; но расплывшаяся масса, находясь на воздухе обыкновенной, отопляемой комнаты, снова закристаллизовалась в твердое вещество, среди которого не было ни следа маточного раствора. Водные растворы левулозы в комнатном воздухе медленно, но вполне, кристаллизовались. По Винтеру (1888) остаток выпаривания при обыкновенной температуре абсолютно-спиртового раствора менее гигроскопичен, чем остаток выпаривания водного раствора ее. По тому же химик левулозу можно вполне высушить до получения состава $C_6H_{12}O_6$ при 50° в разреженной атмосфере над фосфорным ангидридом.—Удельные веса водных растворов левулозы нескольких концентраций были определены Генигом¹⁾; при $17,5^\circ$ 10%-ный раствор имел уд. в. 1,0387, 20%-ный—1,08253.—Водные растворы левулозы могут растворять многие вещества, нерастворимые или трудно растворимые в воде, например щавелевокислую известь, водную окись свинца, хлористый свинец, азотнокислый висмут, иод (Винтер).

Левулоза трудно растворима в абсолютном спирте при обыкновенной температуре, лучше растворяется при нагревании. Винтер нашел, что насыщенный при $17-18^\circ$ абсолютно-спиртовый раствор содержит 7,779% левулозы. Герцфельд тоже имел растворы левулозы в абсолютном спирте при обыкновенной температуре. Он перекристаллизовывал левулозу, нагревая ее с абсолютным спиртом не выше 50° , так как выше этой температуры жидкость получала окраску, и появлялись какие-то продукты разложения левулозы. По определению Винтера левулоза в абсолютно-спиртовом растворе имеет $[\alpha]_D = -47^\circ$ при 20° и содержит 7,78%.—Из насыщенного раствора в абсолютном спирте эфир осаждает часть левулозы, но не вполне, потому что она немного растворима в смеси спирта и эфира (Герцфельд), на чем Леман (1884) основал даже способ отделения левулозы от декстрозы, которая в той смеси нерастворима.

С обыкновенной левулозой, вращающей плоскость поляризации влево, или *d*-фруктозой, изомерны: 1) *l*-фруктоза, вращающая вправо на такой же угол, на какой *d*-фруктоза вращает влево, и 2) *i*-фруктоза, вовсе не действующая на поляризованный свет и представляющая соединение равных количеств *d* и *l*-фруктоз (Э. Фишер, 1890)²⁾.

Левулоза в химическом отношении вообще непостояннее декстрозы. При нагревании левулоза довольно легко разлагается и во всяком случае легче, чем декстроза. Поэтому при нагревании сахарозы, состоящей из сочетания декстрозы и левулозы с выделением воды, около 160° она разлагается на декстрозу и левулозан, представляющий ангидрид левулозы. По Юнгфлейшу (1880) кристаллы левулозы, полученной из абсолютного спирта, плавятся около 95° ; при 100° выделяется медленно вода, и образуются ангидриды. Герцфельд (1888) замечал выделение воды из левулозы уже при 60° . По наблюдениям Мернера (Mörner, 1907) безводная левулоза не имеет определенной точки плавления; при 98° кристаллы начинают спекаться, а около 115° плавятся в бесцветную жидкость.—Ультрафиолетовые лучи разлагают левулозу в водном растворе. Бьери (Bieri, 1910) действовал ими на раствор, находящийся в кварцевом сосуде, и наблюдал образование

¹⁾ Hönig, Jahresb. f. Ch. 1888 r., 2318.

²⁾ Haworth, Chemical Abstracts, 11, 567 (1917; об изомерах левулозы α , β , γ).

формальдегида, окиси углерода и углекислоты. Подобные наблюдения сделал Ранк (Ranc, 1914): при действии ультрафиолетовых лучей на водный раствор чистой левулозы при 20° выделялся газ, состоявший из окиси углерода с небольшими количествами CO₂ и CH₂O; в жидкости потом находились вещества альдегидной и кислотной функции. Д. Бертело (1910) при 80—90° получил газ, состоящий из CO, CH₄, H и CO₂. Он (1913) нашел, что левулозу разлагают ультрафиолетовые лучи с более длинными волнами, чем декстрозу.

Теплота горения 1 грам. мол. левулозы 675,9 б. кал. (Штоман, 1892); тепл. гор. 1 к. при постоянном давлении 3729 б. кал. (Эмери и Бенедикт, 1911).—Раствор левулозы в известковой воде поглощает кислород из воздуха (Шейблер, 1883). По Матьюзю (1909) в щелочном растворе левулоза окисляется воздухом быстрее декстрозы.—Водород в момент выделения соединяется с левулозою быстрее, чем с декстрозой. (Шейблер). Линеман (1862) нашел, что при действии амальгамы натрия и воды левулоза переводится в маннит; позже Э. Фишер (1890) показал, что одновременно с маннитом образуется сорбит, если реакцию ведут при охлаждении и время от времени прибавляют небольшие порции серной кислоты. Ипатьев (1913) получил маннит, действуя сжатым водородом в присутствии никкеля или палладия на левулозу. Водород не присоединяется к левулозе, если действовать на нее цинком и уксусною кислотою (Герцфельд, 1888).—Бром медленно реагирует с водным раствором левулозы при обыкновенной температуре, окисляя ее в несколько недель в кислоты триоксимасленую и щавелевую, не образуя муравьиной и гликолевой (Гениг, 1886).

С водою левулоза образует гидрат 2C₆H₁₂O·H₂O, кристаллизующийся в иглах из водного сиропообразного раствора (Гениг, 1888). О гигроскопичности и водных растворах левулозы см. выше стр. 72. Лобриде-Брюэн (1897) кипятил 80 час. раствор 4 гр. левулозы в 50 куб. с. м. воды в платиновом сосуде с восходящим платиновым холодильником. При этом вращательная способность с —93° упала до —80,9° (при 17°) и, судя по восстановительной способности, исчезло 10% левулозы. Жидкость приняла темнорусый цвет и получила кислую реакцию; маннозы не образовалось. Душский (1911) нагревал в стеклянной колбе левулозу с водою (от 0,1 до 1 ч. на 1 ч. левулозы) при разных давлениях; левулоза разлагалась довольно легко, что обнаруживалось падением вращательной способности. При 60° в течение 7 часов левулоза с водою еще не изменялась; но при 100—130° понижение вращательной способности было значительное. Слабые растворы были постоянной крепких; небольшие прибавки 1%-ных растворов кислот, молочной или уксусной, защищали левулозу от разложения.—Райман и Зульц нагревали крепкий раствор левулозы при 110—120°; произошло глубокое разложение ее, появились нейтральные вещества с более сильною восстановительною способностью, чем у левулозы, кислоты, в том числе муравьиная, угольная и левулиновая, фурфуром.—Дюль (Düll), Кирмайер (Kiermaier) нашли в продуктах разложения крепкого водного раствора левулозы нагреванием под давлением 2—3 атм. окси-метил-фурфурол, C₄H(CH₃)(OH)(COH)O=C₆H₆O₃.—Перекись водорода с железным купоросом окисляет левулозу в кислоты гликолевую, глиоксилевую и триоксимасленую (Морель и Крофтс, 1903).—Левулоза поглощает хлористоводородный газ и при этом глубоко разлагается, до обугливания (Панцер, 1915).—При нагревании крепкого водного раствора с небольшим количеством соляной кислоты

($O,136\%_{HCl}$) образуется декстринообразное вещество, левулозан, осаждаемый спиртом из раствора в виде белого гигроскопического осадка (Воль, 1890). Левулозан при действии сильных кислот медленно превращается обратно в левулозу. Если соляная кислота действует дольше, то левулоза подвергается полному разложению на кислоты, муравьиную и левулиновую, и гумусообразное вещество; при чем разложение совершается легче, чем с декстрозой. Конрад и Гутцейт (1886) кипятили 10,5 гр. левулозы с 50—100 куб. с. м. 5—9%-ной соляной кислоты 17 часов с восходящим холодильником. Левулоза исчезла совершенно, и из нее получились: 34—39% левулиновой кислоты, 16,4—16,7% муравьиной и 20,2% гумина. Из декстрозы в то же время и в тех же условиях осталось неразложившимися 26—29% гумина из левулозы образуется больше, чем из декстрозы. По Зибену (Sieben) левулоза вполне разлагается уже 3-часовым нагреванием с 7,5%-ной соляною кислотой при 100° ¹⁾.—К разбавленной серной кислоте левулоза относится при нагревании, как к соляной, образуя левулиновую кислоту, которая этим способом была получена впервые Толенсом (1875). Конрад и Гутцейт (1886) при кипячении с 7%-ною серною кислотой 17 часов наблюдали полное разложение левулозы (декстрозы в тех условиях сохранилось более 80%) и получили 30—33% левулиновой кислоты, около 12% муравьиной и 25—27% гумина.—Азотная кислота дает с левулозой преимущественно щавелевую кислоту и немного муравьиной, гликолевой и оптически недеятельной винной (Килиани, 1880). То обстоятельство, что левулоза при действии азотной кислоты (и других окислителей) дает кислоты с 1, 2 и 4 паями С, тогда как декстроза в тех же условиях дает глюконовую кислоту, с 6 С, Килиани объясняет тем, что левулоза есть кетон-спирт, имеющий группу СО на 2-м месте цепи атомов С, тогда как декстроза есть альдегид-спирт, имеющий группу СНО на конце.—Крепкий раствор левулозы получает по прибавлению небольшого количества буры сильно кислую реакцию; тоже по прибавлении небольшого количества борной кислоты (Клейн, 1878).

Водный аммиак действует на левулозу, как кали и натр, производя изомерные превращения. Если вносить левулозу в метиловый спирт, насыщенный аммиаком, то при стоянии несколько недель выделяется соединение $C_6H_9NO_4$, частью в аморфном виде, частью в кристаллах (Лобри-де-Брюэн, 1899). Это вещество не дает фенилозаона, но восстанавливает Фелингову жидкость при нагревании. Ирвин (Irvin, 1913) растворил 50 гр. левулозы в 300 куб. с. м. насыщенного раствора аммиака в метиловом спирте; в течение 36 дней выделилось соединение состава $C_{12}H_{20}N_2O_8$; из маточного раствора, по выпаривании и перекристаллизации из спирта, получено соединение $C_6H_9NO_4$, которое Ирвин называет фруктозазином. Это вещество разлагается около 125° , с едким натром выделяет аммиак, не реагирует с азотистой кислотой и дает фенилглюкозаон с фенилгидразином и уксусною кислотой. Нейберг (Neuberg, 1915) при нагревании 8 час. 6 гр. левулозы с 300 к. с. м. 10%-ного водного аммиака при 100° в присутствии фенилгидразина в закупоренном сосуде получил 2,5 гр. фенилозаона метилглиоксаля.—По Сорокину (1885) при нагревании с едким натром или баритом левулоза

¹⁾ О действии соляной кислоты на левулозу Harrison, Ch. Centralbl. 1914, I, 2035.

образует молочную кислоту, при самых разнообразных условиях температуры и крепости¹⁾.—От действия слабых щелочных растворов (калии, натра, аммиака, щелочных земель, уксуснокислого натра, и др.) сильно изменяется вращательная способность левулозы, и левулоза медленно изомеризуется в декстрозу и маннозу до известного предела, так что остается некоторое количество левулозы (Лобри-де-Брюэн, 1895).—При действии этилата натрия на раствор левулозы в 98—99%-ном спирте при 50—60° получается натровое производное левулозы, $C_6H_{11}NaO_6$, в осадке. Это соединение при 100° выделяет 1 пай воды (Гениг, 1879).—С известью левулоза дает соединение. По Пелиго оно имеет по выплыванию состав $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO \cdot H_2O$ и желтый цвет; первоначально же выделяется белое соединение, содержащее больше воды. При 15° 1 ч. левулозата кальция требует для растворения 137 ч. воды, а при 0° совсем нерастворим. Желтый левулозат кальция легко растворяется в водном глицерине. При стоянии водного раствора левулозата кальция на воздухе образуется углекислая известь на счет углекислоты воздуха (Винтер).—Водная окись свинца переводит левулозу в ее изомер, глютозу, нагреванием с 10% окиси свинца (Лобри-де-Брюэн, 1897). Свинцовый уксус с аммиаком дает в водном растворе левулозы желтый осадок состава $C_6H_{12}O_6 \cdot 2Pb(OH)_2$. Свежеосажденное вещество растворяется в свинцовом уксусе, не содержащем аммиака, и раствор при долгом стоянии принимает красный цвет; осадок при стоянии тоже краснеет. Если же осадок промыт и высушен, то он не растворяется в основном уксуснокислом свинце (Винтер, 1888). Пелле (Pellet, 1906) сообщил, что свинцовый уксус осаждает левулозу из нейтрального раствора. Углекислота разлагает плумбат левулозы. Кроме вышеописанного существуют другие левулозаты свинца.

Левулоза окисляется легче декстрозы, при чем получают продукты, содержащие не более 4 паев С, см. выше стр. 76. О действии на левулозу свободного кислорода, перекиси водорода и азотной кислоты сообщалось в предыдущем. Левулоза, подобно декстрозе, выделяет закись меди из щелочного раствора окиси меди. По Уреху (1885), это разложение у левулозы идет скорее, чем у декстрозы; но восстановительная способность, в смысле количества разлагаемой окиси меди, у левулозы меньше (Сокслет). Если количество закиси меди, выделяемой декстрозой, принять за 1, то левулоза в тех же условиях выделяет около 0,92. При нагревании раствора левулозы с гидратом окиси меди Габерман и Гениг (Habermann, Hönig, 1882) получили кислоты угольную, муравьиную, гликолевую и глицериновую.—Окись ртути окисляет левулозу в щелочном растворе в кислоты муравьиную, гликолевую и триоксимасляную (Герцфельд, 1885).—Окись серебра при обыкновенной температуре образует кислоты гликолевую, шавеленую и угольную (Кливани, 1880). Гликолевой кислоты получается здесь приблизительно вдвое больше, чем из декстрозы. Выход гликолевой кислоты увеличивается, если окисление ведут в присутствии углекислоты извести.—Розенталер (1914) получил качественные реакции на формальдегид в дистилате, когда вносил на холоду марганцевокислое калл в раствор левулозы в слабой серной кислоте и затем перегонял. При действии минерального хамелеона на левулозу в присутствии аммиака получается мочевины (Фосс, 1912).—Если к сиропообразному одному

¹⁾ Об образовании кислот при действии едкого натра на левулозу см. также выше стр. 45.

раствору левулозы прибавлять средний азотнокислый висмут в порошке, то значительное количество висмутовой соли растворяется, и получается очень взрывчатая жидкость, которая при нагревании на водяной бане загорается и взрывает (Герцфельд и Винтер, 1886). В полученном растворе спирт дает осадок, содержащий левулозу и азотнокислый висмут и тоже взрывающий при нагревании. Декстроза в тех же условиях относится иначе к среднему азотнокислому висмуту: сироп ее разлагает эту соль как вода, образуя основную соль.

Левулоза образует сложные эфиры с органическими кислотами. Пентацетил—левулозу, $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$ получили Кенигс и Эрвин (1889), нагревая уксуснокислый раствор левулозы с уксусным ангидридом и хлористым цинком; бесцветное, смолистого вида, но гигроскопическое вещество, неимеющее вкуса, растворимое в спирте и эфире; в воде растворяется при нагревании, восстанавливает Феллингову жидкость, не реагирует с фенилгидразином. Гудзон (Hudson, 1915) получил пентацетил-левулозу в виде кристаллического вещества, действуя на 40 гр. левулозы в охлаждающей смеси уксусным ангидридом (240 куб. с. м.) и крепкую серную кислотой (10 куб. с. м.). По надлежащем очищении этот эфир кристаллизован из обыкновенного эфира; крупные кристаллы плавятся при 108—109°. Панормов (1891) получил пентабензоильный эфир, $C_6H_7(C_7H_5O)_5O_6$, действуя хлористым бензоилом на левулозу в присутствии водного едкого натра; аморфное вещество с т. пл. 78—79°. Левулоза дает молекулярное соединение с декстрозой, содержащее 5 мол. декстрозы, 1 мол. левулозы и 6 мол. воды. Это соединение было замечено Бертело (1886). Мастбаум (Mastbaum, 1887) тоже получил кристаллическое соединение левулозы, декстрозы и воды, но в нем левулозы было больше, чем декстрозы. Левулоза образует сочетание с декстрозой в сахарозе и других сахаристых веществах с выделением воды.—С синильной кислотой левулоза соединяется в кристаллический циангидрия оксикислоты. При действия воды этот циангидрия частью распадается на синильную кислоту и левулозу, частью на аммиак и левулозо-карбоную кислоту, $C_7H_{14}O_9$ (Калиани, 1886). К цианистому калию левулоза относится несколько иначе, как декстроза: в водном растворе сперва выделяется синильная кислота, и только через несколько часов запах HCN заменяется запахом аммиака (Рупп, 1916).—С анилином Сорокин (1887) получил аниlid левулозы.—При нагревании на водяной бане с хлористоводородным фенилгидразином и уксуснокислым натром левулоза дает фенилгидразон $C_{18}H_{22}N_4O_4$, в виде желтых игол, плавящихся с разложением при 205° (Э. Фишер, 1884).

Дрожжи вызывают спиртовое брожение в левулозе; по Буркело (Bourquelot, 1885) оно протекает медленнее, чем у декстрозы, при равной концентрации. Это бывает при употреблении обыкновенных пивных дрожжей; но с *Saccharomycés exiguus* левулоза бродит скорее декстрозы (Гайон и Дюбург, 1890).—Гайон и Дюбург (1901) нашли бактерию, которая вызывает маннитовое брожение в левулозе; только одна левулоза восстанавливается этим ферментом в маннит, другие же глюкозы дают при действия его этиловый спирт.—Лейкоциты собаки образуют из левулозы правую молочную кислоту (Левень 1913).—Левулоза может служить питательным веществом для животных. В опытах над животными было найдено, что при кормлении левулозою в печени увеличивается содержание гликогена. (См. выше с. 61). Реман и Кумагаи (Röhmnn, Kumagai, 1914), на основании своих опытов над повторными впрыскиваниями малых доз сахарозы в вены собаки,

утверждают, что при этом в сыворотке крови образуется фермент, переводящий левулозу в молочный сахар. По опытам Изаака (Isaac, 1914), при пропускании левулозы по кровеносной системе печени собаки она превращается в декстрозу. — Дюбрэнфо заметил, что муравьи и паук *Asarus faginea* поедают левулозу, но не трогают декстрозу.

Левулоза характеризуется вращательной способностью, величиной восстановительной способности по отношению к Фелинговой жидкости и получением фенолгликозамина. Селиванов (1887) узнает левулозу по красному окрашиванию с резорцином и соляною кислотою; декстроза, галактоза, мальтоза этого окрашивания не дают. Кенигсфельд (Königsfeld, 1912) замечает, что реакция Селиванова основана на образовании оксиметилфурфурола, и что она получается также с декстрозой вследствие изомерного превращения последней в левулозу. Поэтому для открывания левулозы нужно, чтобы декстрозы присутствовало не более 2%, чтобы соляная кислота была не крепче 12,5% и нагревалось не более 1/2 минуты¹⁾.

Если левулоза находится в смеси с другими веществами, то для узнавания ее приходится ее выделять. Для этого Ост рекомендует осаждать ее известью при охлаждении по способу Дюбрэнфо (см. выше с. 70). — Количественное определение левулозы делается посредством Фелинговой жидкости, как декстрозы²⁾.

Сахароза или тростниковый сахар, $C_{12}H_{22}O_{11}$ ³⁾. Сахароза представляет твердое, нелетучее, бесцветное вещество, сладкого вкуса, легко растворимое в воде, нерастворимое в эфире, имеющее функцию многоатомного спирта, но не имеющее ни альдегидной, ни кетонной функции. В сахарозе сочетаны 1 мол. декстрозы и 1 мол. левулозы с выделением 1 мол. воды: $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 - H_2O$. Сахароза очень распространена в растительном царстве и, находясь в некоторых растениях в большом количестве, легко из них добывается, отчего представляет наиболее и ранее всех известный из сахаров.

Первоначальная история сахарозы была приведена выше (с. 3). Элементарный состав сахарозы определялся многими химиками, начиная с Лавуазье. Верную формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$ дал впервые Либих, в 1834 г. Молекулярный вес $C_{12}H_{22}O_{11} = 342$, установлен Раулем на основании понижения точки замерзания воды в растворах сахарозы и подтвержден другими химиками. Строение сахарозы не установлено. Наиболее вероятно считается формула Эм. Фишера, в которой из 11 атомов кислорода принимаются 8 в гидроксилах, 1 как соединяющий остатки декстрозы и левулозы и 2 (по 1 в каждом из этих остатков) в таком состоянии как в окисях углеводов. Таким образом формула Фишера предполагает перегруппировку при образовании сахарозы из декстрозы и левулозы. Неоднократно делались попытки синтезировать сахарозу из этих 2 глюкоз; но они были до сих пор неудачны⁴⁾.

Сахароза, повидимому, находится в большей части явнотрачных растений. Обыкновенно она встречается с большим или меньшим количеством обращенного сахара. Иногда накопление сахарозы довольно

¹⁾ Об открывании левулозы посредством метил-фенилгидразина Neuberg и Strauss, *Maly's Jahresb.*, f. Thierch. 1902, 109.

²⁾ См. выше с. 66. Формулы для вычисления количества левулозы по количеству полученной меди даны Lehmann, *Maly's Jahresb.* f. Thierch. 1884, 532, и Hönig, *Jahresb.* f. Ch. 1888, 2318.

³⁾ Название „сахароза“ дано Бертело.

⁴⁾ См. Hudson and Paine, *Chemical Abstracts* 9, 1482 (1915).

значительно. Большим содержанием ее отличаются некоторые злаки (Gramineae): в сахарном тростнике (*Saccharum officinarum*) оно может доходить до 20%, в сорго (*Sorghum saccharatum*) до 15%, в стебле-маиса 7—9%. Много сахарозы содержат корни свеклы, средним числом 7—11%, а в лучших сортах свекловицы до 14% и более. В не столь больших количествах сахароза найдена во множестве растений, и при том в разных частях их. Для примера приведу следующие находения ее. В корнях, корневищах и клубнях сахароза найдена у *Angelica archangelica*, *Cichorium Intibus*, *Daucus carota* (морковь), *Helianthus tuberosus*, *Leontodon taraxacum* (одуванчик), марены. В стеблях деревьев: в *Acer saccharinum* (сахарном клене), *Ac. Pseudoplatanus*, *Juglans alba*, березе, липе, пальмах. В листьях: в количестве 0,3—3,3%, у виноградной лозы, вишневого и сливового деревьев, липы, картофеля. — Сахароза встречается в зернах злаков и во многих плодах, как в сочных, так и в орехах. По Пелузу сахар грецких, лесных и миндальных орехов состоит только из сахарозы; но большую часть в плодах вместе с сахарозой бывает и обращенный сахар, напр., Бинье (*Vuignet*) в землянике нашел 6,3% сахарозы и 5% глюкозы, в абрикосах 6% сахарозы и 2,7% глюкозы. В апельсинах находили до 8% сахарозы, в яблоках до 6%, в мясе фиников до 40%, в дыне 8%. Замечательно, что сахароза встречается и в кислых плодах, несмотря на то, что кислотами она разлагается на глюкозы. Бинье нашел даже в лимонах 0,41% сахарозы. — Нектар цветов содержит сахарозу; Штамер видел кристаллы ее в лепестках рододендрона (*Rhododendron ponticum*). Креслинг (*Kressling*, 1891) нашел в цветении сосны 12,7% сахарозы. — Семена многих растений содержат сахарозу до проростания и еще больше по проростании. Сюливан (*O'Sullivan*, 1886) извлек при 40° водным спиртом из непроросшего ячменя 0,8—1,6% сахарозы и 0,6—1,1% других сахаров, а в ячменном солоде было 2,8—6,0% сахарозы, кроме того были мальтоза и глюкозы. Маркаччи (*Marquacci*, 1889) в зернах манса нашел 1,1% сахарозы. Е. Шульце доказал присутствие сахарозы во многих семенах: ржи, пшеницы, овса, конопли, подсолнечника, гороха, бобов, вики, фасоли, сосны (*E. Schulze*, 1892. 1894, 1896, 1899). Однако количество ее обыкновенно меньше, чем других безазотистых веществ. По мнению Шульце, сахароза представляет запасное вещество растения, легче превращаемое в другие при развитии растения, чем крахмал. Он заключил это из того, что зародыш пшеницы не содержит крахмала, но имеет много сахарозы. При проростании семян количество сахарозы обыкновенно увеличивается. Это было видно из вышеприведенных чисел Сюливана для ячменя. Сахароза и обращенный сахар находятся в спарже, как она употребляется в пищу (*Tanre*, 1909). — Горис и Вишняк (1913) нашли сахарозу в мхах, из которых образуется торф: *Sphagnum cymbifolium* (0,86 гр. на 1 к. свежего растения) и *Hypnum purum* (1,5 гр. на к.¹).

Сахароза находится в меду пчел. Синайская манна, происходящая из *Tamarix*, содержала по Бертело 55% сахарозы; курдистанская манна, появляющаяся на чернильном дубе, содержит 61% сахарозы; обе они образуются на листьях от укула насекомых. Кайзер (*Kauser*, 1883) объясняет присутствие сахарозы в этих выделениях тем, что насекомое

¹) Подробности о нахождении сахарозы в растениях в *Lippmann*, Ch. d. Zuckerarten, 1039—1050 (1904). Мэзон (*Mason*, Ch. Abstracts, 10, 1208) нашел во мхе *Polytrichum commune* 1,36% сахарозы, кроме того 2,17% декстрозы с левулозой и 1,36% мальтозы.

прокальвает лишь те клетки листовой ткани, в которых находится сахараза.

Сахараза образуется в растениях разными способами, из разных веществ. Увеличение содержания ее при проростании крахмалистых семян, напр. в солоде, заставляет принимать, что сахараза может образоваться в растениях из крахмала, так как проростание тех семян сопровождается уменьшением содержания крахмала. Принсен-Геерлингс (Prinsen-Geerlings, 1908) наблюдал превращение крахмала в сахаразу в плодах манго или пизанга, растущего на Яве. При анализе зрелых, только что сорванных плодов оказывается в них много крахмала; но после нескольких дней лежания на воздухе большая часть крахмала заменяется сахаром, главным образом сахарозой. Это превращение совершалось лишь при доступе кислорода; в атмосфере азота его не было.—Есть несколько указаний, что сахараза образуется в листьях и из них передвигается в стебель, корни, цветы, плоды, семена. Перей (Perrey, 1882) анализировал стебли и листья бобов в разные периоды роста их и нашел, что в листьях сахараза постоянно присутствовала с 29 июня по 29 июля, тогда как глюкозы здесь не было; последняя появилась в стебле лишь с 7 июля. Из этого следует, что сахараза в этом растении не образовалась из глюкоз, а произошла в клетках, содержащих хлорофил, из чего-то другого. Перей принимал, что сахараза непосредственно вырабатывается в этом растении зелеными клетками, а глюкоза происходит уже через разложение сахарозы. Позже Браун и Морис (Brown, Morris, 1893) высказали ту же мысль, что в настурции (*Tropaeolum*) первым продуктом ассимиляции в листьях является не крахмал, как прежде принимали, а сахараза, которая затем передвигается по растению, может быть распавшись на глюкозы.—Маркаччи (Marquacci, 1890) заметил, что если сушить ломтики картофеля или держать картофельную муку во влажном воздухе при 45°, то образуется сахараза, вероятно на счет крахмала. Но если сушить незрелые зерна пшеницы, содержащие много сахарозы и глюкозы, то происходит обратное: сахар исчезает, и является крахмал.—Грюс (Grüss 1898) держал зародыши ячменя несколько дней в 40%-ном растворе глюкозы и образовалась сахараза.

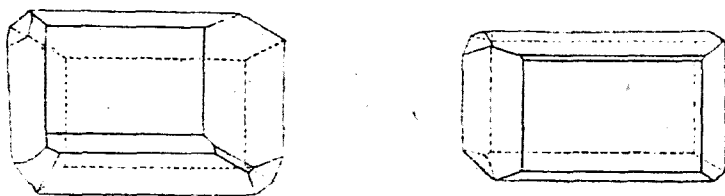
Сахараза, образовавшаяся в растении, в свою очередь, превращается в нем в другие вещества. Е. Шульце и Селиванов (1887) выделили сахаразу из незрелых клубней картофеля; в зрелых вместо нее находится крахмал. Следовательно здесь является возможность превращения сахарозы в крахмал. Позже Е. Шульце (1894) нашел сахаразу в стеблях ржи пред созреванием семян, отличающихся большим содержанием крахмала.

Извлечение сахаразы из растений. Заводское добывание сахаразы будет предметом следующей главы; здесь же излагается лишь извлечение ее из растений в малом виде и получение как лабораторного препарата. Из растений можно извлекать ее кипячением с 2 ч. спирта, по предварительному высушиванию и измельчению растения. Из кислых плодов извлекают сахаразу, смешивая выжатый сок с 1 об. спирта, насыщая гашеною известью и процеживая, после чего нагревают фильтр до кипения и отцеживают, не давая остывать, осадок известкового сахара. Он может содержать однако не всю сахаразу, бывшую в материале. Этот известковый осадок разлагают углекислотою; удаляют углекислую известь, выпаривают до сиропа, обесцвечивают животным углем, смешивают со спиртом до образования мути и оставляют кри-

сталлизоваться. Если желают собрать весь сахар, то повторяют обработку известью фильтрата от известкового сахарата (способ Винье).— Е. Шульце извлекал сахарозу из растений при помощи ее трудно растворимого соединения со стронцианом. Тот же способ употребил потом Толенс (1890)—Бэте и Джексон (Bates, Jackson, Ch. Centr. 1913, II, 1266) советуют при получении небольших количеств сахарозы, по надлежащем очищении, готовить 40—50% раствор ее в воде и выпаривать в разреженной атмосфере, ниже 32°, доводя концентрацию до 80%. В полученном растворе вызывают кристаллизацию кристалликом сахарозы.—Перекристаллизовывать можно также из горячего 95%-ного спирта.

Продажный сахар рафинад довольно чист, но он может содержать немного извести (дает следы золы), ультрамарин и рафинозу. Если требуется химически чистая сахароза, то приготавливают насыщенный на холоду раствор рафинада в воде, процеживают, помещают в фарфоровую ступку и вливают в него при растирании пестиком равный объем 96%-ного спирта; через 15 мин. отцеживают осадок сахарозы, промывают эфиром и сушат при 100° (Липман). Патерсон предлагает осаждать насыщенный, горячий, водный раствор сахара абсолютным спиртом и обработку эту повторить.—Бэте и Джексон (Bates, Jackson, Ch. Abstr. 10, 1108; 1916) получали чистую сахарозу из продажного рафинада повторенной кристаллизацией из воды. Уже после 2 криста-

Рис. 821.



лизаций исчезала зола, и восстановительная способность достигала минимума. Сушили над известью в безвоздушном пространстве при 50—60°.

Физические свойства сахарозы. Сахароза известна, как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Головчатый сахар, технически добываемый, представляет белые сростки кристаллов. В аморфном, стекловатом состоянии получается сахароза после плавления.

Сахарозу можно получить в крупных бесцветных кристаллах, приготавливаемых иногда и технически и называемых *кандисом* (Kandis, sucre candi). Они получают при медленном испарении раствора. Кристаллизация сахарозы затрудняется некоторыми солями; особенно сильно действует в этом отношении хлористый натрий. Кристаллы сахарозы принадлежат к моноклинической системе. Они представляют обыкновенно косую ромбическую призму, в комбинации с основной и боковой конечной плоскостью. По боковой плоскости кристаллы часто развиты пластинчато. Комбинационные ребра призмы с основной плоскостью и основной с боковой бывают притуплены плоскостями, являющимися в половинном числе, отчего кристаллы считаются гемиморфными (Памельсберг). При известном положении кристалла, поставленного призмой вертикально, эти плоскости бывают видны только на одной сто-

роне, правой или левой; наблюдается здесь явление, вообще свойственное кристаллам веществ, имеющих вращательную способность. На рис. 821 представлены 2 кристалла сахарозы, срисованные с природы, в естественную величину в Учебнике сахарного производства Штамера. Форма кристаллов сахарозы претерпевает некоторые изменения, как у других кристаллических веществ, когда сахароза кристаллизуется из нечистых растворов, напр., в присутствии рафинозы. По Вульффу (1890), рафиноза вызывает образование игольчатых, клинообразных или плоских (квадратных) кристаллов сахарозы; декстроза тоже изменяет форму кристаллов последней. По Зуеву на форму кристаллов сахарозы влияют известковые соли органических кислот и продукты разложения ее нагреванием.—Кристаллы сахарозы, отшлифованные в виде пластинок, не вращают плоскости поляризации (Био).

Удельный вес сахарозы определялся много раз и дается в довольно различных величинах, от 1,558 (Брикс) до 1,63 (Дюбрэнфо). Более точными представляются следующие: 1,593 при 4° (Джоуль и Шлейфер), 1,5951 при 15° (Момене, 1874), 1,588 при 17,5° отн. к воде 4° (Шредер, 1879). Кристаллы и порошок сахарозы имеют, по Шредеру, один и тот же удельный вес, вопреки тому, что утверждал Копп, принявший для толченого сахара больший уд. в. — Кубическое расширение сахарозы от тепла 0,01116 между 0 и 100° (Джоуль и Шлейфер).—Теплоемкость твердой сахарозы, изменчивая с температурой, выражается формулой $0,2387 + 0,00173t$, где t температура (Гесс, 1888).—Кристаллы сахарозы не проводят электричества, даже при нагревании почти до плавления (Фарадей).—При растирании и разбивании в темноте кристаллы сахарозы светятся.—На сухом воздухе кристаллы не изменяются. Они имеют сладкий вкус, в $1\frac{1}{2}$ раза сильнее, чем декстроза (Герцфельд). В водном и спиртовом растворах сахароза вращает плоскость поляризации вправо, при чем в тех и других вращательная способность довольно одинакова; дальнейшие подробности о вращат. спос. см. при описании растворов.

Сухая сахароза плавится при 160—161°, по Берцелиусу; Пелиго дает т. пл. 180°; по Бурне (Burne, Ch. Abstr. 9, 199) т. пл. 185—186°. Получается прозрачная, клейкая, бесцветная жидкость, застывающая при охлаждении в прозрачную, аморфную массу, называемую *леденцем* или *ячменным сахаром*. При сохранении это стекловатое вещество мутнеет и превращается в кристаллическое состояние. Расстеклование леденца замедляется в присутствии декстрозы и декстрина (Пипер) и ускоряется от небольших количеств извести или соды; свет не влияет на скорость расстеклования (Вяхман). Био нашел, что сплавленный сахар (леденец) имеет меньший удельный вес, чем кристаллическая сахароза, 1,5092. Т. пл. его тоже ниже, 90—100° (Взлер). Существует, однако сомнение, представляет ли леденец чистое вещество. По Макеню (Les Sucres, 656) ячменный сахар содержит обыкновенно небольшое количество глюкоз, действующих на Фелингову жидкость¹⁾. Если сахароза в расплавленном состоянии долго держится при 160°, то она уже разлагается на левулозан и декстрозу.

Растворы сахарозы. Сахароза очень легко растворима в воде; для своего растворения она требует около $\frac{1}{2}$ своего веса холодной воды, и еще лучше растворима в горячей. Она нерастворима в эфире, в хо-

¹⁾ См. ниже о действии воды на сахарозу при нагревании по наблюдениям Морена.

лодном абсолютном спирте. При кипячении абсолютный спирт растворяет около $1\frac{1}{4}\%$ сахарозы. В водном спирте она легче растворяется. Сахароза немного растворима в безводном глицерине (Штромер и Штифт).

Из влажной атмосферы сахароза притягивает водяные пары; ее вес непрерывно возрастает, и при долгом хранении в пространстве, насыщенном водяными парами, она расплывается (Фельц, 1874). Из этого видно, что сахар необходимо хранить в сухих помещениях.

Растворимость сахарозы в воде определялась много раз. По приблизительным определениям Анри (Henry), сделанным в 1-ой половине прошлого столетия, сахароза при обыкновенной температуре требует для растворения $\frac{1}{3}$ ч. воды, а в кипящей воде растворяется во всех пропорциях. После этого производились более точные определения Шейблером (в пределах от 0 до 50°), Флурансом (Flourens 1876, при $0-100^\circ$), Куртоном (Courtonne, 1878), Герцфельдом (Herzfeld 1892, при $0-100^\circ$),—Куртонь обратил внимание на то, что сахароза легко образует с водою очень пересыщенные растворы, и этим он объяснил имевшиеся в литературе противоречивые показания о растворимости сахарозы в воде. По Бертело и Шейблеру, при обыкновенной температуре 100 гр. воды растворяют 200 гр. сахарозы, а по Момене 300 гр. Когда Куртонь растворил при 60° 300 гр. сахара в 100 гр. воды и оставил остывать раствор, то через 24 часа, при обыкновенной температуре, несколько сахара не выделилось. Но когда после этого бросили в жидкость 0,2 гр. мелконстертного сахара, то мгновенно выделилось значительное количество сахарозы. Для получения истинной растворимости Куртонь приготовлял в 2 сосудах 2 раствора и ставил их в одну ванну с водою, имевшую температуру $12,5^\circ$. В 1-ом сосуде было растворено 300 гр. сахара в 100 гр. воды при 60° и по охлаждении прибавлено немного толченого сахара; а во 2-м сосуде находилось 200 гр. сахара и 100 гр. воды. Оба сосуда оставались при $12,5^\circ$ 2 недели при частом взбалтывании, после чего из каждого взяты навески в платиновые чашки, выпарены и высушены при 100° до постоянного веса. Оказалось, что по 1-му способу 100 гр. воды растворили 199,74 гр. сахара, а по 2-му 197,55 гр.; среднее из обоих определений 198,547 гр. сах. на 100 гр. воды при $12,5^\circ$. Следовательно показание Момене было ошибочно, а показания Шейблера и Бертело приблизительно верны. По определению Куртоня при 45° насыщенный раствор содержит $71,05\%$ сахарозы.—В нижеследующем привожу несколько чисел растворимости из таблицы Герцфельда, в которой даны числа для каждого градуса температуры от 0 до 100° .

Растворимость сахарозы в воде по Герцфельду.

Температура.	Содерж. сахарозы в насыщенном растворе.	Температура.	Содерж. сахарозы в насыщенном растворе.
0°	64,18 ⁰ / ₀	50°	72,25 ⁰ / ₀
10	65,58	60	74,18
15	66,33	70	76,22
20	67,09	80	78,36
30	68,70	90	80,61
40	70,42	100	82,97 ¹)

¹) О растворимости сахарозы в чистой воде: таблица Шейблера в Stammer, Lehrb. d. Zuckerfabrikation, 32 (Braunsch. 1874); табл. Флуранса в Wagner's J.

Липман дает следующую формулу для зависимости растворимости сахарозы в воде от температуры, по опытам Герцфельда: $y=64,1835 + 0,13477x + 0,0005307x^2$, где y проценты сахара, x температура.

При образовании растворов сахарозы в воде происходят небольшие изменения объемов и небольшие тепловые эффекты. Из сравнения удельных весов растворов и веществ, участвующих в образовании его, Момене (Mauchepè, 1874) вывел, что при образовании слабых растворов (9—74 ч. сахара на 100 воды) бывает небольшое сжатие, а при образовании крепких растворов небольшое расширение. Фуке (Fouquet, 1910) пришел к заключению, что при растворении сахарозы в воде происходит сжатие. Для 50%-ного раствора, если принять удельный вес сахарозы 1,5813 при 17,5° (Герлах) и уд. в. раствора 1,2328 при той же температуре, сжатие 0,61% первоначального объема.—При растворении кристаллической сахарозы температура понижается. Дюбрэнфо (1846), растворяя 20 гр. сахарозы в 100 куб. с. м. воды, имел понижение температуры около 1/2°. Е. Видеман (1885) при растворении кристаллической сахарозы в воде наблюдал поглощение—2,8 мал. кал. на один гр.; напротив того, при растворении ячменного (т.е. аморфного) сахара было выделение +8,6 мал. кал. По Бертелло теплота растворения сахарозы в воде очень изменяется с температурой: при 13° она—0,79 б. кал., при 31°—0 кал., при 100°+3 б. кал.

Крепкие водные растворы сахарозы сиропообразны, мало подвижны, клейки, при очень большой концентрации даже вытягиваются в нити.—Бекер и Герцог (1907) нашли, что при равной концентрации раствора сахароза слаще левулозы, декстрозы, молочного сахара и галактозы. Сладкий вкус замечен еще при 0,3% сахарозы (Венабль).—Удельные веса водных растворов сахарозы определялись много раз, так как ими пользуются для определения содержания сахара в заводских сиропах при помощи ареометра¹⁾. Перье (Périer, 1889) нашел, что при растворении продажной сахарозы в 100 куб. с. м. дистиллированной воды, удельный вес воды возрастает постоянно на 0,00388 на каждый грамм сахара, между 1 и 45% его, на 0,00372 между 45 и 50%, на 0,00364 между 55 и 100%.—Менделеев (И. с.), на основании критического сличения имевшихся до 1887 г. определений удельного веса водных растворов сахарозы, нашел, что при 15° и отнесении к воде 4°, уд. в. их выражается параболическою формулой $s=9991,6 + 38,204p + 0,1683p^2$, где s уд. в., p процентное содержание сахара в растворе; уд. в. воды при 4° принят=10000.—По Меншуткину (Ленция Орган. Х., 393; 1901),

1876, 744, и в Тавилдаров, Химическая Технология сельско-хозяйств. продуктов, I, 31 (СПб. 1889); табл. Герцфельда в Maquenne, Les Sucres, 657 (сокращ.), Lippmann op. с. 1090 (сокращ.), и в Biedermann Chemiker Kalender на 1912, I, 295 (на каждый градус температуры). Courtonne, Jahresb. f. Ch. 1877, 903, и Wagner's J. 1878, 832.

¹⁾ Литература определения удельных весов растворов сахара до 1862 г. приведена в Gmelin Handb. d. Ch. VII, 716; более поздняя у Менделеева, Исследование водных растворов по удельному весу, 503—506 (СПб. 1887), у Липмана. Ch. d. Zuckerarten, 1068—1072 (1904). Marignac, Jahresb. f. Ch. 1870, 110 (уд. в. для 5 концентраций, с коэфф. расширения от тепла). Stammer, Zehrb. d. Zuckerfabr., Braunsch. 1874, 36—49 (таблицы Брикса, Балинга); Stammer, Ergänzungsband, Braunsch. 1881, 54—58 (табл. Шейблера, Матерчека, на каждую десятую процента сахара). Post, Chem.—techn. Analyse, II, 163; 1890 (тоже табл. Шейблера и Матерчека). Тавилдаров, Хим. Технол. I, СПб. 1889, 32 (табл. Штримера при 17,5°). Barbet, Wagner's J. 1878, 832 (при 15°); Scheibler, ib. 1890, 912 (при 15°, на основании определений Герлаха). Biedermann Chemiker-Kalender 1912, I, 266 (табл. Балинга, Нимана при 17,5°, Шейблера при 15°).

уд. в. сахарных растворов можно выражать формулой $d = \frac{p+P}{p+\frac{5}{8}P}$ где p вес воды, а P вес сахара¹⁾.

Вращательная способность сахарозы для желтого луча линии D при средних концентрациях (5—30%) около +66,5°. Эта вращательная способность обнаруживается только в растворах; Био убедился, что кристаллы сахарозы не вращают плоскости поляризации. Но по его наблюдениям (1844 г.), имеет вращат. спос. в твердом состоянии аморфная сахароза, приготовленная плавлением кристаллов ее с очень небольшим количеством воды, содержащей уксусную кислоту. По застывании получилось стекловатое вещество уд. в. 1,509, вращающее плоскость поляризации вправо, но с несколько меньшую силою, чем тоже вещество по растворении в воде. Так как препарат Био представлял, как видно из сказанного, нечистое вещество, то вращат. способ. его требует еще расследования, чему именно она принадлежала. Вульф (Wulff, 1887), на основании своих наблюдений над растворением и кристаллизацией сахара, высказал предположение, что сахароза находится в водном растворе, как аморфная разность.—По определениям многих наблюдателей, приведенным у Липмана, вращат. спос. сахарозы колебалась от 65,87° (Лебер) до 67,33° (Аридтсен). Маскар и Бенар (Mascart, Bènard, 1899) нашли для 16%-ого раствора при 20° $[\alpha]D +66,54^\circ$. Бэте и Джаксон (Ch. Abstr. 10, 1108) нашли при 20° в 26%-ом растворе вращ. спос. 66,529° для луча с длиной волны 5892,5 Å и 78,342°

Удельные веса водных растворов сахарозы при 17,5° по Балингу и Бриксу¹⁾.

Проц. сахара.	Уд. в.	Проц. сахара.	Уд. в.	Проц. сахара.	Уд. в.
1%	1,0040	35%	1,1540	70%	1,3507
5	1,0200	40	1,1794	75	1,3824
10	1,0404	45	1,2057	80	1,4159
15	1,0614	50	1,2329	85	1,4499
20	1,0832	55	1,2610	90	1,4849
25	1,1059	60	1,2900	95	1,5209
30	1,1295	65	1,3190	99	1,5504

Удельные веса водных растворов сахарозы при 20° по Плато²⁾.

Проц. сахара.	Уд. в.	Проц. сахара.	Уд. в.	Проц. сахара.	Уд. в.
5%	1,07854	40%	1,176447	70%	1,347174
10	1,038143	45	1,202540	75	1,378971
15	1,059165	50	1,229567	80	1,411715
20	1,080959	55	1,257535	85	1,445388
25	1,103557	60	1,286456	90	1,479976
30	1,126984	65	1,316334	95	1,515455
35	1,151275				

¹⁾ Gmelin, Handb. d. Ch. VII, 716, и Chem. Kalend. 1912, I, 266.

²⁾ Plato (1900) в Lippmann, op. c. 1071; уд. в. отнесен к воде 4°; таблица составлена на основании определений удельного веса 36 растворов.

³⁾ Показатели преломления водных растворов сахарозы Obermayer, Jahresb. f. Ch. 1870, 165; Gladstone, ib, 168.

для луча 5471^oА. Вращ. спос. сахарозы мало изменяется с концентрацией и температурой, но все-таки измеримые изменения наблюдаются. По Толенсу (Ber. 1884 г., 1751) вращ. способ. сахарозы для всех концентраций водного раствора выражается формулой: $[\alpha]_D = 66,386 + 0,015035 p - 0,0003986 p^2$, где p процентное содержание сахара в растворе. Ландольт (1888) дает более простую, но и менее точную формулу: $[\alpha]_D = 66,67 - 0,0095 p^2$. Из этой формулы видно, что с увеличением концентрации раствора вращ. спос. уменьшается, и что слабые растворы должны иметь большую вращ. спос., чем крепкие. Но показания у разных наблюдателей относительно слабых растворов расходятся. Прибрам (Pribram, 1887) нашел в своих наблюдениях, что в очень слабых растворах вращ. спос. сахарозы не выражается вышеприведенною формулою Толенса, и что с усилением разбавления она не приближается к какой-либо определенной величине. Назини и Вилавеккия (Nasini, Villavecchia, 1891) тоже нашли, что в слабых растворах изменение вращ. спос. с концентрацией следует другому закону, как в крепких; при 20° для слабых растворов вращ. спос. выражается формулою $[\alpha]_D = 69,962 - 4,86958 p + 1,86145 p^2$ (p проц. содерж. сахара).—Шенрок (Schönrock, 1900) нашел, что при содержании около 26% сахарозы в растворе его вращ. спос. имеет следующую зависимость от температуры (t) между 10 и 32°: $[\alpha]_t^D = [\alpha]_{20}^D \times 0,000217 (t - 20)$.—Вращат. спос. сахарозы, отнесенная к переходному цвету, α_j , находили от +73,2° (Кальдерон) до +73,84° (Дюбрэнфо).

Электропроводность водных растворов сахарозы не больше, чем чистой воды, если сахара не содержит золы (Фарадей, Кульгрэн и др. 2).—Теплоемкость водных растворов сахарозы выражают формулою $1 - 0,0057Br$, где под Br подразумеваются градусы сахарометра Брикса (Зуев, Сахаристые вещества, 111).—Рауль нашел, что при растворении 1 гр. сахарозы в 100 гр. воды точка замерзания последней понижается на 0,054°.—Водные растворы сахарозы имеют нисшую упругость пара, чем одна вода при той же температуре 3). Герлах определил точки кипения растворов разной концентрации следующие:

Содерж. сах.	Т. кипения.	Содерж. сах.	Т. кипения.	Содерж. сах.	Т. кипения.
10%	103,4°	40%	101,5°	70%	106,5°
20	100,6	50	102,0	80	112,0
30	101,1	60	103,0	90,8	130,0

Флуранс (1876) определял точки кипения и удельные веса растворов с разным содержанием сахарозы. Раствор, насыщенный при 27,5°, содержал 67,7% сахара и имел 35,9° Б. при этой температуре и 36,46° Б. при 15°; его т. кип. 104,7°. При повышении удельного веса (от дальнейшего растворения сахара) до 44,4° Б. (при 15°) т. кип. под-

1) Формулы Толенса, Ландольта и приведенная дальше Назини представляются несколько странными; по ним выходит, что при $p=0$, вращ. спос. = 66,386, или 66,67, или 69,96, т. е. чистая вода вращает плоскость поляризации на эту величину.

2) Об электропроводности растворов сахарозы см. выше с. 135. Вязкость водных растворов сахарозы при разных температурах изучал Powell, Ch. Centralbl. 1914, I, 1252. О вязкости сахарных растворов Lippmann, Ch. d. Zuckerarten, II, 1099 (1904).

3) Исследование над упругостью пара водных растворов сахарозы: Wüllner, Jahresb. f. Ch. 1858, 45; Dieterici, ib. 1891, 194; Lippmann, op. c. 1122 (1904).

нялась до 113° (при т. кип. он имел 40° Б.). Самую высшую т. кип., 130° , Флуранс наблюдал при $43,5^{\circ}$ Б., измеренных при этой температуре. Флуранс вообще нашел несколько высшие точки кипения, чем Герлах; напр. для 10% $100,1^{\circ}$, для 50% $101,9^{\circ}$, для 80% $110,3^{\circ}$, для 90% $122,6^{\circ}$.—По определениям Клаасена (1904) 50% -ый раствор сахарозы в воде под давл. 1 атм. кипит при $101,8^{\circ}$, 92% -ый при 124° , 94% -ый при $130,5^{01}$.

Сахароза кристаллизуется из водных растворов не очень легко, вследствие склонности образовывать пересыщенные растворы. Пересыщенность растворов сахарозы прекращается еще труднее, если вместе с нею растворены соли. По сообщению Жукова, Рейнбот (1872) заметил, что в пересыщенных растворах сахара, содержавших некоторые соли щелочей, пересыщенность не исчезала в 28 дней стояния при обыкновенной температуре, и жидкость, слитая с кристаллов, при дальнейшем стоянии выделяла новые кристаллы сахарозы. В опытах Рейнбота со смесями солей кристаллизация сахара не оканчивалась даже в 85 дней, и только через месяц после того она была совершенно кончена. Штолле (Stolle, 1903) заметил, что образованию кристаллов сахарозы содействует дневной свет.—Фуке (Fouquet, Ch. Centr. 1910, I, 1129) сделал следующие наблюдения над кристаллизацией сахарозы. Если насыщенный при 102° водный раствор сахарозы, содержащий $82-83\%$ ее, охладить до температуры между 60 и 10° и затем оставить стоять при 60° , то в покое кристаллизации не происходит. Но если тот же раствор в движении, то всегда наступает кристаллизация. Опыт делался в стеклянной пробирке, внутри которой находилась латунная, спирально изогнутая, проволока; при вращении она терла стенку пробирки. Пробирка, наполненная насыщенным раствором сахара, нагревалась 30 мин. в глицериновой бане выше точки насыщения раствора; затем, при непрерывном вращении спиральной проволоки, дают пробирке остывать в водяной бане, вместе с последнею. Тогда происходит кристаллизация при температуре, совершенно определенной, зависящей от степени пересыщения раствора.—При диффузии в воду, по опытам Граама, если время, нужное для выравнивания концентрации слоев водного раствора хлороводорода, принять за 1, то у хлористого натрия оно 2,33, у сахарозы 7, у альбумина 49. По его же опытам при диализе через растительный пергамент в 1 времени проходили сквозь пергамент 58 ч. NaCl, 26 ч. сахарозы, 3 ч. альбумина. Мускулос нашел, что из 5 гр. прошли в 24 часа при диализе: 3,19 гр. сахарозы, 3,89 декстрозы, 3,5 левулозы, 2,49 мальтозы, 0,04 α -декстрина. По опытам Негели при диализе через растительный пергамент из 100 куб. с. м. $10,5\%$ -ого раствора сахарозы в 400 куб. с. м. воды в течении 1 часа прошло сквозь перепонку при 16° 0,00551 гр. и при 34° 0,0072 гр. Диализ сахара ускоряется с поднятием температуры, и скорость его пропорциональна концентрации раствора²⁾.

Водные растворы сахарозы более или менее изменяются в свойствах в присутствии других веществ, растворимых и нерастворимых. Может увеличиваться или уменьшаться растворимость сахара в воде и изменяться ее вращательная способность, затрудняться кристаллизация. С

¹⁾ Таблицы точек кипения растворов сахара в воде: Flourens, Wagner's J. 1876, 744; Claassen, ib. 1904, II, 258.

²⁾ Опыты над диализом сахарозы производил тоже Flamych, Wagner's J. 1877, 661.

другой стороны, водные растворы сахарозы могут растворять другие вещества лучше, чем чистая вода.

Гохштетер (Hochstetter, 1843) заметил, что углекислые, сернокислые и хлористые соли щелочей мешают кристаллизации сахара; раствор, содержащий 2 ч. NaCl или CaCl₂ на 100 ч. сахарозы, т.е. удавалось кристаллизовать. Влияние разных веществ на кристаллизацию сахарозы изучалось много раз, так как с этим влиянием связаны образования патоки и потеря в ней сахара в заводском производстве. Показания отдельных исследователей о влиянии солей на растворимость сахарозы в воде частью не согласны друг с другом. Зависимость растворения сахарозы от солей оказалась сложнее, чем сначала думали. Одна и та же соль может оказывать противоположное действие на растворимость сахарозы при разных температурах или разных количествах¹⁾.— Маршалл (1871) запаивал сахарозу с водою и различными солями в стеклянные трубки, нагревал в водяной бане и потом кристаллизовал 17—21 день при 16—17°, отделял маточный раствор и анализировал его. Некоторые соли относились индифферентно, и в присутствии их вода содержала тоже количество сахара, как и в отсутствии; другие увеличивали растворимость его, и Маршалл называет их *положительными патокообразователями*; третьи понижают растворимость сахара и названы *отрицательными патокообразователями*. Индифферентно относились: K₂SO₄, KNO₃, KCl, NaCl, Na₂CO₃, CaO, K₂C₂O₄, Na₂C₂O₄, калийные соли валериановой и яблочной кислот, натровые соли лимонной и аспарагиновой кислот. Отрицательными патокообразователями были: Na₂SO₄, MgSO₄, MgN₂O₆, MgCl₂, CaCl₂²⁾, CaN₂O₆, натровые соли кислот уксусной, масляной, валериановой, яблочной, аспарагиновокислого кали и бетаин. Положительные патокообразователи: поташ, калийные соли уксусной, масляной и лимонной кислот, такие, которые сами трудно кристаллизуются и исключительно соли калия. Сильнее всех действовал поташ. Напротив того, 1 ч. сернокислой магнезии вытесняла из раствора 10 ч. сахарозы.—Келлер (1897) делал опыты при 31,2°. При этой температуре увеличивали растворимость сахарозы в воде калийные соли уксусной, масляной, лимонной и угольной кислот, между тем как натровые соли и многие минеральные калийные соли мало увеличивали растворимость сахара; Na₂SO₄, CaCl₂ и MgSO₄ вызывали в насыщенном растворе сахара значительную кристаллизацию его. При 31,2° 100 ч. воды растворили сахара: в присутствии уксуснокислого кали 324,8 ч., в присутствии KCl 246,5, с NaCl 236,3, с KNO₃ 224,7, с K₂SO₄ 219, с CaCl₂ 135,1, с MgSO₄ 119,6 ч. Некоторые соли растворялись в насыщенном растворе сахарозы лучше, чем в воде, другие хуже. При 31,2° 100 ч. воды растворяли:

	KCl	K ₂ CO ₃	K ₂ H ₃ O ₂	NaCl	K ₂ SO ₄	KNO ₃	CaCl ₂	MgSO ₄
Без сахара.	38,2 ч.	95,9	286,3	35,9	12,4	47,7	88,5	47,5
С сахаром	44,8	105,4	293,5	42,3	10,4	41,9	79,9	36,0

Келлер замечает, что, повидимому, чем больше соли растворяется в воде в присутствии сахара, тем и больше сахара может раствориться в присутствии этой соли, и обратно. Осаждение сахара при насыщении

¹⁾ В нижеследующем привожу лишь некоторые из имеющихся в литературе исследований по этому вопросу.

²⁾ По Дюрену (Durin, Wagner's J. 1876, 43), CaCl₂ в небольшом количестве содействует кристаллизации сахарозы, а в большом препятствует. Тоже нашел потом Жуков (1901).

сернокислою магнезией, по Келлеру, основано на образовании соединения сахарозы с этою солью и 6 паями воды.—Жуков (1900) нашел, что при невысокой температуре (30°) малые количества всех исследованных им солей (KCl, NaCl, KNO₃, KBr, CaCl₂) понижали немного растворимость сахарозы. Но при возрастании количества соли растворимость сахарозы увеличивалась. См. выше замечание Дюрэна о влиянии CaCl₂. Одни соли, напр., селитра, мало влияли на растворимость, а другие (KCl, NaCl) увеличивали ее значительно. Увеличение растворимости сахарозы солями усиливается с возвышением температуры. Сернокислое кали и сернокислый натр и при 70° мало влияют на растворимость сахара¹).

Известь в водном растворе сахарозы лучше растворяется, чем в чистой воде. По Вейсбергу (1899) и другим в сахарной воде растворяется тем больше извести, чем больше сахара в растворе; но на 100 гр. сахара растворяется при большом содержании его иногда меньше, иногда больше, чем при малом. Вейсберг нашел, что при 15—17° на 100 гр. сахарозы растворялось извести: 37,9 гр., когда раствор содержал 0,7811 гр. сахарозы в 100 куб. с. м.; 32,3 СаО при 0,912 сах.; 27,7 СаО при 4,754 сах.; 27,5 СаО при 10,159 сах. и 28 СаО при 16,41 сах. в том же объеме. Вейсберг и другие заметили, что растворимость извести в сахарной воде зависит от того, в каком виде известь вносится. Безводная известь растворяется в большем количестве, чем гашеная. Растворение извести в сахарной воде усложнено образованием известкового сахара. По опытам Вейсберга (1901) на 100 гр. сахарозы растворялось извести при 15—16°, когда последняя была в избытке, следующее количество:

Содерж. сахарозы в 100 куб. с. м.	Количество раств. извести.		
	при внес. СаО	при внес. СаО. Н ₂ О	п. и внес. изв. молока
13 гр.	27,75 гр.	25,4 гр.	—
11,18	—	—	22,4 гр.
6,84	27,42	—	—
2,91	—	—	20,05
2,29	27,93	—	—
1,85	—	23,3	—

При 80—90° во всех случаях растворимость извести меньше, чем при обыкновенной температуре, и растворы извести в сахарной воде мутятся при нагревании²).

Штолле (1900) нашел, что при низких температурах растворы сахарозы растворяют меньше гипса, чем одна вода, в них находящаяся; при 50—70° слабые растворы сахара растворяют больше гипса, чем их вода; так же при 80° относится 10⁰/₀-ый раствор сахара, но креп-

¹) Marschall, Wagner's J. 1871, 591; Köhler Ch. Centralbl. 1897, II, 240; Жуков (Schukow) ib. 1900, I, 1044 и И. Жуков, Материалы к вопросу о патокообразовании (Киев, 1901). В последнем сочинении имеется подробный обзор работ, по 1898 г., над влиянием разных веществ на растворимость сахара в воде.

²) О растворимости извести в сахарной воде: Lamy, Wagner's J. 1876, 737 (растворимость СаО в 10⁰/₀-ом растворе сахара при разн. темпер.); Weissberg, Ch. Centralbl. 1899, II, 641 и 1911, II, 1389; Claassen ib. 1911, II, 235; Weissberg, Wagner's J. 1899, 746 и 1901, II, 304; Schnellu. Gesse, ib. 1902, II, 314; Claassen, ib. 1911, II, 297.

кие растворы и при этих температурах растворяют меньше гипса, чем одна вода. Сернистый кальций легко растворим в растворах сахарозы, и растворимость (с разложением CaS на CaO и CaH_2S_2) возрастает при повышении температуры и увеличении концентрации сахара. Окись железа и ее гидрат трудно растворимы в сахарной воде; сернистое железо легче растворяется. Сернистая медь легко растворима в растворах сахара.—Каснер (1904) сообщил, что при смешении водного раствора сахарозы с известью и гипсом получается мелкозернистый осадок, переходящий потом в бесцветные, мягкие, кристаллические иголки, представляющие соединение $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 2 \text{CaO} \cdot \text{CaSO}_4$. Оно довольно трудно растворимо в воде и легко разлагается при нагревании.—Сернистокислая известь растворяется в сахарной воде немного лучше, чем в одной воде. Вейсберг (1897) нашел, что 1 л. воды растворяет 0,043 гр. CaSO_3 , 1 л. 10%-ого раствора сахарозы 0,0825 гр. и 1 л. 30%-ого раствора 0,08 гр. CaSO_3 при 18°).

По С. Лебедеву (Ch.-Centr. 1908, II, 548) бетаин при 30° уменьшает растворимость сахарозы в воде, при 50 — 70° напротив увеличивает, следовательно, содействует образованию патоки; так же относится глютаминокислый натр. Глютаминокислое кали только увеличивает растворимость сахара при 30 — 70° .—Насыщенный раствор сахарозы в воде может растворять обращенный сахар. Водный раствор обращенного сахара, насыщенный сахарозой и содержавший 69 ч. сахарозы на 100 ч. обращенного сахара, имел при 29° в растворе на 1 ч. воды 3,9 ч. сухого вещества (Pellet, Ch. Centr. 1906, II, 1722).—Многие вещества, нерастворимые или мало растворимые в воде, растворяются в водном растворе сахарозы. Выше упоминались в этом отношении гипс, сернистокислая известь. Растворяются также: CaCO_3 (Баресвиль), $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ (Бобьер), CaC_2O_4 (Михаелис), SrSO_4 (Дюбренфо), MgCO_3 (Дюбренфо), PbO (Вейсберг), PbCrO_4 (Шейблер), PbSO_4 (Ден), холестерин (Липман), мочева кислота (Васмер; она снова осаждается от соляной кислоты), и др.—Пахт (Pacht, Jahresb. f. Ch. 1889, 2762) заметил, что крепкие растворы сахарозы растворяют немного жира, и еще больше его эмульгируют. У сахарозы эта способность сильнее выражена, чем у декстрозы.

Вращательная способность водных растворов сахарозы изменяется в присутствии других растворенных веществ. Она уменьшается от кислот, щелочей, углекислых щелочей. Состман (Sostmann, 1866) нашел, что углекислые щелочи меньше влияют на вращ. спос., чем едкие, и действие того же количества щелочи в крепком растворе сильнее, чем в слабом. Напр., в 20—25%-ном растворе сахарозы 1 мол. Na_2O уничтожила вращ. способность 82 вес. ч. сахарозы и 1 мол. Na_2CO_3 28 ч. ее, а в 10%-ном растворе натр—56 ч. и сода—10 ч. Действие щелочи объясняют образованием сахаратов и действие кислот инверсией.—Подробнее влияние едкого натра на вращ. спос. изучил Т. Томсен (1881). На 1 мол. сахарозы прибавлялась 1 мол. NaHO , но концентрация раствора была различна: при 2,112% сахара $[\alpha]_D$ $63,49^\circ$, при 15,72% $60,55^\circ$, при 42,71% $58,64^\circ$. Когда же при одной концентрации 8,172% сахарозы, брали разное число молекул NaHO на 1 мол. ее, то получали вращ. спос. $61,5^\circ$ при 1 мол. NaHO , $57,1^\circ$ при 4 мол., $56,84^\circ$ при 8 мол.—Известь тоже уменьшает вращ. спос. (Жоден, 1864);

¹⁾ О растворимости кальциевых солей в сахарной воде: Stolle, Ch. Repert. 1900, 105; Kassner, Ch. Zeit. 1904, 929; Weissberg, Ch. Centralbl. 1897, I, 221; Bresler, Wagner's J. 1901, II, 307 (растворимость известковых солей органических кислот).

аммиак немного увеличивает ее (Ост).—Вашбурн (Washburn, Ch. Centr. 1910, 1, 1701) нашел, что вращ. спос. сахарозы в присутствии поваренной соли понижается пропорционально содержанию соли. Она выражается при 25° формулой $[a]_D = +66,41 - 1,456 \frac{s}{z}$, где s процентное содержание соли и z проц. содерж. сахара в растворе ¹⁾. Основной уксусноокислый свинец не оказывает заметного влияния на вращ. спос. Спирты, метиловый и этиловый, и ацетон увеличивают ее (Толенс, 1880).—Ячменный сахар в растворе имеет низшую вращ. спос., чем кристаллическая сахароза в водном растворе (Био, Толенс).

Из вышеизложенного влияния солей на растворимость сахарозы было видно, что многие из них, увеличивая растворимость сахарозы в воде, должны затруднять кристаллизацию ее. Это особенно обнаруживается в свекловичной патоке, представляющей последний маточный раствор по кристаллизации сахарозы и содержащей обыкновенно еще много этого вещества. Бушарда давно уже заметил, что смесь тростникового и виноградного сахара, будучи растворена в воде, не кристаллизуется, если первый не находится в большом избытке над вторым. Из смеси равных количеств этих 2 сахаров кристаллизуется едва $\frac{1}{5}$ сахарозы.—Фельтц (Feltz, Wagner's J. 1871, 588) делал опыты кристаллизации сахарозы в присутствии некристаллического сахара (обращенного?) и других примесей. Были приготовлены 50⁰/₀-ные растворы сахарозы и выпаривались на заводе под уменьшенным давлением. Сгущенные растворы получались особенно вязкими, когда содержали некристаллический сахар. Это не только затрудняет кристаллизацию, но и выпаривание. Когда на 1,2 ч. сахарозы приходится 1 ч. некристаллического сахара, то жидкость пучится во время выпариваний, и сгущение делается невозможным. Из раствора смеси 1 ч. некристал. сахара и 0,76 ч. сахарозы получился по выпаривании липкая масса, содержащая 91,3 ч. сахарозы, 119 ч. некристал. сахара и 70,1 ч. воды; дальнейшее кипячение было невозможно, и потому нельзя было достигнуть концентрации, при которой происходит кристаллизация сахарозы. При уваривании и кристаллизации раствора сахарозы с примесью поваренной соли и селитры всегда получалось меньше кристаллов сахара, чем в параллельных опытах без солей. Дюрэн (1876) заметил, что глюкоза препятствует кристаллизации сахарозы, когда в сиропе на 100 ч. глюкозы находится 60—70 ч. сахарозы ²⁾.

Один анонимный автор в Ежегоднике Вагнера за 1906 г. (II, 256) сообщил, что цедильная бумага извлекает из водного раствора некоторое количество сахарозы, но очень малое.—Рона и Михаелис (Ch. Centr. 1909, I, 1376) исследовали поглощение сахарозы из водного раствора углем. Поглощение значительно уменьшается, если раствор содержит другие вещества, сильно поглощаемые углем, напр., уксусную кислоту или ацетон. Так же относится к углю раствор декстрозы. По Герцогу (Herzog, Ch. Centr. 1909, II, 13) поглощение сахарозы животным углем из водного раствора ограничено пределом. Поглощенное углем количество сахарозы C выражается формулой $C = kV^n$,

¹⁾ Влияние различных солей на вращ. способн. сахарозы: Farnsteiner, Ber. 1890, 3570, или Wagner's J. 1890, 908.

²⁾ О солях и других веществах, мешающих кристаллизации сахарозы, см. выше с. 83, а также следующие работы. Lagrange, Jahresb. f. Ch. 1875, 1127, или Wagner's J. 1876, 741; Durin, Wagner's J. 1876, 43; Schwarz, ib. 1877, 698.

где B количество сахарозы, оставшееся в водном растворе. k и n константы.

Сахароза растворяется в спирте тем лучше, чем больше воды он содержит. При кипячении 1 ч. сахарозы требует для растворения 80 ч. абсолютного спирта; по охлаждению сахар выделяется почти вполне (Пфаф). Шейблер¹⁾ определил растворимость сахарозы при 0°, 14° и 40° в спирте разной крепости. Привожу извлечение из его 3 таблиц.

Растворимость сахарозы в спирте при 14°.

Крепость спирта.	Содерж. сахара в 100 куб. с. м.	Крепость спирта.	Содерж. сах. в 100 куб. с. м.	Крепость спирта.	Содерж. сах. в 100 куб. с. м.
10%	81,5 гр.	50%	47,1 гр.	80%	6,6 гр.
20	74,5	60	33,9	90	0,9
30	67,9	70	18,8	97,4	0,36
40	58,0				

Шейблер (1891) находит, что в водном спирте растворяется меньше сахарозы, чем в одной воде, содержащейся в спирте²⁾.

По Удемансу (1873) вращ. спос. сахарозы в 50%-ном спирте + 66,4°; между тем как в воде он нашел ее + 66,9°, при близкой концентрации раствора. Эфир осаждает сахарозу из спиртового раствора (Деберейнер). Барфоед сообщил, что эфир выделяет сахарозу довольно полно из спиртового раствора. Из не очень крепкого спирта сахар выделяется эфиром в виде сиропа, а из более крепкого в виде белых комочков, которые сперва мягки и липки, а потом твердеют и становятся кристаллическими. В смеси равных объемов спирта и эфира остается в растворе только $\frac{1}{1500}$ ч. сахарозы, если спирт 93%-ный; если же 98%-ный, то остается только $\frac{1}{3000}$ ч. В безводном глицерине, при 20° растворяются 3,947 гр. сахарозы на 100 гр. растворителя (Штромер и Штифт). В горячей безводной уксусной кислоте сахароза легко растворяется, но по охлаждении большая часть выделяется (Шиф).

Реакции сахарозы. При осторожном нагревании сухой сахарозы в пробирке она плавится и, если нагревание не очень продолжительно, образует бесцветную или слабо-желтоватую, густую, сиропобразную жидкость, которая застывает при охлаждении в прозрачное, стеклообразное вещество сладкого вкуса. При нагревании выше точки плавления сахароза разлагается, принимая последовательно цвета бурожелтый, бурый, черный, пучится, выделяет густые пары с особым запахом (запах жженого сахара, карамеля) и с сильной кислой реакцией. Под конец остается пористый, легкий уголь.

Точку плавления сахарозы нашел Мульдер при 160°. Пелиго давал т. пл. 180° (ср. выше, с. 83), Берцелиус (1839) наблюдал, согласно с Мульдером, 160—161°. По его показанию, сахар терял при этом в весе немного менее 0,1% и по растворении в воде оказывался неспособным кристаллизоваться. После плавления получалось вещество, которое при 40—80° сохранялось целые месяцы в мягком, прозрачном,

¹⁾ Scheibler, Ber. 1872, 343. Проценты спирта объемные.

²⁾ Позже определял растворимость сахарозы в водном спирте Шрефельд (Schrefeld, 1894); у него крепость спирта показана в весовых процентах.

желтоватом виде. Митчерлих тоже нашел, что сахароза, расплавленная при 160° , теряет способность кристаллизоваться, делаясь вместе с тем легкорастворимой в спирте и получая меньшую вращательную способность; с дрожжами бродит. Если расплавить сахарозу с небольшим количеством воды, не давая повышаться температуре за 165° , то она застывает по охлаждению в стекловатое вещество, состоящее главным образом из сахарозы, но заключающее следы воды. При обыкновенной температуре этот аморфный сахар постепенно кристаллизуется. Происходит это, по мнению Митчерлиха, таким образом, что вода, включенная в продукт, растворяет аморфную сахарозу (вследствие того, что аморфные состояния легче растворимы, чем изомерные с ними кристаллические) и из полученного раствора кристаллизуется кристаллическая сахароза. Граам наблюдал, что если при остывании расплавленной сахарозы, когда температура понизится до 38° , быстро вытянуть загустевшую, вязкую массу в кучу нитей, то они вскоре превращаются в зернисто-кристаллическое вещество со значительным выделением тепла, так что температура среди их может подняться с 40 до 80° . Момене (Moumené) нагревал сухую сахарозу в запаянной трубке при 100° ; она окрашивалась после 1 дня нагревания; после месяца нагревания представляла сиропобразную жидкость, превращающуюся по охлаждению в вещество, подобное ячменному сахару и не имеющее вращательной способности. Моттен (Motten, 1878) утверждает, что явления, наблюдаемые Момене, происходят лишь с сахарозой, содержащей следы влажности. Если же сахарный порошок высушить в эксикаторе над серною кислотою, то при нагревании в запаянном сосуде 360 часов при 100° порошок сохраняется, принимая лишь небольшой желтоватый оттенок. В порошок находится тогда немного обращенного сахара, происшедшего от разложения $4,65\%$ сахарозы. В параллельном опыте с тою же сахарозой, но с 10% воды, после 360 часов нагревания при 100° получился сироп, превратившийся по охлаждению в сильно-окрашенную твердую массу, содержащую много обращенного сахара; разложилось при этом $43,88\%$ сахарозы. В словаре Вюрца (V, 27) приведено чье-то наблюдение, что при 153° в запаянной трубке, после 8 дней нагревания, сахароза превращается в черную массу, в которой преобладает карамелин. Из приведенных наблюдений видно, что химические изменения в сахарозе, производимые нагреванием, находятся в зависимости от присутствия даже незначительного количества воды и что они могут происходить при температурах, лежащих ниже точки плавления сахарозы.

При нагревании немного выше 160° сахароза распадается на декстрозу и левулозан без изменения веса, $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$ (Желис). При более высокой температуре выделяется вода. По сообщению Дори (Doree, 1917) при 168° выделяется из сахарозы не одна вода, как раньше принимали, а также фурфурол, маслянистые капли, углекислота и кислые пары; потеря веса при этом 10% . Около 210° вода выделяется обильно, и остается карамель. При еще высшей температуре выделяется смесь CO , CO_2 , CH_4 , перегоняется бурая жидкость, содержащая уксусную кислоту, ацетон, альдегид, может быть масляную кислоту (Wurtz, Diction., l. c.), и остается большое количество угля. Желис (Gélis, 1859) нагревал сахарозу быстро до 160° и держал ее некоторое время в расплавленном состоянии при этой температуре. Полученный продукт, представляющий смесь декстрозы с левулозаном,

сбраживает с дрожжами только на половину, восстанавливает также лишь половинное количество Фелинговой жидкости по сравнению с равным весом декстрозы. Но после действия разбавленных кислот этот продукт изменяется так, что сбраживает вполне и восстанавливает такое же количество щелочного раствора окиси меди, как равный вес глюкозы. Если расплавленную сахарозу держать при 160° дольше, то вещество темнеет все более и более без изменения веса. Тогда часть декстрозы теряет воду, превращаясь в карамелан, а выделившаяся вода обращает часть левулозана в глюкозу.

Довольно давно уже употребляется для подкрашивания спиртных напитков, напр. искусственного рома, вещество, получаемое нагреванием сахара и называемое *кармелем*. Оно было предметом многих исследований. Сперва карамель добывался из сахарозы, потом стали получать его из более дешевого крахмального сахара. Карамель представляет аморфную смесь веществ, растворимую в воде и спирте и обладающую большою красящею способностью. Состав его различен, в зависимости от температуры и времени нагревания. Выше точки плавления сахара образуется несколько бурых веществ, среди которых есть растворимые в воде и спирте, растворимые только в воде и нерастворимые. Одни вещества не имеют никакого вкуса, другие отличаются горьким вкусом (*асамар* Рейхенбаха, Фелькеля). Карамель полученный Пелиго нагреванием при $210\text{--}220^{\circ}$ и очищенный промывкою спиртом от неизмененного сахара и горького вещества, имел состав $C_{12}H_{18}O_9$; он имел бурый цвет, растворялся в воде, не растворялся в спирте, вкуса не имел. Подробнее карамель был изучен Желисом (Gélis, 1858), который отличил в нем три вещества: *кармелан*, *кармелен* и *кармелин*. Последний может быть получен в 3 изомерах, которые Желис обозначает чрез *A*, *B* и *C* кармелины. Кармелан растворим в 84% -ном спирте на холоду и имеет состав $C_{12}H_{18}O_9$, следовательно как карамель Пелиго, который однако не растворялся в спирте (какой крепости?). Дори (Doree, 1917) нашел молекулярный вес кармелана $C_{24}H_{36}O_{18}$. Он имел бурый цвет и очень горький вкус; последним тоже отличается от кармеля Пелиго. Кармелен красное вещество $C_{36}H_{50}O_{25}$, нерастворимое в спирте, но растворимое в холодной воде. Кармелин, $C_{96}H_{102}O_{51}$, нерастворим в холодной воде; при кипячении с нею частью растворяется, при чем переходит в другой изомер, растворимый в холодной воде. Но по выпаривании до суха опять получают пленки вещества, нерастворимого в холодной воде. Кармелан составлял главную составную часть продажного кармеля, исследованного Желисом; он образуется преимущественно, когда температуру держат 190° и нагревают лишь до потери 10% веса. Если при той же температуре вес сахара уменьшится на 25% , то получается лишь кармелин, т.-е. остаток нагревания оказывается вполне нерастворимым в холодной воде. Все 3 вещества, выделенные Желисом из кармеля, дают соединения с основаниями (баритом, окисью свинца). Из сличения формул видно, что образование кармеля по Желису сопровождается выделением только одной воды. К другому результату пришли Сабанев и Антушевич (1893), заметившие выделение углекислоты при разложении сахара, начинающееся уже при 180° . Соответственно этому и вещество, ими анализированное, не имело состава углевода, а представляло $C_{25}H_{38}O_{16}$. Оно было очищено повторенным осаждением из водного раствора спиртом и диализом. Раньше Граам (1861) нашел, что при диализе водного раствора кармеля остается:

как непроходящее сквозь пергамент, вещество, осаждаемое спиртом и содержащее 54,6% С. Граам считал это вещество карамелином Желиса; к тому же результату пришли Сабанев и Антушевич относительно своего препарата. Они определяли неоднократно молекулярный вес его, который нашли около 2700—2800. В водном растворе это вещество (карамелин) изменяется при обыкновенной температуре, от действия света и от брожения. В темноте в закупоренной склянке медленно увеличивался его молек. вес и через год дошел до 3094. При выпаривании на водяной бане слабого раствора его молек. вес уменьшался до 1766 и 1615. При стоянии раствора в эксикаторе, который подвергался действию прямого солнечного света, молек. вес понизился до 1170; когда этот раствор нагрели потом 2 часа в колбе на водяной бане, то получился молек. вес 826. Если раствор долго диализируется или стоит открыто на воздухе, то он изменяется в противоположном направлении: в 19 дней диализа молек. вес поднялся до 8189, при чем было замечено образование плесени. В связи с наблюдением Сабанеева и Антушевича над понижением молекулярного веса карамеля в растворе можно привести наблюдение Поля (Pohl в Gmelin Handb. VII, 684), что водный раствор горького вещества, полученного из сахара нагреванием при 228°, сделался после стояния несколько лет сладким. Поль высказал предположение, что здесь асамар перешел обратно в декстрозу. Штолле (1899) добывал карамелан $C_{12}H_{18}O_9$ осторожным нагреванием сахарозы при 180—190° до постоянного веса. Его очищали растворением в горячей воде, выбраживанием неразложного сахара, сгущением на водяной бане и высушиванием в пустоте; это бурое, не клейкое вещество с т. пл. 134—136°, растворимое легко в воде. С аммиачным основным уксуснокислым свинцем дает объемистый желтоватый осадок $PbC_{12}H_{18}O_9$. При ацетилировании получается тетраацетильный эфир (т. пл. 107°), нерастворимый в воде, спирте, эфире, растворимый в горячей уксусной кислоте. При нагревании карамелана с 3%-ною серною кислотою Штолле (1904) получил около 15% гумиңа, левулиновую кислоту и гексозу, выделяющуюся из воды в виде гидрата (т. пл. 93°), а из метилового спирта в виде ангидрида (т. пл. 148°). Гексоза дала озаон (с т. пл. 202°), при окислении азотною кислотою— правую винную кислоту и, по видимому, представляет декстрозу. При нагревании сахарозы при 170—180° выделялась, по Штолле, только вода, и лишь при 190° начиналось выделение углекислоты и ацетона. Кюнингам и Дори (Cunningham, Doree, 1917) получали почти чистый карамелан, когда нагревали сахарозу при 170—180° до потери веса 12%, для чего 300 гр. сахара потребовали около 4 часов. Карамелан очищали осаждением в присутствии уксусной кислоты или аммиака. Без этих прибавок он осаждается в виде сиропа. С уксусным ангидридом и $NaC_2H_3O_2$ карамелан дает желтый тетраацетат, с дымящею азотною и серною кислотами—тетранитрат; с фенилгидразином получается фенилгидразон; при нагревании с 3%-ною серною кислотою на водяной бане образуется гумиңовая кислота $C_{24}H_{22}O_{11}$, растворимая в щелочах с красным цветом; 40%-ная соляная кислота медленно переводит карамелан в карамелин. Образование карамеля из сахарозы сопровождается значительным выделением тепла. Когда Желис нагревал зараз 40 к. сахара не выше 210°, то реакция происходила бурно, с большим выделением паров; при этом только непрерывным размешиванием можно удержать массу от вылезания из сосуда. Если в этот

момент не умерить нагревание, то весь сахар превращается в бурый продукт, нерастворимый в воде¹⁾.

В числе продуктов разложения сахарозы действием тепла Трилья (Trillat, 1906) нашел формальдегид. Его присутствие Трилья заметил также в продажном карамеле. Формальдегид появляется в сахарозе, которая нагревалась при 125°. Трилья обращает внимание на то, что и раствор формальдегида при нагревании с небольшим количеством щелочи или окиси металла тоже образует бурое некристаллизующееся, похожее по внешнему виду, вкусу и запаху на карамель, вещество. Ср. в VI т. Техн. X. с. 602 показание Бутлерова 1861 г. об образовании желтоватого вещества с запахом жженого сахара при нагревании триоксиметилена с известковой или баритовой водой. Герцфельд (Herzfeld, 1906) и Эрлих (Ehrlich, 1907), повторив опыты Трилья, не получили формальдегида. Но Трилья (Ch. Centr. 1907, I, 463, 630) считает опыт Герцфельда недоказательным; так как он употреблял неудовлетворительный реактив на формальдегид.

Сухая перегонка сахарозы, с образованием кислого дистилата начинается при более высокой температуре, чем образование карамеля, около 250—300°. Если нагревают медленно, то газы, составляющие 12—18% сахара, выделяются лишь к концу перегонки. По Фелькелю сперва выделяется почти чистая углекислота; потом примешиваются окись углерода и метан. Дистилат при стоянии разделяется на водную жидкость и густое масло. При перегонке всей жидкости получают в дистилате ацетон, уксусную кислоту, какие-то альдегиды, в том числе фурфурол. Фелькель, на основании запаха, принимал присутствие бензойного альдегида. В остатке вторичной перегонки получается густой, краснобурый деготь. Трилья (Ch. Centr. 1906, I, 917) при быстром нагревании сахарозы наблюдал выделение формальдегида. Присутствие воздуха не необходимо для его образования, но в отсутствии воздуха формальдегида появляется меньше. При нагревании сахара до начала обугливания Трилья получал: 0,2—5,7% формальдегида, 0,5—1,4% бензойного альдегида, 0,1—0,5% ацетона, 0,1—0,5% метилового спирта, 1—3% уксусной кислоты, 1—3% фенолов и некоторое количество уксусного альдегида. Присутствие бензойного альдегида обнаруживалось уже запахом²⁾. Уголь, остающийся в реторте при сухой перегонке сахарозы, составляет 25% ее по Крукшанку (Cruikshank), 32—34% по другим.

При пропускании медленной струи сухого воздуха над сухой или влажной сахарозой при обыкновенной температуре или при держании ее в колоколе над ртутью с воздухом или кислородом образуются углекислота и вода; более сильное окисление производит озонированный воздух (Карстен, 1860). Напротив, по Горуп-Безанецу, водный раствор сахарозы не изменялся при пропускании озона; озон действо-

¹⁾ Старая литература о карамеле и асамаре в Gmelin Handb. VII, 684—686 (1862); Gélis, Annales de chimie et de physique, [3], 52, 352 (1858); Pohl, Jahresb. f. Ch. 1860, 506; Сабанеев и Антушевич, Ж. Хим. Об. 1893, [1], 23; Stolle, Ch. Centralbl. 1899, II, 1021; 1904, I, 227; Stolle, Ch. Repertorium 1901, 290; Herzfeld Ch. Centr. 1908, I, 421.

²⁾ Вероятно в связи с образованием формальдегида стоит следующее наблюдение Трилья (Ch. Centr. 1906, I, 951): летучие продукты горения сахара на металлической пластинке в запертном пространстве стерилизовали культуры бактерий. Должно заметить, что Эрлих (Ehrlich, 1907), повторив опыты Трилья, или вовсе не находил формальдегида в продуктах горения сахара, или находил лишь незначительные следы его.

вал и образовал уголекислоту и муравьиную кислоту лишь в присутствии щелочи или уголекислой щелочи. По Райману, озон медленно изменяет сахарозу в нейтральном растворе; Фрадис (Fradis) в кислом растворе наблюдал более быстрое изменение ее при действии озона. При обыкновенной температуре сахароза, смешанная с платиновой чернью, не изменялась при пропускании кислорода; но если было еще примешано едкое кали, то происходило выделение тепла, и сахар окислялся в уголекислоту и воду (Деберейнер). Смесь сахара с губчатую платиной начинает образовывать уголекислоту и воду при пропускании кислорода, когда температура поднимется до 140—150°; при 250° сахар совершенно разлагался (Рейзе и Миллон, 1843). На открытом огне сахароза сгорает светлым пламенем, вспучиваясь и распространяя запах карамеля и другой, едкий. Редтенбахер (1843) наблюдал очень едкий запах при горении больших масс сахара. Теплотворная способность сахара при постоянном объеме, по Бертелло и Вьейлю (1886), 3961,7 б. кал. на 1 к. или 1355 б. кал. на граммовую молекулу при постоянном давлении. Для той же величины Штоман дает 1322,2 б. кал. Дикинсон (Dickinson, Ch. Abstr. 9, 9; 1915) нашел теплоту горения сахарозы 3949, Свентославский (Ж. Хим. Общ. 1916 г., 1968) 3945. Теплота образования сахарозы из элементов, вычисленная Бертелло и Вьейлем из теплоты горения, 532 б. кал. на гр. мол. По опытам Тафанеля и Дюра (Taffanel, Durr, Ch. Centr. 1911, I, 1902), пыль сахарозы, уносимая струею воздуха, загорается при 460°. В тех же опытах каменноугольная пыль загоралась при 800°, а мука при 500°; следовательно сахарная пыль значительно горючее каменноугольной пыли. Сахарная пыль, носящаяся в воздухе, может дать взрыв в прикосновении с огнем или с накаленною твердою поверхностью. Взрывчатость пыли зависит от количества ее в данном объеме воздуха и от времени прикосновения с накаленною поверхностью. Самая низкая температура, при которой вспыхивала сахарная пыль в опытах Уилера (Wheeler, Ch. Abstr. 9, 3362); была 540°; сплавленный сахар загорался при 630°.

Амальгама натрия с водой не действует на сахарозу (Толене). Сухой хлор, по Либиху, не действует на сахарозу даже при 100°; но с влажным хлором она реагирует. По Момене, сухой хлор медленно действует на сахарозу при обыкновенной температуре. По другим показаниям, при пропускании хлора (какого неизвестно) в порошок сахарозы он медленно поглощается, образуя уголекислоту и бурое сильно пахучее вещество, выделяющее на воздухе хлороводород. Либих пропускал 8 часов хлор в водный раствор сахарозы; при этом разложилось лишь около $\frac{1}{20}$ взятого сахара с выделением уголекислоты; по Шеневиксу здесь образуются тоже кислоты соляная и органическая. По Глазиецу (Hlasiwetz, 1870) при пропускании хлора 5 дней в слабый водный раствор сахарозы (с последующей обработкой окисью серебра) образуется глюконовая кислота, $C_6H_{12}O_7$. Бром, действуя на водный раствор сахарозы, тоже образует бромоводород и глюконовую кислоту (Грисмайер, 1879). Если к водному раствору сахарозы прибавить двууголекислого кали, а потом иода и нагреть, то образуется иодоформ, CNI_3 (Миллон, 1841). Свободные щелочные металлы реагируют с сахарозой, выделяя свет и образуя уголь и щелочь (Гей-Люсак и Тенар). Железо в прикосновении с водным раствором сахарозы и воздухом постепенно растворяется, в особенности если еще присутствуют соли; получается краснубурая жидкость, не дающая осадка со щелочами.

В ней находится железный сахарат (Гладстон, 1853). Фольмер (Volmer) смешивал толченый сахар с порошковатым железом и нагревал. При 160° происходила сильная реакция, доходящая до накаливания части железа; образуется закись-окись железа. Медь растворялась в водном растворе сахара, когда стояла несколько недель в прикосновении с ним и воздухом (Гладстон). О роли платины при окислении сахарозы воздухом см. выше, с. 98. Дальше, при описании действия воды будут приведены случаи влияния металлов на инверсию сахарозы.

Вода разлагает, при известных условиях, сахарозу, переводя ее сперва в обращенный сахар и затем в другие продукты. При долгом кипячении водного раствора сахарозы, она, поглощая воду, распадается на декстрозу и левулозу. Это разложение называется *инверсией*, *обращением* или *превращением*. Название инверсия (inversion) или обращение дано вследствие перемены знака вращательной способности, потому что левулоза вращает влево сильнее, чем декстроза вращает вправо. По Момене при нагревании 27 часов при 100° раствора 200 гр. сахарозы в 1 л. воды, кроме обращенного сахара, образуется какая-то кислота.

Инверсия сахарозы водою представляет реакцию, зависящую от многих условий: температуры, времени, количества воды, присутствующих веществ, хотя бы нерастворимых в воде, стенок сосуда, незначительных примесей в жидкости, воздуха, света, микроорганизмов и даже давления. В виду такой сложности вопроса понятно, что показания о действии воды на сахарозу при обыкновенной температуре так противоречивы. Инверсия сахарозы—реакция очень чувствительная на разные физические и химические влияния.

Момене (1854) оставлял стоять водный раствор сахарозы при обыкновенной температуре на многие месяцы и заметил, что вращение раствором плоскости поляризации все уменьшалось, доходило до 0 и при дальнейшем стоянии (через год) переходило в левое. Это указывало на образование обращенного сахара. Если сахар содержит следы извести, то изменение совершается медленнее. Гохштетер (1843) тоже наблюдал образование обращенного сахара при стоянии водного раствора сахарозы, но вместе с тем он заметил и одно условие, содействующее этому разложению, присутствие воздуха. В течение нескольких недель без доступа воздуха сахарный раствор не изменялся (это, однако, не исключает возможности разложения при более долгом стоянии), тогда как при доступе воздуха уже через 3 дня появлялись следы обращенного сахара. Когда же сахарный раствор переливали по обломкам стекла и, следовательно, подвергали усиленному действию воздуха, то через 36 час. в нем оказался почти только некристаллический сахар. По Бешану (1855) тоже на холоду в водном растворе сахарозы вращ. способн. постепенно уменьшается; но он (1858) утверждал, что обращение сахарозы водою на холоду происходит лишь под влиянием плесени. Содействие воздуха обращению сахара, замеченное Гохштетером, Бешан объясняет внесением спор, носящихся в воздухе. Однако это не единственный способ, которым может содействовать воздух инверсии, как это видно из более поздних наблюдений.—Рауль (Raoult, 1871) нашел, что водный раствор сахарозы при долгом сохранении с доступом света и при совершенном отсутствии микроорганизмов, образовал обращенный сахар. Две порции 20%-ного водного раствора сахарозы были помещены в 2 трубки, прокипачены в них несколько минут и запаяны раньше вхождения воздуха. Одна

оставлена в темноте, а другая рядом, но при доступе света. Через 5 месяцев обе были открыты; растворы оказались совершенно прозрачными, и микроскоп не открыл никаких организмов. В трубке, которая стояла на свету, около половины сахарозы перешло в обращенный сахар, а в трубке, бывшей в темноте, не было ни следа глюкоз. Бешан (1893) однако сомневался в верности наблюдений Рауля и высказал мнение, что свет вызвал инверсию потому, что вообще содействует развитию микроорганизмов. Микробы очень слабо развиваются, когда сахар чрезвычайно чист, именно беден золою и азотистыми веществами; в присутствии же этих примесей они развиваются скорее. — Клазен (Clasen, 1868) оставляя 10⁰/₀-ные растворы сахарозы на 3 дня при обыкновенной температуре, заметил переход 0,2⁰/₀ ее в обращенный сахар, без образования какой-нибудь плесени. Присутствие 0,2 гр. гипса на 100 куб. с. м. сахарного раствора замедляло превращение. — Крейслер (Kreusler, 1875) не получил таких результатов, как Рауль: запаянные трубки с 5—10⁰/₀-ными растворами чистой сахарозы, перекристаллизованной из спирта, подвергались 11 месяцев действию солнечного света, и в них не появилось ни следа глюкоз, когда перед запаиванием воздух был тщательно удален. Когда же в трубках нарочно оставляли немного воздуха, то 52—90⁰/₀ первоначальной сахарозы переходили в обращенный сахар, и вместе с тем появлялись микроскопические грибы. При этом, действительно, в трубках, бывших на свету, разложение было сильнее, чем в темноте. Крейслер объясняет свое разногочие с Раулем предположением неполного удаления воздуха в опытах последнего. Но могли быть и другие причины: различная степень чистоты сахарозы и различная природа стекла трубок у обоих исследователей. Если у Крейслера стекло было менее стойко и отдавало воде следы щелочи, то это могло вызвать отсутствие инверсии при действии света. Тем не менее, по имеющимся в литературе фактам, нельзя не признать, что плесень содействует инверсии сахара. — Эксер-де-Конинк (1900) нашел, что водный раствор сахарозы при обыкновенной температуре довольно постояен, если он сохраняется защищенным от солнечных лучей и плесени, даже в присутствии окисляющих деятелей. Но лишь только появляется плесень, тотчас начинаются 2 реакции: сперва инверсия, затем спиртовое брожение. — По Оствальду в присутствии антисептических веществ, небольшого количества камфоры, тимола или нафталина, даже слабые растворы сахарозы остаются по несколько недель без изменения. — Лунд (1876), согласно с Раулем, нашёл, что сахарные растворы в запаянных трубках, содержащих воздух, при сохранении в светлом месте, инверсировались скорее, чем в темноте, несмотря на то, что жидкости оставались совершенно прозрачными и не обнаруживали никаких организмов под микроскопом при увеличении в 750 раз.

При кипячении водного раствора сахарозы с доступом воздуха происходит инверсия. Это было замечено впервые Пелузом и Малагюти (в 1835 г.). После 60 час. кипячения, по Бушарда, раствор теряет способность кристаллизоваться; по Тенару это изменение сахарного раствора происходит уже при 90—100°. Гохштегер (1843) заметил, что пропускание воздуха чрез кипящий раствор очень содействует обращению сахара; раствор в 20° Б. при кипячении 1—2 часа, с доливанием водою, получил лишь следы обращенного сахара, но при дальнейшем кипячении раз начавшееся разложение быстро прогрессировало, и при этом появлялась какая-то кислота. Наблюдение Гох-

штетера, что воздух значительно содействует обращению сахара при кипячении его раствора, было потом подтверждено несколькими наблюдателями (Момене, Реннером, Лундом). По Момене раствор кандиса после 3 час. нагревания на водяной бане терял 3,5—4% своей вращ. способности. При кипячении раствора сахарозы с доливанием водою полный переход в обращенный сахара у Субейрана произошел в 114 час. Пиллиц (Pillitz, 1871) произвел полную инверсию в 6 час., когда нагревал раствор 2—3 гр. сахарозы в 30—40 куб. с. м. воды в запертом сосуде при 130—135°. Дюрен (Dürin, 1878) наблюдал инверсию, когда нагревал 61,3%-ный раствор сахарозы 75—140 час. при 70—75°; но ее не было в таком же растворе, когда нагревание при той же температуре происходило не более 40 часов. В опытах Моттена (Motten, 1878) раствор сахарозы в чистой воде, с поляризацией 65,7° не изменился при нагревании 1 час при 100°; но после 15 час. нагревания поляризация упала до 64°. Душский (Труды Лабор. Всерос. Общ. Сахарозав., Киев 1913, с. 325) нагревал в стеклянных колбах при разных температурах, от 90° до 130°, крепкие водные растворы сахарозы (с поляр. 99,75%, 71%, 77% и 83%-ные. В течение первых 4—6 час. нагревания не было никакого изменения при 90 и 100°; но при 110° и выше изменение было, и тем сильнее, чем выше температура: поляризация падала сначала медленно, потом быстро, появлялся обращенный сахар, жидкость бурела и получала кислую реакцию. Эти изменения, но в более слабой степени, происходили и при 100°, если нагревали 12 и 18 час. В присутствии небольшого количества щелочи или извести сахароза лучше выдерживает нагревание в водном растворе, потому что нейтрализуется кислота, образующаяся чрез разложение обращенного сахара; кислота же ускоряет инверсию сахарозы. Рашкович (там же, с. 374) нагревал в стеклянных колбах под уменьшенным давлением в течение часа 50%-ный водный раствор чистого сахарного песка (с поляр. 99,9%) при 100—160°; заметного разложения сахара не было. Но если нагревается смесь чистого песка с лежалым, то уже при 140° разложение происходит, что выражается в понижении поляризации, а при 160° и в увеличении содержания редуцирующих веществ. Летучих кислот не образовалось. Донат (Donath, 1894) нагревал сахарозу с глицерином, содержащим 20% воды, при 120—130° в запертом сосуде; инверсировалось 60% ее. Показания о влиянии концентрации раствора на инверсию противоречивы. Пелле (Pellet, 1878) сообщил, что слабые растворы сахарозы, как при обыкновенной температуре, так и при нагревании, скорее изменяются, чем крепкие. Напротив того Райман (Rayman, 1898) утверждает, что чем крепче раствор, тем скорее происходит инверсия при кипячении¹⁾. С этим согласно показание Вейсберга (Weissberg, 1892), что в слабом растворе сахарозы поляризация (вращ. плоск. поляр.) сохранялась при кипячении 5 часов; тогда как в крепком понизилась на 0,1 после 3 часов кипячения.

Райман (1898) сообщил, что инверсия сахарозы при той же температуре, но под увеличенным давлением, слабее, чем под атмосферным давлением. Эйлер (Euler, 1911) нашел, что в нейтральных растворах сахарозы ультрафиолетовые лучи сильно ускоряют инверсию, при этом количество превращенного сахара в единицу времени не зависит от

¹⁾ Крепкие растворы имеют более высокую точку кипения, чем слабые. Считались ли с этим обстоятельством?

концентрации. Под влиянием следов какого-то катализатора образовалась кислота, которая в свою очередь ускоряла инверсию. — Биери (Bierry, 1911) подвергал действию ультрафиолетовых лучей водные растворы сахарозы с прибавлением или без прибавления углекислой извести, в пустоте при 40° или на воздухе при 20°. Инверсия сахара замечалась при 40° после 20-часового действия лучей; после 48-час. действия появлялся формальдегид, после 72-час. наступало выделение газа. В горючей части газа было 50% CO. Растворы сахарозы в присутствии углекислой извести не выделяли газа от действия ультрафиолетовых лучей. — Д. Бертелло и Годешон (1913) тоже нашли, что ультрафиолетовые лучи средней длины волны при 60° сперва инверсируют сахарозу, без выделения газов, и только по образовании глюкоз начинается выделение газа. — Ультрафиолетовые лучи, исходящие из вольтовой дуги между железными и угольными электродами, вызывали, по Дальштрему (Dalström, 1912), в растворе сахарозы образование органической кислоты, которая в свою очередь вызывала гидролиз сахарозы, т.-е. инверсию. Температура жидкости при этом была 70°; но одна эта температура, без ультрафиолетовых лучей, не производила того же эффекта. Кислород воздуха, повидимому, не участвовал в образовании кислоты, которая, по Дальштрему, вероятно, получалась при непосредственном действии лучей на декстрозу. — Кайлан (Kailan, 1913) действовал проникающими лучами радия на стерилизованные водные растворы сахарозы. Происходили понижение вращательной способности, образование свободной кислоты и инверсия. В нестерилизованном растворе понижение вращательной способности более значительно, чем в стерилизованном. — Тихий электрический разряд, действуя на 2,5%-ный водный раствор сахарозы в течение 12 часов, переводил значительную часть ее в обращенный сахар; если действие продолжалось 30 час., то появлялась кислота (Леб, Löb, 1915).

Инверсия сахарозы сопровождается выделением тепла. Это заметил впервые Дюбрэнфо (Dubrunfaut, 1846), ускорив обращение сахарозы прибавкой серной кислоты. Петя (Petit, 1903) это подтвердил, найдя, что на 1 мол. сахарозы, растворенной в 140 мол. воды, выделяется при 63° 2,675 бол. кал. — Шансель (Chancel, 1872) нашел, что инверсия растворов сахарозы разной концентрации сопровождается сжатием.

Образование обращенного сахара из сахарозы происходит гораздо скорее в присутствии кислот, чем при действии одной воды. Вообще, присутствующие вещества, в растворе или вне его, имеют большое влияние на скорость инверсии. Выше упоминалось уже об ускоряющем действии воздуха. Подробнее это влияние изучил Лунд¹⁾. Опыты делались с рафинадом, перекристаллизованным из спирта и не содержащим золы. Растворы в дистиллированной воде нагревались в запаянных стеклянных трубках в водяной бане при 100°. Когда трубки содержали воздух, то уже после 12 час. нагревания происходило значительное понижение вращ. способности, свидетельствовавшее об образовании 6,9—13,9% обращенного сахара. После 24 час. нагревания в разных опытах 1,6—87,3% сахарозы инверсировалось; при этом получались большие колебания в количествах обращенного сахара в трубках с растворами одной и той же концентрации. В другом ряде опытов Лунд растворял сахарозу в воде, прокапчанной перед растворением; затем из трубки, содержавшей раствор, выкачивался на-

¹⁾ Лунд, Ж. Хим. Об. 1876, [1], 80.

сосудом воздух, и остатки его выгонялись паром воды из другого сосуда. Таким образом, нагревание раствора сахарозы велось в отсутствии воздуха. Тогда в 3 опытах в 24 часа вовсе не образовалось обращенного сахара; в одном разложилось 0,75%, в другом 0,15% сахарозы. После 36 час. нагревания в 2 опытах образовалось 5,2 и 7,5% обрац. сахара. Из этого видно, что содействие воздуха инверсии горячею водою можно считать установленным опытами Лунда; но нельзя согласиться с ним, что без воздуха инверсии не происходит, так как после 36 час. она была. Лунд объясняет результаты 36-часового нагревания предположением, что воздух, вероятно, не был удален вполне. Когда Лунд заменил в своих трубках воздух чистым кислородом и нагрел при 100°, то в 12 час. обращенного сахара не получилось. Если же заменить воздух углекислотою, то сахароза инверсируется, и в 24 часа при 100° в растворах, содержащих 3,1—6,4% сахара, обратилось от 19,5 до 35,3% его. Считая возможным, что при участии воздуха в обращении сахарозы играет некоторую роль углекислота, Лунд находит ее недостаточною для объяснения замеченных им явлений и принимает, что кроме углекислоты здесь действует еще какая-то составная часть нашей атмосферы, пока неизвестная.

В то время, как кислоты содействуют инверсии сахарозы, основания противодействуют. Когда Дюрен (Durin, 1878) нагревал 36—40 час. при 70—75° 61,8%-ный раствор сахарозы, содержащий 0,01% извести, то инверсии не было. Но когда тот же раствор был нагрет дольше, то бывшая в нем щелочность пропала, появилась слабая кислая реакция и вместе с тем происходила инверсия. Если же поддерживать в сиропе щелочную реакцию, то сахароза не переходит в обращенный сахар даже в 140 час. нагревания при 70—75°. — Подобное же наблюдение сделал Вихман (Wiechmann, 1897), который нагревал сахарозу с небольшим количеством воды при 170°; получался аморфный (ячменный) сахар, содержащий 5,4—28,6% глюкозы и не кристаллизовавшийся в течение 2½ месяцев. Трубки с тем же сахаром, к которому кроме воды прибавлялось немного извести, соды или двууглекислого натра, имели после такого же нагревания превращенными в глюкозы лишь 1,5—2,5% сахара; в 8—12 дней он вполне закристаллизовался. — Жуков (1901) нагревал при 70° водные растворы сахарозы с хлористым калием и хлористым натрием. Хотя растворы были совершенно нейтральны, но после 6 часов нагревания значительная часть сахарозы оказалась инверсированною. Когда же в сосуд вносили предвзвешенно незначительное количество едкого натра (эквив. 0,0047% СаО), то после 6 час. нагревания при 70° с теми же солями инверсии не было. — Душский (1913) нагревал 71%-ные растворы сахарозы с 0,014% извести. При 100° в 18 час. обращенного сахара не образовалось, реакция осталась щелочною, но жидкость немного побурела. При 110° в первые 2 часа было только побурение, после 3 час. реакция сделалась кислотою и стал появляться обращенный сахар; при 120 и 130° кислая реакция появлялась уже после часа нагревания. Если берется извести больше (0,07—0,08%), то щелочная реакция дольше сохраняется и при 120—130°. Вообще щелочные растворы сахарозы лучше выдерживают нагревание, чем нейтральные. В присутствии едкого натра результат получался почти такой же, как с известью при равной щелочности; только жидкость с натром темнее окрашена, чем с известью. — В связи с этим влиянием на инверсию незначительных количеств оснований Линде (Lindet, 1903) правильно

замечает, что в опытах над инверсией сахарозы в дистиллированной воде при 100° могли получать противоречивые результаты вследствие извлечения щелочи из стекла, которая должна замедлять инверсию. Поэтому стеклянная посуда, в которой кипятят раствор сахарозы 1-й раз, дает более слабую инверсию, чем при употреблении в следующие разы. Нейтральные соли в его опытах не влияли на скорость инверсии. Из металлов, внесенных в жидкость в виде стружек или зерен, по Линде, одни содействовали, другие противодействовали инверсии, третьи были безразличны. Содействовали значительно: медь, свинец, олово, висмут. Слабо содействовали алюминий и сурьма. Замедляли инверсию: никкель, хром, мышьяк, золото, платина, серебро, ртуть. Некоторые из этих показаний о роли металлов несогласны с наблюдениями других химиков, как приведено дальше. Опыты Линде делались с 10%-ными растворами сахара. — Райман (Rayman, 1897, 1898), не получил инверсии, когда кипятил в стеклянных сосудах несколько часов 10%-ный и более слабые растворы чистой сахарозы в чистой воде; но инверсия начиналась, когда употребляли воду со значительною электропроводностью. Инверсия происходила тоже при кипячении в платиновых сосудах. Раствор (20%-ный) сахарозы, вращавший плоск. поляр. на +11,66°, после 61 часа кипячения в стеклянной колбе с восходящим холодильником, понизил свое вращение до +5,94°; в платиновой же колбе, в 25 час. кипячения, вращение с +13,25° упало до -3,42°. Таким образом, платина в опытах Раймана, несогласно с позднейшими наблюдениями Линде (приведенными выше), содействовала инверсии. Все металлы платиновой группы, кроме иридия, внесенные в водный раствор сахарозы, ускоряли инверсию; только иридий мешал ей. Особенно сильно действовал палладий. Во многих случаях после кипячения с порошковатыми металлами появлялась слабая кислая реакция. При употреблении металлических сосудов кислая реакция появлялась лишь в медных и серебряных и позже в платиновых. — Пльзак и Гузек (Plzek, Husek, 1903) нашли, что чистые платина, палладий и иридий ускоряют инверсию сахарозы; из них платина действует сильнее всех, а иридий слабее всех. Палладий должен быть чист от иридия; иногда он сперва не действует, а потом ускоряет инверсию. После прокалывания на воздухе платина и палладий действуют слабее. Цинк и магний замедляют инверсию. — Принсен-Геерлингс (Prinsen-Geerlings, 1898) нашел, что сахароза не инверсируется при 100° одним обращенным сахаром, но инверсируется им в присутствии нейтральных солей. Напротив того Линде (1904) наблюдал, что прибавка к сахарозе 0,033% обращенного сахара увеличивала инверсию вдвое. Пелле (Pellet, 1878) тоже заметил, что присутствие глюкозы содействует обращению сахарозы¹⁾.

¹⁾ Об инверсии сахарозы водою старая литература (до 1862 г.) в Gmelin Handb. VII, 689, и в цитированной выше статье Лунда. Raoult, Annales de chimie et de phys. [4], 23, 299 (1871). Durin, Wagner's J. 1878, 841; Motten, ib. 836 (влияние малых количеств разных веществ на инверсию при обык. темп.); Weissberg, ib. 1892, 728 (влияние на инверсию щелочей, солей и уксусной кисл.). Donath, Ber. 1894. [2], 574. Oechsner de Konink, Ch. Zeit. 1900, 443; Petit, ib. 1903, 322. Prinsen-Geerlings, Ch. Repert. 1893, 77. Clasen, Jahresb f. Ch. 1868, 758; Kreusler, ib. 1875, 802; Pellet, ib. 1878, 919 и 1143. Wiechmann, Ch. Centralbl. 1897, I, 230; Rayman u. Sulc, ib. 1897, II, 476 и 1893, I, 603 (кроме наблюдений теоретические предположения об инверсии водою); Lindet, ib. 1904, I, 934; Plzak u. Husek, ib. 1254; Euler, ib. 1911, II, 80; Bierry, Henri, Ranc, ib. 197; D. Berthelot. Gauchon, ib. 1913, I, 100 и 1188; Dalström, ib. 1912, II, 1013; Kailan, ib. 1913, I, 1501;

Действие горячей воды на сахарозу не ограничивается инверсией, как об этом отчасти упоминалось выше. Еще Субейран (Soubeiran, 1842) заметил, что если кипячение водного раствора продолжается по превращении всей сахарозы в глюкозы, то образуются кислоты муравьиная и уксусная (даже и в струе углекислоты), жидкость темнеет, становится непрозрачною, левое вращение понижается и переходит в правое, вследствие того, что левулоза разрушается легче декстрозы. — По Кулльгрену (Kullgren, Ch. Centr. 1902, II, 726) при инверсии кипячением с водою при 100° образуется какая-то кислота, количество которой можно измерить ацидиметрически и концентрация которой бывает почти пропорциональна концентрации обращенного сахара. — Зуев (1909) нагревал 30%-ный водный раствор (300 гр. в л.) сахарозы в водяной бане в стеклянной колбе с восход. холодильн.; происходило медленное падение поляризации и возрастание восстановительной способности: первоначальная поляризация $+115,4^{\circ}$ и восстан. спос. 170 (мгр. Си на 100 куб. с. м.), через 2 часа нагрев. они $+115,0^{\circ}$ и 430, через 4 часа $+114,6^{\circ}$ и 520. То и другое объясняется инверсией сахарозы, появлением глюкоз. Если до нагревания прибавить декстрозы, то это не оказывает влияния на скорость разложения сахарозы. Иначе относится левулоза: в присутствии ее и падение поляризации, и возрастание восстан. спос. идут быстрее. Это следствие того, что левулоза разлагается горячею водою легче, чем декстроза, и продуктами разложения являются кислоты, обладающие способностью инверсировать сильнее, чем вода. По опытам Зуева (1908) 0,05%-ный раствор левулиновой кислоты (образующейся при действии горячей воды на левулозу) инверсирует при 100° в 4 часа около 75% сахарозы, находящейся в растворе. Образование кислот из левулозы объясняет, почему инверсия сахарозы горячею водою, сперва очень медленная, прогрессивно ускоряется. Зуев (1911) нагревал 0,65%-ный раствор сахарозы в аутоклаве при 142° ; после часа нагревания поляризация упала с 5° до $1,4^{\circ}$, появилась восстан. спос. в 78 мгр. Си на 10 куб. с. м. раствора и кислотность в 0,06 куб. с. м. $\frac{1}{10}$ -норм. раствора КНО на 10 куб. с. м. При дальнейшем нагревании до 96 час. кислотность возросла до 2,1. Чем дольше нагревание, тем сильнее окрашивание жидкости. При $142-180^{\circ}$, по мнению Зуева, разлагается в воде не только левулоза, но и декстроза, при чем из последней образуются муравьиная кислота и гуминовые вещества ¹⁾. — А. Рамсей (Ch. Centr. 1909, I, 469) нашел, что при нагревании раствора сахарозы в воде при $100-103^{\circ}$ образуется незначительное количество муравьиного альдегида, однако достаточное для обнаружения его реакцией Генера. — По Ферстеру (Foerster, Ber. 1882, 323) при перегонке 100 гр. сахарозы с 500 гр. воды, когда отгонится 400 гр., в дистилате оказывается фурфурол. — Лоев (Loev, 1867) при нагревании в запаянной трубке с водою при $160-170^{\circ}$ наблюдал полное разложение сахарозы. Образовались кислоты, угольная, муравьиная и ульминовая, и уголь. Этого разложения не происходит, если при той же

Duschsky, ib. 1911, II, 1320. Lippmann, Ch. d. Zuckerarten, 1216—1229 (1904); работы Herzfeld, Jesser, Degener и др. Жуков, Материалы к вопросу о патокообразовании, 111 (Киев, 1901). Труды Лаборатории Всерос. Общества Сахарозаводчиков, Киев 1913, с. 332; там же (с. 343—344) даны таблицы потерь сахара и щелочности при разных температурах и концентрациях в час нагревания.

¹⁾ Зуев. Записки по свеклосахарной промышленности, Киев, 1908 и 1909 г.г. Вестник Сахарной Промышленности, Киев 1911.

температуре нагревать со спиртом или с баритовой водою, из чего видно, что сахароза или обращенный сахар разлагаются именно водою.— Если нагревать сахарозу с водою при еще высшей температуре, при 280° , то образуется много углекислоты и углестого вещества и немного пирокатехина $C_6H_6O_2$ (Гоппе-Зейлер).— Липман (Ber. 1894, 3408) наблюдал на заводе, что из остатков крепкого водного раствора сахарозы в трубе, долго не употреблявшейся и находившейся в пространстве с темпер. $35-40^{\circ}$, образовалось черное гумусообразное вещество, в котором находилось небольшое количество мелитовой и пиромелитовой кислот¹⁾.— На свеклосахарных заводах замечено, что при употреблении в паровых котлах воды, содержащей немного сахара (меньше 1%), котлы разъедаются. Это объясняется разложением сахарозы и образованием из нее органических кислот при действии перегретой воды (см. выше с. 101); кислоты и растворяют железные стенки котла. Растворяющее действие перегретого раствора сахарозы на железо было доказано опытами Клейна и Берга нагреванием в запаянных стеклянных трубках кусков железа с растворами сахара при $115-120^{\circ}$; жидкость получала кислую реакцию и в растворе появлялось железо, тогда как в параллельных опытах с одною водою растворения железа не было.

Перекись водорода, по Кестлю и Кларку (Kastle, Clarke), даже при 100° действует слабо на сахарозу, по другим же разлагает ее. По Морелю и Крофтсу (Morell, Crofts) переводит, в особенности в присутствии следов соли железа, сперва в обращенный сахар, а потом в продукты окисления. При более продолжительном действии, большей концентрации и более высокой температуре, перекись водорода окисляет сахарозу в углекислоту, муравьиную кислоту, ацетон, альдегид и гумусообразное вещество (Вурстер 1889 и другие). Павленко (Труды Лабор. Всерос. Общ. Сахароз., Киев, 1913, 554) нагревал при 100° сахарозу с 3% -ною перекисью водорода; уже через 15 мин. происходило значительное понижение вращ. способности; после часа нагревания правое вращение заменялось небольшим левым. В присутствии щелочи (0,1 — 1,0 гр. на 1 гр. сахара) сахароза оказывалась более стойкою по отношению к перекиси водорода, и вращ. способн. понижалась очень мало. Таким образом, при действии H_2O_2 щелочь относится противоположно тому, что бывает при действии H_2O_2 на декстрозу (ср. выше с. 35).

Действие кислот на сахарозу вообще похоже на действие одной воды, оно только гораздо сильнее. Кроме того кислоты могут входить в сочетание с сахарозой на счет ее гидроксильных, образуя сложные эфиры. Хотя сложные эфиры сахарозы получены, но, вследствие чрезвычайной чувствительности ее к гидролизу, преобладает при действии сильных кислот инверсия. Эфиры получают больше косвенным путем, при действии ангидридов и хлорангидридов кислот. Инверсия, производимая кислотами, переходит в более глубокое разложение, с образованием веществ с меньшим числом атомов углерода, чем в глюкозах, с одной стороны, и черных, гумусообразных веществ сложного состава с другой, если действие кислот ведется в более сильных условиях по концентрации, времени или температуре. Таким образом, здесь сахароза относится к кислотам так же, как и к сильно нагретой воде.

¹⁾ См. также Lippmann, Ch. Abstract 11, 2794 (1917), где вновь сообщается о нахождении мелитовой кислоты на медных паровых трубках старого прибора на рафинадном заводе.

Сложные эфиры получали в следующих случаях. При внесении порошка пироксерникового кали, $K_2S_2O_7$, в раствор сахарозы в едком кали образуется калийная соль сахарозо-серной кислоты $C_{12}H_{22}SO_{14}$ (Нейберг, 1910). Кальциевая соль сахарозо-фосфорной кислоты $CaC_{12}H_{21}PO_{14}$, получена при осторожном действии хлорокиси фосфора, при охлаждении, на водный раствор сахара извести (Нейберг, 1910). Может быть образованию калийной соли сахарозо-серной кислоты должно приписать показание Момене (Maumené, Comptes rendus, 81; 1875), что кислое сернокислое кали в водном растворе не инверсирует сахарозу даже при кипячении. Дымящая азотная кислота переводит сахарозу в нитросахарозу (Собреро); из раствора сахарозы в дымящей азотной кислоте серная кислота осаждает нитросоединение (Домонте и Менар). Уксусный эфир получен нагреванием сахарозы с уксусным ангидридом (Шютценбергер, 1869). Бауман (1886) получил бензойный эфир сахарозы действием хлористого бензоила на раствор ее в водном едком натре.

Превращение сахарозы в другой сахар разбавленными кислотами было замечено впервые Кирхгофом в 1817 г.; но он полагал, что здесь образуется виноградный сахар (декстроза). Потом Био показал, что здесь образуется не виноградный сахар, а другой, так как вращает плоскость поляризации влево. Дюбрэнфо установил, что при действии кислот сахароза распадается на декстрозу и левулозу, образуя обращенный сахар. Био (1842) заметил, что обращение сахара происходит тем скорее, чем выше температура, и что сильные кислоты инверсируют скорее слабых, при равных количествах их. С $1/10$ — $1/11$ об. соляной кислоты при обыкновенной температуре обращение совершалось вполне в несколько часов; с серной кислотой при той же температуре обращение шло медленнее, но при 60 — 70° происходило мгновенно. Раствор, содержащий 66% виноградной кислоты, инверсировался в 16 дней только частью, а через год вполне; с $1/4$ об. уксусной кислоты обращение не закончилось в 2 месяца, но через год было полное. Пятаков (Ж. Хим. Об. 1876, [2], 74) действовал при обыкновенной температуре одинаковыми количествами разных кислот на одинаковые количества сахарозы в одинаковом количестве воды. На 26,15 гр. сахарозы в 100 куб. с. м. воды брали 0,2615 гр. безводной кислоты; следующие количества сахарозы инверсировались от действия кислот.

	Через 1 день.	Через 9 дней.
Соляная	3	—
Азотная	23,50	—
Серная	11,30	74,0
Шавелевая	5,27	49,8
Фосфорная	2,00	19,6
Муравьиная	0,85	13,9
Винная	0,75	9,1
Молочная	0,58	6,9
Лимонная	0,48	7,2
Яблочная	0,48	7,1
Янтарная	0,81	—
Уксусная	} 0	3,8
Масляная		2,8
Валериановая		1,7
Бензойная		1,8
Фенол		0

Из таблицы видно, что сильные кислоты, выделяющие много тепла при нейтрализации, инвертируют скорее слабых, выделяющих мало тепла при образовании солей. При 100° все перечисленные кислоты, кроме уксусной, масляной, валериановой и бензойной, обращали сахар вполне в 1 час. С возрастанием количества кислоты инверсия усиливается, но не пропорционально количеству кислоты. При изменении содержания сахара от 3,2 гр. до 26,2 гр. в 100 куб. с. м., в единицу времени инверсировалось тем больше сахара, чем больше было его в жидкости, но процент разложенного сахара мало изменялся (21,2—13,4% в различных опытах с одною кислотою). С уменьшением количества воды инверсия усиливается (Пятаков). Инверсию сахарозы производят и другие кислоты, кроме приведенных выше; на это способны также аминокислоты, напр. аспарагиновая (Радльбергер)¹⁾. — На инверсию производимую кислотами, влияют присутствующие соли, иногда усиливая обращение сахара, иногда замедляя; напр. хлористый натрий усиливает инверсию, производимую соляною кислотою (Левенталь и Ленсен) и уксусною кислотою (Сперанский); напротив того, сернокислый натр замедляет инверсию, производимую молочною кислотою²⁾. Сахароза, по Уреху (Urech, 1885), инвертируется кислотами скорее мальтозы и молочного сахара.

Соляная кислота особенно легко инвертирует сахарозу. Био и Дюбрэнфо уже заметили, что она действует в этом отношении сильнее серной кислоты, что подтвердили другие. Булле (Boullay) наблюдал, что крепкая соляная кислота бурно реагирует с сахарозой и обугливает ее. Толченый сахар медленно поглощает хлороводородный газ, который превращает его в бурое вещество с сильным запахом; крепкая серная кислота выделяет из этого продукта хлороводород (Буйльон-Лагранж). — Панцер (Panzer, 1915) тоже наблюдал, что сахароза поглощает хлороводородный газ и при этом разлагается до обугливания. — По Уреху (Urech, 1880), 10%-ный раствор сахарозы с 10%-ною соляною кислотою при 23° инвертируется вполне в 6—7 часов, при чем сперва вращ. способн. падает очень быстро, а потом все медленнее. — Николь (Nicol, 1881) производит гидролиз сахарозы слабою соляною кислотою следующим образом, чтобы иметь полное обращение сахарозы без дальнейших осложнений. В 200 куб. с. м. воды растворяют 1,25 гр. сахара, прибавляют 10 капель соляной кислоты уд. в. 1,11 и нагревают 1/2 часа на водяной бане. Если взять больше сахара, то в этих условиях обращение неполно; напр. 3 гр. сахара должно растворить в 400 куб. с. м. воды и прибавить 20 капель соляной кислоты, тогда тоже достаточно 1/2 часа в водяной бане для полной инверсии. — Воль (Wohl, 1890) нашел, что для обращения крепких растворов сахарозы достаточно очень небольшого количества соляной кислоты. Если сплавить 80 ч. сахарозы с 20 ч. воды, в которой находится 0,004 ч. HCl, и затем продержать 1 час в кипящей воде, то получается бесцветный и чистый обращенный сахар, переходящий при стоянии в белую, грубокристаллическую массу. С употреблением большого количества кислоты продукт нагревания в водяной бане,

¹⁾ Другие исследования над скоростью обращения сахара кислотами: Флери (Fleury). Ж. Хим. Об. 1876, [2], 121; Ostwald, Jahresh. f. Ch. 1884, 20 и 1885, 11; Spohr, ib. 1885, 1748, ib. 1886, 1775 и 1883, 57; Radlberger u. Siegmund, Ch. Centralbl. 1914, I, 1556; Lambie, Lewis, Ch. Abstr. 9, 1420 (1915).

²⁾ Spohr, Jahresh. f. Ch. 1888, 57; Сперанский, Ж. Хим. Об. 1891, [1], 147; Caldwell, Ch. Centralbl. 1907, I, 5 и 1909, I, 272.

обнаруживает более слабое вращение, более слабое восстановление Фелинговой жидкости и желтоватую окраску, вследствие образования левулозина, представляющего ангидрид левулозы. Для полной инверсии в водяной бане Боль считает достаточными 0,005% HCl на 100 сахарозы. — Более глубокое разложение сахарозы соляною кислотою изучали Конрад и Гутцейт (1885 и 1886). При 17-часовом нагревании, с восходящим холодильником в соленой ванне, с 9—10%-ною соляною кислотою, 100 ч. сахарозы дали 18,9 ч. гумина, 20,6 ч. неизменной глюкозы, 33,2 ч. левулиновой кислоты ($C_5H_8O_3$) и 13,8 ч. муравьиной. Эти 2 кислоты и гумин представляют однако вторичные продукты действия соляной кислоты, происходящие из глюкоз, главным образом, левулозы, получаемых при инверсии сахарозы. — Э. Фишер и Нейман (1914) быстро нагревали сахарозу с крепкою соляною кислотою (уд. в 1,19) до 70°, затем охлаждали, нейтрализовали и извлекали эфиром; в эфирной вытяжке оказался ω -хлорметил-фурфурол, $C_6H_5ClO_2$ ¹⁾.

Если облить сахарозу при обыкновенной температуре крепкою серною кислотою, то сахароза вскоре окрашивается в желтый цвет, потом в бурый и черный. По Браконно это не сопровождается выделением сернистой кислоты и полученный продукт растворяется без выделения угля. При нагревании сахарозы с крепкою серною кислотою она обугливается с выделением угольной и сернистой кислот и окиси углерода (Фильоль). По Либиху, по смачивании крепкою серною кислотою очищенный свекловичный сахар (сорт, называемый мелисом) вступает через некоторое время в сильную реакцию, с выделением сернистой и муравьиной кислот и самонагреванием; при этом сахар превращается в тестообразную массу, которая по промывке водою оставляет черный углистый порошок. — Сабатани (1914) взбалтывал 2 гр. порошка сахара с 20 куб. с. м. крепкой серной кислоты не менее 2 час. и затем оставлял стоять. Сахар постепенно растворялся; кислота через несколько минут желтела, потом делалась оранжевою, бурю и наконец совершенно черною. Через 24 часа она густела, но в тонких слоях, несмотря на черноту, была прозрачна. Эта жидкость вливалась медленно в 80 куб. с. м. воды, процеживалась и подвергалась анализу до исчезания реакции на серную кислоту. Сабатани считает эту диализованную, черную жидкость коллоидальным раствором угля (kolloide Kohle). Однако анализа препарата не было сделано. Этот раствор очень стоек, в ультрамикроскопе представляет мелкие, блестящие, очень подвижные звездочки. Если раствор сахара, приготовленный как выше указано, оставить несколько дней стоять, сперва на воздухе, потом под колпаком рядом с водою, то черная жидкость превращается в студень, который можно промывать водою, не изменяя его формы. Этот студень засыхает на воздухе в очень твердую, блестящую, черную массу, с раковистым изломом. — Сахароза при нагревании со смесью 1 об. крепкой серной кислоты и 4 об. воды тотчас дает оранжевый раствор, что отмечает сахарозу от декстрозы, так как с последнею раствор остается бесцветным (Барфозд). — Толенс (1914) сообщил, что если действовать почти безводною серною кислотою на сильно охлажденный водный раствор сахарозы, то окрашивания почти не бывает; но если при обыкновенной температуре на

¹⁾ О действии соляной кислоты на сахарозу: Urech, Jahresb. f. Ch. 1880, 1021; Bornträger, ib. 1891, 2534; Conrad u. Gutzeit, Ber. 1885 г., 439 и 1886 г., 2576, 2844; Wohl, ib. 1890 г., 2084; Worley, Ch. Centralbl. 1911, I, 1506; E. Fischer u. Neumann, ib. 1914, I, 1433; Лозаннич, ib. 2158.

крепкую серную кислоту налить осторожно, не смешивая, водный раствор сахарозы, то на их границе образуется чернобурый слой. — Малагюти (1835) кипятил сахарозу с разбавленную серною кислотою в колбе с восходящим холодильником. Жидкость выделяла бурый осадок тем скорее, чем крепче была кислота: 100 гр. сахарозы и 300 гр. воды начинали образовывать осадок с 0,372 гр. H_2SO_4 после 35 час. кипячения, с 2,4 гр. после $14\frac{1}{2}$ час., с 14,746 гр. после 2 часов. Бурые осадки не содержали серной кислоты, и количество ее в растворе не уменьшалось; поэтому действие ее Берцелиус называет каталитическим. Подобно серной кислоте действовали другие кислоты; но, чем слабее кислота, тем больше ее нужно для начала выделения осадка через тоже время. На скорость образования осадка влияет температура; при очень долгом стоянии осадок выделялся и при обыкновенной температуре. При достаточно долгом кипячении из жидкости исчезает весь сахар. Осадок бывает 2 родов: в чешуйках и порошокватый, оба бурые. Сперва образуется чешуйчатый, и при надлежащих условиях можно получить только чешуйки; они при кипячении переходят в порошокватое вещество. Чешуйки имеют кислую реакцию на лакмус и растворяются в водных щелочах, откуда осаждаются кислотами в виде бурых хлопьев. Берцелиус называет это вещество *гуминою кислотою*. Порошокватое вещество, в которое переходит гуминовая кислота при кипячении с водою, не имеет кислой реакции и не растворяется в щелочах; Берцелиус назвал его *гумином* (humine). Оба вещества имеют, по Малагюти, один и тот же состав, C_2H_2O , т.-е. углевода. Берцелиус уже заметил, что это соединение представляет «первую степень окисления радикала муравьиной кислоты» (le premier degré d'oxydation du radical de l'acide formique). Если мы переведем эти слова на современный химический язык, то это будет «производное формальдегида». Действительно, соединение C_2H_2O по своему составу представляет ангидрид муравьиного альдегида; $C_2H_2O = 2 CH_2O - H_2O$. Но в гуминовой кислоте и гумине, без сомнения, имеется полимер такого соединения, следовательно $(C_2H_2O)_n$. Булле (Boullay) высказал мнение, что эти бурые вещества, полученные Малагюти из сахара, находятся в природном гумусе, черноземе; то же принимает и Берцелиус, на основании сравнения анализов Малагюти и Шпренгеля. Малагюти доказал опытом, что при кипячении сахарозы со слабою серною кислотою поглощается из воздуха кислород и одновременно с этим образуется муравьиная кислота. Если кипячение вести в атмосфере углекислоты, то образуется осадок гумина, но муравьиной кислоты в жидкости не оказывается. Если гумин есть производное формальдегида, то такой результат представляется вполне естественным. Герман (Hermann, 1841) сообщил, что гумин, образующийся при кипячении сахара со слабою серною кислотою, поглощает из воздуха не только кислород, но и азот. При сжигании гумина с окисью меди Герман получил на 285 об. CO_2 15 об. N; если принять для гумина содержание углерода, найденное Малагюти, 57,48%, то это составит приблизительно $7\frac{0}{10}$ азота в гумине, поглотившем этот газ. — Если нагревать с восходящим холодильником в соленой бане 400 гр. сахарозы с 400 гр. серной кислоты и 4300 гр. воды, то получают гумин, левулиповая кислота и муравьиная (Гроте и Толенс, 1875). Гроте и Толенс нашли, что муравьиная кислота образовалась вместе с левулиновою и в том случае, когда смесь нагревалась в запаянной трубке, и следовательно, исключено было окисление воздухом. Поэтому опи

полагают, что левулиновая кислота образуется из глюкозы по уравнению $C_6H_{12}O_6 = C_5H_8O_3 + CH_2O_2 + H_2O$. Эти опыты Толенса не опровергают показания Малагюти, что в условиях последнего муравьиная кислота образовалась от окисления воздухом, так как условия были неодинаковы. Малагюти брал на 100 гр. сахара от 0,4 до 14,75 гр. H_2SO_4 , а Толенс действовал 100 ч. H_2SO_4 на 100 ч. сахара. Образование левулиновой кислоты представляет вторичный процесс в действии серной кислоты на сахарозу, которая сперва инверсируется. Толенс убедился опытом, что левулиновая кислота образуется от действия серной кислоты на глюкозу, при чем левулова разлагается гораздо легче декстрозы, и при разложении сахарозы левулиновая кислота получается преимущественно на счет левулозы; декстрозу удавалось даже находить в жидкости по удалении левулиновой кислоты. Левулиновая кислота была получена раньше Мульдером (1840) при действии серной кислоты на сахар, и он описал ее под названием *глюциновой кислоты*, но дал неверную формулу. — Конрад и Гутцейт (Conrad Gutzeit, 1885) нагревали сахарозу с разбавленною серною кислотою с восходящим холодильником и определяли выходы продуктов разложения. Из 20 гр. сахарозы при кипячении с 20 куб. с. м. водного раствора H_2SO_4 получено 41,70% декстрозы, 15,90% левулиновой кислоты, 7,70% муравьиной и 16,70% гумина; при кипячении с 50 куб. с. м., содержащими 3,57 гр. H_2SO_4 , получено 53% глюкоз, 20,1 левулиновой кислоты, 8,8 муравьиной и 13 гумина. Гумин имел состав $C_{24}H_{18}O_6$, следовательно, другой, как в опытах Малагюти. Гумин, полученный Конрадом и Гутцейтом при разложении сахара соляною кислотою, имел состав отличный от тех 2 гуминов, $C_{48}H_{34}O_{17}$. Однако все эти гумины являются углеводами. При кипячении с 7—10%-ною серною кислотою получается меньше гуминовых веществ, чем с соляною той же крепости. Содержание углерода в гуминах из сахарозы и некоторых других сахаров колебалось от 62,3 до 66,5%; оно было тем больше, чем крепче кислота, действовавшая на сахар. — Толенс (1914) наблюдал, что гумин, полученный из сахарозы, при стоянии на свету медленно терял темную окраску и после нескольких лет сделался желтым. — При перегонке сахарозы с серною кислотою образуется очень мало фурфурола, лишь 2% (Толене). Жиро (Giraud) получил немного пиромелитовой кислоты при нагревании сахарозы с серною кислотою. Ср. выше (с. 106) наблюдение Липмана¹⁾.

Серная кислота инверсирует сахарозу несколько труднее, чем соляная. Дюбрэнфо (Dubrunfaut, 1846) заметил, что при этом выделяется тепло. Петти (Petit, 1902) даже измерил выделение тепла и нашел, что на граммовую молекулу сахарозы, растворенную в 140 мол. воды, выделяется при 58,5° 2,64 б. кал. Нейберг (Neuberg, 1910) получил баритовую соль сахарозо-серной кислоты, $BaC_{12}H_{20}SO_{14}$, внося мелкий порошок пиросерноокислого кали ($K_2S_2O_7$) в раствор сахарозы в водном едком кали, прибавляя уксуснокислого барита, осаждая фильтрат уксуснокислым свинцем и аммиаком, разлагая свинцевую соль сероводородом и насыщая свободную кислоту углекислым баритом. Белый

¹⁾ О разложении сахарозы серною кислотою с образованием гумина: Berzelius, *Traité de chimie*, III, 194, 350 (Brux. 1839); Liebig, *Handb. d. organ. Ch.* 192 (Heidelb. 1843); Gmelin, *Handb. d. Ch.* VII, 692 (Heidelb. 1862); Malaguti, *Annales de chim. et de phys.* [2], 59, 65 (1841); Grote u. Tollens, *Liebig's Ann. d. Ch.* 175, 181 (1875); Conrad u. Gutzeit, *Jahresb. f. Ch.* 1885, 1746 и 1886, 1803; Maquenne, *Les sucres*, 674 (1899); Sabbatani, *Ch. Centralbl.* 1914, I, 2033.

порошок, неизменяющийся на воздухе, леко растворимый в воде; восстанавливает Фелингову жидкость лишь после кипячения с минеральными кислотами; при 29° в водном растворе $[\alpha]_D = +26,09^\circ$. Приготовлена подобная же кальциевая соль¹⁾. Сахароза (и обращенный сахар) замедляет окисление воздухом сернистокислых солей в сернокислые (Сейлар, 1915).

Азотная кислота инверсирует сахарозу с такою же легкостью как соляная. При нагревании сахарозы с азотной кислотою Шееле (1776) получил щавелевую; после были получены кислоты сахарная (Гейнц), винная и виноградная (Горнеман). Щавелевая кислота получается при более продолжительном действии азотной кислоты. По всей вероятности кислоты эти образуются из сахара последовательно: сперва сахарная, потом винная и виноградная и наконец щавелевая. По крайней мере Гейнц получил винную кислоту из сахарной. Кроме этих кислот при окислении сахарозы азотной кислотою уд. в. 1,3 получаются азот, окись азота, азотистый ангидрид, спнильная кислота, углекислота и уксусная кислота. При действии смеси крепких кислот, азотной и серной, образуется октонитросахароза $C_{12}H_{14}(NO_2)_8O_{11}$ (Собреро и другие); это взрывчатое вещество, представляющее, по Виллю и Ленце, кристаллический порошок с т. пл. 28—29°, восстанавливающий Фелингову жидкость при нагревании²⁾. Сухая углекислота не действовала на порошок сухой сахарозы в течение месяца; но в водном растворе углекислота вызывает инверсию (Липман, 1880). При обыкновенной температуре полное обращение сахарозы происходило в 2—3 недели, а при 100° в $\frac{3}{4}$ —1 час. Об инверсии сахарозы углекислотою см. также выше с. 103 (опыты Лунда).

Сухой аммиак при пропускании над сухой сахарозою поглощается ею в количестве до 7,8% и после 12 час. пропускания образуется сиропообразное вещество; но потом на воздухе большая часть аммиака уходит (Лаборд, 1874). Сахароза при нагревании с водным аммиаком при 180° в запаянной трубке 36—48 час. дает углекислый аммиак, твердое черное вещество и вязкое вещество, частью растворимое в воде (Тенар).

Сахароза не буреет и вообще не изменяет цвета при растирании со щелочами, а также при нагревании ее до кипения в водном растворе щелочи, чем отличается от глюкоз. Но если очень долго нагревать щелочной раствор сахарозы, то жидкость буреет (Либих). При нагревании с раствором щелочи сахароза постояннее мальтозы и молочного сахара (Лобри-де-Брюэн). Сахароза соединяется со щелочами в сахарагы. Толенс (1881) действовал этилатом натрия на водный раствор сахарозы и осаждал спиртом, повторяя растворение в воде и осаждение спиртом несколько раз. Эти осадки представляли сахарат натрия состава $NaC_{12}H_{21}O_{11}$ (треб. 6,32% Na, найдено 6,25—7,79%). Это вещество разлагается при 97°. Если к довольно крепкому водному раствору сахарозы прибавить достаточное количество едкого кали или едкого натра, а потом много спирта, то получается осадок калийного или натрового соединения сахарозы, из которого можно выделить сахарозу кислотою в неизменном виде (Барфозд) Этим свойством саха-

¹⁾ Dubrunfaut, Annales de chimie et de phys. [3], 18 (1846); Petit, Ch. Centralbl. 1902, I, 412; Neuberg, ib. 1910, II, 637. О сжати при инверсии сахарозы серною кислотою. Chance!, Jahresb. f. Ch. 1872, 1035.

²⁾ О кальциевой соли сахарозо-фосфорной кислоты. Neuberg, Ch. Centralbl. 1910, I, 1233.

розы можно пользоваться для отделения ее от других веществ, напр. глицерина. При кипячении с раствором щелочи сахараоза разлагается гораздо медленнее глюкоз. При сплавлении с едким кали и небольшим количеством воды образуются кислоты муравьиная, уксусная, пропионовая, щавелевая, и гуминовые вещества (Готтлиб). При перегонке с натристой известью получают небольшие количества этилена, пропилена и бутилена (Бертело).

С известью, баритом, стронцианом сахараоза образует соединения, сахараты, о которых см. дальше. Сахароза, растворенная в известковой воде, вследствие образования сахарата, оказывается более постоянной при стоянии или кипячении, чем раствор ее в чистой воде (Бушарда, Субейран)¹⁾. Шютценбергер (1876) при нагревании до 150—160° сахараозы с едким баритом и небольшим количеством воды получил 60% молочной кислоты (на 100 сахара). Толенс (1889) нагревал в водяной бане 24 часа 50 гр. сахараозы, 50 гр. извести и 1 л. воды и получил молочную кислоту; в 48 час. образовалось около 3% ее на взятый сахар. По Вейсбергу (1899), если вносить известковое молоко в водный раствор сахараозы, то уменьшение поляризации не бывает. При перегонке с известью сахараоза дает преимущественно ацетон, метацетон (кип. 83—84°) и изофорон $C_9H_{14}O$ (кип. 208—212°); кроме того образуются продукты, кипящие выше 212°, и газы, среди которых больше всего метана (Бенедикт, 1872). Пинер (Pinner, 1883) при осторожной перегонке сахараозы с известью получил, кроме газов, уксусный альдегид, уксусную кислоту, масла нерастворимые в воде и трудно кристаллизующуюся кислоту $C_6H_{10}O_5$. Эм. Фишер (1889) при той же обработке выделил ацетон, пропионовый альдегид, диметил-фуран и углеводороды. Раньше в числе продуктов перегонки сахара с известью описывался «метацетон» (см. выше). По Фишеру он оказался смесью пропионового альдегида, диметил-фурана и какого-то углеводорода.

В присутствии сахараозы соли многих тяжелых металлов (напр. железа) не дают осадков с аммиаком, содой и другими реактивами, которые осаждают их в отсутствие сахараозы. Гидрат окиси меди, по наблюдениям Пелиго (Peligot, 1838), не растворяется ни в водном растворе сахараозы, ни в растворе какогонибудь сахарата (К, Са, Ва), взятых порознь, но растворяется в смеси растворов сахара и сахарата в синюю жидкость. Если к смеси сахараозы и медного купороса в водном растворе прибавлять различные количества едкого натра; то получают осадки, в которых находится часть сахараозы; но полного осаждения не бывает (Yoshimoto, Ch. Centr. 1908, II, 1097). Гросман (Ch. Centr. 1907, I, 25) нашел что по прибавлении к водному раствору сахараозы медного купороса и затем едкого натра растворяется 2 пая меди на 1 мол. сахараозы. При этом знак вращения плоскости поляризации переменяется, и вращ. способн. увеличивается, но в меньшей степени, чем у гексоз. Об окисляющем действии окислов и солей тяжелых металлов см. ниже.

Сахароза образует с хлористым натрием кристаллическое соединение $2C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaCl$ (Пелиго); оно выделяется при кристаллизации водного раствора сахараозы с хлористым натрием, на воздухе расплывается. Вращат. способн. сахараозы сохраняется в этом соединении без изменения (Био). Штромер (1912) сообщил, что сахараоза инверсируется

¹⁾ О защищающем действии извести и щелочей на сахараозу, растворенную в воде, см. выше с. 103.

нащатырем в водном растворе; но обращение идет не гладко и усложняется разложением глюкоз. По Каленбергу (1899) многие соли тяжелых металлов, напр. $MnCl_2$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ и др., слабо инверсируют сахарозу. Выше (с. 108) упоминалось о влиянии солей на инверсию, производимую кислотами¹⁾. По сообщению Класена (1890) основной уксуснокислый свинец осаждает сахарозу из спиртового раствора, если этот раствор не содержит органического несахара; в присутствии же последнего осаждаются сперва эти органические вещества. Поэтому при осторожном прибавлении основного уксуснокислого свинца, при последующей поляризации не бывает ошибки в определении сахара. Кроме того должно избегать слишком основных растворов уксуснокислого свинца²⁾.

Сахароза окисляется солями и окислами, легко отдающими кислород. Она восстанавливает при нагревании серебро, ртуть, золото из их солей в водных растворах. Сахароза немного разлагает щелочной раствор окиси меди при нагревании, но гораздо слабее глюкоз. Выделение закиси меди тем значительнее, чем больше щелочи в жидкости. Поэтому количественное определение глюкозы в присутствии сахарозы Фелинговою жидкостью неточно и делается совершенно невозможным, когда приходится определять небольшое количество глюкозы в присутствии большого количества сахарозы. Прежде вообще принимали, что Фелингов раствор не восстанавливается сахарозой. Шейблер в 1869 г. показал, что это неточно, что, хотя количество выделяемой при кипячении закиси меди незначительно, но оно возрастает с продолжительностью кипячения. Фельц (Feltz, 1872) подтвердил, что сахароза может выделять закись меди при продолжительном кипячении со щелочным раствором окиси меди. Поссо (Possoz, 1872) обратил внимание на то, что избыток щелочи содействует восстановлению Фелинговой жидкости сахарозою. Барфод (Barfoed, 1881) сообщил, что в темноте, при обыкновенной температуре, сахароза может стоять более недели с щелочным раствором окиси меди без выделения осадка закиси меди. То обстоятельство, что щелочь содействует восстановлению Фелинговой жидкости сахарозою, Штромер (Strohmer, 1913) объясняет инверсией сахарозы щелочью. Макень (1916) обратил внимание на следующее различие в отношениях сахарозы и обращенного сахара к Фелинговой жидкости. Выше 70° скорость окисления глюкоз медленно возрастает с температурой, тогда как у сахарозы возрастание быстрое. При 65° восстановление, производимое обращенным сахаром, постоянно в течение 15 мин., а при 100° в течение 10 мин.; восстановление, производимое сахарозою при 65° и 70°, возрастает со временем, почти пропорционально времени, если ее не более 15 гр.³⁾ Гидрат окиси меди не изменял своего цвета при 8-дневном стоянии с водным раствором сахарозы при обыкновенной температуре; но при кипячении 4—6 час. с доливанием испарившейся воды произошло образование закиси меди (Буш). При кипячении раствора сахарозы с водною окисью меди и

¹⁾ Об инверсии солями Strohmmer, Wagner's J. 1912, II, 324; Kahlenberg, Ch. Centralbl., 1899, I, 598; Prinsen Geerlings, ib. 1898, II, 711 (он изучал инверсию сахарозы нейтральными солями Na и K в присутствии глюкозы). По Каленбергу (ор. с.) NH_4Cl даже в 80 час. не произвел изменения в водном растворе сахарозы. О влиянии различных солей на вращ. способа сахарозы Farnsteiner, Ber. 1890, 3570.

²⁾ Claassen, Wagner's J. 1890, 905; Svoboda, Maly's Jahresb. f. Tierreh. 1895, 58.

³⁾ Отношение сахарозы к Фелинговой жидкости в присутствии глюкоз изучали Saillard, Ch. Abstracts, 10, 979 (1916); Maquenne, ib. 980, 1108, 1280.

небольшим количеством щелочи получают кислоты угольная, уксусная, щавелевая (Поль, Бекерель). Габерман и Гениг (Haber mann, Hönig, 1881) подтвердили, что при нагревании водного раствора сахарозы с чистым гидратом окиси меди, последняя восстанавливается в закись; но восстановление начинается лишь после многих часов кипячения, тогда как у декстрозы и левулозы оно наступает тотчас. Образуются здесь кислоты угольная, муравьиная, глуконевая и другие, ближе неисследованные¹⁾. Фогель (1815) сообщил, что при кипячении водного раствора медного купороса с сахарозой осаждается металлическая медь. Поль (Pohl) тоже наблюдал, что крепкий раствор равных весовых количеств сахарозы и медного купороса делается при кипячении сперва зеленым, потом бурым и выделяет металлическую медь. Монне (Monnet, 1889) получил при кипячении крепкого водного раствора сахарозы и медного купороса медь в блестящих кристаллах. Восстановление в нейтральном растворе происходит при всякой температуре тем быстрее, чем она выше. Сахароза действовала, по Монне, на нейтральный раствор медного купороса сильнее декстрозы и молочного сахара. Таким образом к нейтральному раствору сернистый окиси меди сахароза относится совершенно иначе, чем к щелочному раствору окиси меди. Вероятно это связано с гидролизом медного купороса при нагревании его раствора. Известно, что эти растворы способны образовывать при нагревании основную соль окиси меди (см. в IV т. Техн. X., с. 561), следовательно выделять серную кислоту, которая и разлагает сахарозу. Уксуснокислая медь в нейтральном растворе или с прибавлением небольшого количества уксусной кислоты при непродолжительном кипячении и последующем стоянии не выделяет закиси меди (Барфод, 1881). Это отличает сахарозу от декстрозы. Аммиачный раствор азотнокислого серебра не восстанавливается сахарозой. Но если прибавить немного водного раствора едкого натра, то образуется серебряное зеркало (Залковский, 1880). Уитби (Whitby, 1910) нашел, что при нагревании (не более 2 мин.) сахарозы с нормальным водным едким натром в присутствии небольшого количества какой-нибудь соли серебра появляется бурое или желтое окрашивание. Оно бывает уже при очень незначительном количестве серебра и представляет очень чувствительную реакцию на этот метал. При растирании 1 ч. сахарозы с 8 ч. перекиси свинца происходит воспламенение. Перегонка сахарозы с перекисью марганца и серною кислотою вызывает образование муравьиной кислоты. Минеральный хамелеон окисляет сахарозу в углекислоту и воду (Либих). Момене, действуя минеральным хамелеоном на сахарозу, получил кислоты, названные им дипиновую, трипиновую и гексепиновую. По мнению Липмана (Ber. 1893 г., 3060), это кислоты глиоксилевая, оксипировиноградная и оксиглюконовая. Сам он нашел в закисшем растворе сахарозы на одном рафинадном заводе кислоты триоксимасляную ($C_4H_8O_5$), триоксиглутаровую ($C_5H_8O_7$), пирокатехиновую ($C_7H_6O_4$) и может быть оксиглюконовую ($C_6H_{12}O_8$). Гейер (Heuer, 1882) при действии минерального хамелеона получил только кислоты угольную, муравьиную и щавелевую; щавелевая получалась лишь при действии слабого раствора марганцевокислого кали при обыкновенной температуре. Наблюдения Гейера однако не могут опровергать получения из сахарозы более сложных кислот при окислении

¹⁾ Об отношении сахарозы (по сравнению с декстрозой) к гидрату окиси меди в присутствии щелочи, по наблюдениям Павленко, см. выше с. 51.

хамелеоном в других условиях. По Залковскому (1914) при нагревании сахарозы с $KMnO_4$ и слабою серною кислотою получается какой-то летучий альдегид. Дорошевский (1915) изучал окисление сахарозы хамелеоном в присутствии $FeSO_4$, который содействует реакции. Он нашел, что на окисление сахарозы идет меньше хамелеона, чем на окисление обращенного сахара в тех же условиях. Серникокслая закись марганца действует противоположно железному купоросу; она препятствует окислению хамелеоном. Этим влиянием $MnSO_4$ Дорошевский объясняет, отчего хамелеон окисляет сахара в щелочном растворе и не окисляет в кислом (на холоду). Сахароза после окисления слабым раствором двухромовкислого кали и серной кислоты получает способность образовать фурфурол при перегонке с соляною кислотою (Кросс, 1893). Брейтигам (Bräutigam, 1901) нашел, что сахароза на холоду в крепком растворе окисляется хлорноватисто-кислыми солями в щавелевую кислоту, углекислоту и воду. С бертолетовой солью сахароза дает гремучую смесь, взрывающую от удара или капли крепкой серной кислоты.

Со спиртом сахароза не разлагается при нагревании в запаянной трубке при $160—170^\circ$, между тем как при той же температуре вода разлагает ее совершенно (Лоев, 1867). Гаворт (Haworth, 1915) получил 7-метилловый эфир сахарозы, нагревая с восходящим холодильником при 70° , непрерывно размешивая, крепкий водный раствор сахарозы, в который вливают понемногу и отдельно серникокслый метил и 30%-ный водный раствор едкого натра. При нагревании сахарозы с кислотами уксусною, масляною, бензойною и стеариною при $100—120^\circ$ Бертелло получил эфиры этих кислот с сахарозой. Органические кислоты могут инверсировать сахарозу, но это действие их слабее, чем у минеральных кислот. По опытам Грегера (Gräger, 1868) в растворах, содержащих 0,68—1,0 ч. винной кислоты на 100 ч. сахара, при обыкновенной температуре обращение идет очень медленно, при 45° скорее. В растворе 10 ч. сахара, 10 ч. спирта, 1 ч. винной кислоты и 79 ч. воды при 18° в 14 недель инверсировалось 93% сахарозы. Сахароза при нагревании с уксусным ангидридом при 160° образует октацетил-сахарозу, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ (Шютценбергер, 1869)¹⁾. Герцфельд (Herzfeld, 1887) получил октацетил-сахарозу в кристаллах очень горького вкуса, плавящихся при 67° . Он действовал на сахарозу уксусным ангидридом с уксусно-кислым натром или хлористым ацетиллом. В обоих случаях получалось густое, желтоватое масло; но по растворении в 96%-ном спирте эфир сахарозы выделялся в иглах. Лау (Law, Ch. Centr. 1908, I, 1831) действовал на сахарозу уксусным ангидридом по способу Кроса и Бевана, т.-е. смесью его с раствором хлористого цинка в безводной уксусной кислоте, при обыкновенной температуре и получил тоже октацетил-сахарозу. Это бесцветное вещество, нерастворимое в холодной воде и холодном спирте, растворимое в бензоле и горячем спирте, несколько растворимое в горячей воде; плавится под водою при $60—70^\circ$; горячею водою разлагается на сахарозу и уксусную кислоту. При взбалтывании сахарозы с хлористым бензоилом и водным раствором едкого натра Бауман (Baumann, 1886) получил шестибензойный эфир сахарозы в виде кристаллического вещества. Тот же эфир $C_{12}H_{16}(C_7H_5O)_6O_{11}$, с т. пл. около 109° , получил Скрауп (Skraup, 1889). Панормов (1891) взбалтывал час при 0° 1 ч.

¹⁾ Макенъ считает это вещество эфирами глюкоз.

сахарозы с 6 ч. хлористого бензоила и 48 ч. 20⁰/₀-ного водного едкого натра; образовался осадок, который по промывке водою и перекристаллизации из 95⁰/₀-ного спирта представлял семи-бензоильный эфир сахарозы, C₁₂H₁₅(C₇H₅O)₇O₁₁, имевший т. пл. 98⁰.

При нагревании 30⁰/₀-ного раствора сахарозы в воде с 0,30⁰/₀ щавелевой кислоты 3 часа в аутоклаве при 3 атм. давления Кирмайер (Kiermayer, 1893) получил оксиметил-фурфурол, C₆H₆O₃. Фентон (Fenton, 1899) показал, а Анджелико и Коппола (Angelico, Coppola, Ch. Centr. 1913, I, 934) подтвердили, что этот оксиметил-фурфурол имеет строение [CH. CH] : [HO. CH₂. C. O. C. CHO]. Он не дает иодоформенной реакции. По мнению Анджелико и Коппола, а также по Виллю и Дерриену (Ville, Derrien, ib. 1909, II, 1699) известные реакции Петенкофера (сахароза с билияновой кислотой желчи и серною кислоту) и Селиванова (с резорцином, см. ниже) обусловлены образованием оксиметилфурфуrolа. Селиванов (1887) нашел, что сахароза при нагревании с резорцином и соляною кислотою дает обильный бурый осадок, растворимый в спирте с красным цветом; эта реакция позволяет открывать сахарозу в молоке. Ту же реакцию дает левулоза. С дифениламином и соляною кислотою водный раствор сахарозы при нагревании синее. Синее вещество можно извлечь эфиром. Подобно сахарозе относятся к дефениламину декстроза, левулоза и некоторые другие сахара (Расмусен, 1913). Фенилгидразин не образует фенилгидразона с сахарозою, что указывает на отсутствие в ней альдегидной и кетонной групп (Э. Фишер, 1887). Если же нагревать сахарозу на водяной бане с хлористоводородным фенилгидразином и уксуснокислым натром, то происходит инверсия, после чего образуется тот же фенилглюкозао который получается из декстрозы и левулозы (Э. Фишер, 1884).

Сахароза может подвергаться в водном растворе разным разложениям при действии ферментов, неорганизованных и организованных; действие последних тоже большею частью сводится на действие первых (энзимов), ими вырабатываемых. Бертелло (1860) нашел в дрожжах энзим, который обладает способностью разлагать сахарозу на декстрозу и левулозу. Потом подобные энзимы, инверсирующие сахарозу, были найдены в плесени и в соке высших растений; их вообще называют *инвертинами*. Действие этого и других ферментов будет рассмотрено подробнее в одной из следующих глав. Гудзон и Пейн (Hudson, Paine, 1914) нашли, что инвертин дрожжей переводит сахарозу в обращенный сахар до конца, и реакция не ограничена обратным превращением. По Либиху (1871) синильная кислота не препятствует обращению сахарозы действием водной вытяжки дрожжей; Кнапп (1872) нашел, что мешают этому действию инвертина стрихнин, хинин, углекислые и фосфорнокислые соли щелочей, но нейтральные соли калия и натрия не влияют; Трибо (Tribot, 1908) сообщил, что магнезия усиливает действие инвертина ¹⁾. Не действуют на сахарозу диастаз (Герэн-Варри) и эмульзин (Шмидт, Э. Фишер). Броун и Герон нашли, что сахароза не инверсируется панкреатическим соком, но инверсируется соком тонких кишек ²⁾. Бейеринк (1910) ³⁾ нашел энзим, образующий из

¹⁾ О действия инвертина на сахар Tammann, Jahresb. f. Ch. 1889, 27; Henri, Maly's Jahresb. f. Thierch. 1902, 86; Viesser, Ch. Centralbl. 1905, II, 423; Hudson, ib. 1908, II, 770, 1725, и 1909, II, 1548; Michaelis, ib. 1913, I, 1614; Oppenheimer, Fermente, II, 959 (Leipz., 1913).

²⁾ Brown u. Heron, Maly's Jahresb. f. Thierch. 1880, 76.

³⁾ Beijerinck, Ch. Centralbl. 1910, I, 1738, и Maly's Jahresb. f. Thierch. 1910 915, 917.

сахарозы слизь. Он назвал его *вискосахаразом*. Многие бактерии, развиваясь в присутствии сахарозы или рафинозы на нейтральных или слабо-щелочных пластинках агара, образуют кругом своих колоний особую эмульсию. Это явление вызывается ими при помощи вискосахараза, находящегося в них. Его можно выделить, процеживая культуру бактерий *Bacillus mesentericus vulgatus* и осаждая фильтрат спиртом. От действия этого энзима на сахарозу образуется слизистая эмульсия, недифундирующая из агара в воду, и какое-то растворимое в воде вещество, восстанавливающее Фелингову жидкость.

С дрожжами сахароза распадается на спирт и углекислоту; но это происходит лишь по распадении ее на декстрозу и левулозу от действия инвертина дрожжей. В присутствии молочного фермента сахароза образует молочную кислоту. Плесени производят инверсию сахарозы; по Вовелю (Vauvel, 1914) это сопровождается образованием молочной кислоты. Плесень *Rhizopus chinensis* (Саумо, 1911) не вызывает брожения в сахарозе. Плесень *Aspergillus niger*, растущая в крепком растворе сахарозы (125—150 гр. на л.) в присутствии питательных минеральных солей, образует много лимонной кислоты (Кюрри, Currie, 1917). Жоден (Jodin, 1864) получил оптически недеятельную сахарозу, оставляя на воздухе раствор обыкновенного сахара с фосфорнокислым натром и серноокислым аммиаком. При этом происходит брожение под влиянием попавших из воздуха микроорганизмов. В числе продуктов брожения находится оптически недеятельная сахароза. Она не кристаллизуется и не действует на Фелингову жидкость; кислоты превращают ее в глюкозу с левым вращением плоскости поляризации. При действии некоторых микроб (*Leuconostoc mesenteroides* по одним, *Micrococcus gelatinogenus* по другим) образуется студенистое вещество, которое Шейблер назвал декстраном. Его называют тоже вискозой (*viscose*), камедью брожения (*gomme de fermentation*). Декстран образуется иногда в свекловичном соке под влиянием бациллы *Leuconostoc mesenteroides* и мешает кристаллизации сахара. Декстран по высушиванию при 130° представляет белый порошок, растворимый в воде, состава $C_6H_{10}O_5$ и сильно вращающий плоск. поляр. вправо. По Шейблеру $[\alpha]_D^{20} = +223^\circ$. При кипячении с разбавленной серною кислотою декстран разлагается на декстрозу и декстрин. Не восстанавливает Фелингову жидкость; при действии азотной кислоты дает щавелевую кислоту, не образуя слизи. Спирт осаждает его из водного раствора в виде студенистого осадка. Подобно лейконостоку действует на сахарозу бактерия *Streptococcus hornensis*, встречающиеся в закишем молоке; она, по Бекгоуту (Boekhout, 1900), тоже обращает раствор сахарозы в слизистую массу, содержащую декстран. При брожении сахарозы с бактерией *Bacillus butylicus* в присутствии углекислой извести получаются масляная кислота, немного молочной, бутилового спирта и следы янтарной; но сахароза предварительно инвертируется энзимом, выделяемым этою бактерией (Фитц, 1882). Бертран и Дюшасек (1910) нашли, что болгарская бактерия, разлагающая молочный сахар, не действует на сахарозу. Маргелан (Margaillan, 1910) это подтвердил. По опытам Менделя (Mendel, 1911) водные растворы сахарозы бродят при действии бактерии *Bacterium vulgare* и некоторых других видов; образуются спирт, ацетон, кислоты уксусная, молочная и угольная и водород. Брожения не происходит, если раствор слишком крепок, содержит 30—50% сахара, смотря по виду бактерии. Дюрэн (Durin, 1876) нашел, что сахароза при действии каких-то ферментов

превращается в целлюлезу довольно быстро. Это превращение наблюдали на свеклосахарных заводах; оно сопровождается развитием микроорганизма *Leucopostoc mesenteroides*. Вещество, образующееся в свекловичном соке из сахара, называют на русских заводах *клеком*, а на немецких заводах *Froschlaich* (лягушачья икра). По исследованию Бунге (1879) это не целлюлеза, а изомер ее, потому что вещество растворяется в едком кали уд. в. 1,15 уже на холоду, легче при нагревании. При нагревании этого раствора на водяной бане вещество клека переходит в декстран Шейблера, $C_6H_{10}O_5$ (Бунге)¹⁾.

Сама сахароза в крепком водном растворе препятствует развитию микроорганизмов. Залковский (Ch. Repert. 1899., 238) нашел, что такая легко загнивающая жидкость, как кровь, сохраняется без гниения, если ее насытить сахарозою. На смеси образуется тогда только плесень.

Сахароза, попавшая в желудок, быстро и легко ассимилируется. Если же количество ее слишком велико, то часть выделяется в неизменном виде мочою (Беркефельд). Обыкновенно сахар инвертируется в кишках и затем потребляется на окисление в углекислоту и воду и на образование гликогена и жиров. Сахароза представляет одно из наиболее легко усвояемых питательных веществ. Но она не усваивается организмом при впрыскивании в вены (Клод-Бернар) и выделяется без изменения мочою (Ворм-Мюлер). Кюрияма (Kuriyama, 1917) находил в моче около 75% сахарозы, впрыснутой в вены; кроме того она оказалась в желчи. При более значительных количествах (до 0,7% веса тела собаки) сахароза, впрыснутая в вены, действует как яд (Косса). При впрыскивании сахарозы в вены появляется в крови инвертин (Вейнланд).

Хотя сахароза представляет сочетание декстрозы и левулозы и очень легко их возрождает, химические свойства ее довольно значительно отличаются от этих глюкоз. Глюкозы легко разлагаются щелочами и сравнительно трудно разлагаются кислотами; сахароза очень чувствительна к действию кислот и довольно стойка по отношению к щелочам. Соединение сахарозы с известью, баритом и окисью свинца в сухом состоянии долго сохраняются. Сахароза трудно окисляется Фелинговою жидкостью и не дает фенилгидразона. Эти различия обусловлены главным образом тем, что глюкозы имеют альдегидную или кетонную группу, а сахароза не имеет. Сверх того в сахарозе много спиртовых гидроксидов, в которых водород может замещаться металами. Возможно, что гидролиз эфирного сочетания между глюкозами в продуктах этого замещения совершается труднее, чем в сахарозе с незамещенными водородами²⁾. Барендрехт (Barendrecht, 1904) считает сахарозу глюкозидом α -декстрозы.

Изомеры сахарозы. Известно несколько изомеров сахарозы. Один из них, мальтоза, будет описан дальше. *Мальтоза* при гидролизе распадается на 2 мол. декстрозы. Таким же образом распадаются *изомальтоза*, *трегалоза*, *тураноза*, *целлобиоза* (или *целлоза*) и *гениобиоза*. Кроме того имеются *молочный сахар* (или *лактоза*) и *мелибисза*, распадающиеся при гидролизе на декстрозу и галактозу.

¹⁾ Н. А. Бунге, Химическая природа свекловичной студени, отд. оттиск из Записк. Киев. Огд. И. Р. Технич. Общ. 1879. О наблюдениях Дюрена см. в VI т. Техн. X. с. 231. Об образовании клека см. также в следующей главе.

²⁾ Несколько формул строения сахарозы, предложенных Фитиггом, Цинке, Толенсом, Э. Фишером и др., приведено в Lippmann, op. с. 1699—1700 (1904).

Изомальтоза получена в виде сиропа Э. Фишером при действии соляной кислоты на декстрозу¹⁾. По Осту имеет $[\alpha]_D = +70^\circ$. Не бродит непосредственно с дрожжами. При кипячении с разбавленными сильными кислотами распадается на 2 мол. декстрозы. При окислении азотной кислотой дает сахарную кислоту. *Трегалоза* или *микоза* найдена первоначально Митчерлихом в спорынье, после найдена в различных грибах и в образованиях, производимых одним насекомым на растении в Азии. Кристаллы имеют состав $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$; вращ. спос. гидрата $+178,3^\circ$ по Жукову, безводной $+200^\circ$ по Бенингу. При нагревании с разбавленными кислотами дает декстрозу; при кипячении с растворами щелочей не разлагается; с некоторыми дрожжами бродит, с другими нет; с фенилгидразином не сочетается; не восстанавливает Фелингову жидкость; при окислении азотной кислотой дает сахарную кислоту. Инвертин на трегалозу не действует. *Тураноза* получена Аলেখиним (1889) при осторожном гидролизе мелезитозы ($C_{18}H_{32}O_{16}$) кислотами. Белое, аморфное, расплывающееся вещество состава $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ее вращ. способн. от $+65$ до $+68^\circ$. Дает с фенилгидразином озацон $C_{24}H_{32}N_4O_9$. При кипячении с кислотами медленно, но вполне переходит в декстрозу. Мелезитоза, из которой получена тураноза, встречается в некоторых маннах, образующихся на растениях. *Целлобиоза* или *целлоза* получена Краупом в виде уксусного эфира при действии уксусного ангидрида и серной кислоты на целлюзу (см. в VI т. Техн. X. с. 258). Белый кристаллический порошок. По растворению в воде вращ. спос. $+26,1^\circ$, через 15 час. $+33,7^\circ$ (обе при 20°), и такая остается. При кипячении со слабою серною кислотой дает только декстрозу. Восстанавливает Фелингову жидкость легко. *Генциобиоза* получена Буркело при действии очень слабой серной кислоты или инвертина на генцианозу, находящуюся в растениях; он же получил этот дисахарид при действии эмульгина на декстрозу. Безводные кристаллы из спирта дают тотчас по растворении $[\alpha]_D = +9,61^\circ$, при 20° . Инвертин на нее не действует, с дрожжами не бродит. При нагревании с разбавленной серной кислотой распадается на 2 мол. декстрозы. Действует на Фелингову жидкость почти в той же степени как мальтоза. Дает фенилозацон. *Молочный сахар* или *лактоза* находится в молоке млекопитающих животных; в растениях молочный сахар, повидимому, не найден. Известен в нескольких изомерных состояниях. Хорошо кристаллизуется в виде гидрата $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Вращ. спос. гидрата в водном растворе $[\alpha]_D = +52,5^\circ$ при 20° (в свежем растворе $+82,9^\circ$); вращ. спос. безводного вещества $+56^\circ$ (Танре). При нагревании с разбавленными кислотами распадается на декстрозу и галактозу ($C_6H_{12}O_6$). При окислении азотной кислотой дает слизевую кислоту. Восстанавливает Фелингову жидкость. С фенилгидразином образует фенил-лактозацон. С дрожжами бродит, но трудно. *Мелибиоза* получена Шейблером при умеренном гидролизе рафинозы, $C_{18}H_{32}O_{16}$, встречающейся в сзекловице. Белое кристаллическое вещество, которое в 4 раза менее сладко, чем сахароза. Кристаллизованное вещество имело состав $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. Вращ. спос., окончательная, рассчитанная на гидрат $[\alpha]_D = +23,7^\circ$, рассчитанная на безводное вещество $+127^\circ$. Восстанавливает Фелингову жидкость, легко реагирует

¹⁾ Ср. Gautier, Jahresb. f. Ch. 1874, 883. Об изомальтозе см. также дальше в этой главе.

с кислотами и щелочами. При действии сильных кислот распадается на декстрозу и галактозу¹⁾.

Производные сахарозы. Сахароза соединяется в непрочные соединения с основаниями и солями. С основаниями частью входит и в сочетания, образуя продукты замещения водорода металом. С кислотами и спиртами сахароза сочетается в эфиробразные соединения; с альдегидами, кетонами и другими органическими веществами она образует непрочные соединения. Хотя сахароза имеет несколько паев спиртовых водородов, которые могут замещаться металлами, но таких продуктов замещения известно мало, и продукты взаимодействия сахарозы с основаниями большею частью представляют соединения ее с окисями металлов без выделения воды. Такой характер носят сахараы извести. К продуктам замещения водорода металом относятся производные калийное, натровое, свинцовое.

Сахарат калия, $C_{12}H_{21}KO_{11}$ (по анализу Брендеке, нашедшего $12,6\% K_2O$). Сахароза растворяется в водном едком кали, теряя сладкий вкус. Раствор по выпаривании досуха дает вещество, нерастворимое в спирте. Если нейтрализовать щелочь кислотой, то возрождается сахар, растворимый в спирте (Берцелиус). Субейран получал калийный сахарат, прибавляя крепкое водное едкое кали к спиртовому раствору сахарозы. Выделяется полужидкий осадок, твердеющий при растирании со спиртом. По высушивании в разреженном пространстве представляет белое, легко растирающееся вещество вышеприведенного состава, имеющее щелочной, а не сладкий вкус и плавящееся при 100° ; при 110° бурет. При пропускании углекислоты в водный раствор сахарат разлагается совершенно, возрождая сахарозу. Он имеет меньшую вращ. спос., чем сахароза, в нем находящаяся. По Дюбрэнфо, если прибавлять едкое кали к водному раствору сахарозы, то вращ. спос. уменьшается, пока не прибавят 1 пай кали на 1 пай сахарозы. Дальнейшее прибавление кали не вызывает понижения вращ. спос., из чего Дюбрэнфо заключил, что существует только одно калийное производное сахарозы, с замещением 1 пая водорода ее калием. Зостман (Sostmann, 1868) нашел, что при 100° водные щелочи тоже понижают вращ. спос. сахарозы, но достаточно обработать углекислотой, чтобы возвратилась прежняя вращ. спос. Одно и тоже количество щелочи понижает вращ. спос. в различной степени, смотря по концентрации раствора: тем сильнее, чем крепче раствор. *Натровый сахарат*, $NaC_{12}H_{21}O_{11}$, полученный как калийный, представляет, по высушивании при 100° в струе воздуха, очищенного от углекислоты, твердое вещество, неплавающееся при этой температуре. При смешении водных растворов сахарозы и щелочи происходит довольно значительное выделение тепла. В связи с этим Дюбрэнфо и другие принимают, что сахарат натрия существует без разложения и в слабых водных растворах.

Если раствор сахарозы в воде разделить на 3 равные части и прибавить в одну 1 пай барита, в другую 1 пай стронциана и в 3-ю 1 пай извести на 1 пай сахара и по растворении прибавленных оснований нагреть все 3 жидкости до кипения, то во всех получаются осадки сахаратов. Из 1-ой жидкости выделяется осадок

¹⁾ Дальнейшие подробности об изомерах сахарозы см. в Лиртманн оп. с. 1427—1600. Об оптически недеятельном изомере сахарозы, полученном Жоденом, см. выше с. 118.

одно-основного сахара $\text{BaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, из 2-ой — осадок двух-основного сахара $2\text{SrO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, из 3-ей — осадок трех-основного сахара $3\text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ¹⁾. Из этого видно, что для осаждения сахара из раствора барит выгоднее всех, так как по осаждении его сахара в жидкости не останется сахара. При осаждении же 1 пая извести $\frac{2}{3}$ сахара останется в фильтрате (Wurtz, Diction. de ch., 1 Suppl., 1475). — *Баритовый сахарат*, $\text{BaC}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ по Либиху и $\text{BaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ Если смешать раствор 1 ч. барита в 3 ч. кипящей воды с раствором 2 ч. сахарозы в 4 ч. воды, то смесь вскоре застывает в кристаллическую кашу баритового сахара, представляющего чешуйки в роде борной кислоты. Осадок промывают холодной водой, несодержащей углекислоты, и сушат в разреженной атмосфере. После этого вещество не выделяет воды до 200° (Пелиго). Имеет щелочной вкус, но по пропускании углекислоты под водою осаждается углекислый барит, и сладкий вкус восстанавливается. Растворяется в 47,6 ч. воды при 15° и в 43,5 ч. при 100° ; в спиртах этиловом и метиловом не растворяется. В то время, как сахарат барита трудно растворим в воде, декстрозат того же основания легко растворяется. *Стронциановые сахара* были исследованы преимущественно Шейблером (1883). Сахарат $\text{SrO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 5\text{H}_2\text{O}$ получен Шейблером кристаллизацией раствора стронциана в водном растворе сахарозы; легко образует пересыщенные растворы. Выделяется в виде белых шаровидных агрегатов микроскопических игол; легко растворим в воде, разлагается углекислотою. Сахарат $2\text{SrO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ выделяется при кипячении водного раствора сахарозы и стронциана, когда на 1 пай сахарозы находится 2—4 пая стронциана. Чем больше стронциана присутствует на 1 пай сахарозы, тем полнее она осаждается; при 2SrO осело лишь $39,2\%$ всей сахарозы, а при 4SrO $98,4\%$ сахарозы. При 14° 100 куб. с. м. водного раствора, при насыщении, содержат 4,21 гр. одноосновного сахара, $\text{SrO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 5\text{H}_2\text{O}$; при $57,5^\circ$ 17,91 гр.; а при 60° раствор мутится с выделением дву-основного сахара²⁾. Стронциановые сахара применяются для извлечения сахарозы из свекловичной патоки.

Известковые сахара играют известную роль в свеклосахарном производстве, так как получаются при очищении свекловичного сока как промежуточные продукты, и применяются в некоторых способах переработки свекловичной патоки на сахар. Известь образует с сахарозой несколько соединений, частью растворимых, частью нерастворимых в воде. Известь растворяется в водном растворе сахарозы гораздо лучше, чем в воде. Количество извести, переходящей в растворе, зависит от температуры и концентрации сахарного раствора. По Субейрану 100 ч. сахара растворяют 25 ч. извести, по Юру и Озану 50—55 ч. По Дюбрэнфо 100 ч. сахара, растворенные в шестерном количестве воды, растворяют при 0° около 32 ч. CaO , а при кипячении только 4 ч.; эти числа приблизительно соответствуют $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 2\text{CaO}$

¹⁾ Замечательно, что пая Ca , Sr и Ba относятся между собою приблизительно, как 1:2:3, а числа паяв RO , соединяющегося с 1 мол. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ находятся для Ca , Sr и Ba в обратном отношении, как 3:2:1. по Штрмейеру²⁾.

²⁾ Liebig, Handb. d. organischen Chemie, 194, Heidelb. 1843. Stromeyer, Jahresb. f. Ch. 1887, 2258.

³⁾ О растворимости стронцианового сахара Scheibler, Ber. 1883, 1683.

и $4C_{12}H_{22}O_{11} + CaO$ ¹⁾.—Липман (1883) наблюдал, что мелкоистертый порошок негашеной извести, при обыкновенной температуре и непрерывном размешивании, быстро растворяется в 6—12⁰/₀-ных водных растворах сахарозы, с незначительным выделением тепла и не показывая обычных явлений гашения извести. Он принимает, что в этом случае известь соединяется непосредственно с сахарозою. Если же порошок извести содержит кусочки ее или сразу берется много порошка, то кусочки или избыток порошка не растворяются и показывают явления гашения извести со значительным возвышением температуры. В растворе получаются сахара, одно, двух или трех-известковый, смотря по тому, какое количество извести было внесено ²⁾.

Раствор сахаратов извести в воде имеет вкус горький и щелочной. Не слишком слабый раствор при нагревании свертывается как белок; но снова делается прозрачным при охлаждении или при внесении сахара. Углекислота осаждает из растворов этих сахаратов всю известь, возрождая неизмененную сахарозу. В присутствии избытка сахара раствор сахарата извести растворяет магнезию, глинозем и окислы различных тяжелых металлов ³⁾. Раствор сахарата извести растворяет свежесожденные углекислую и фосфорнокислую известь.

Свертывание водного раствора известковых сахаратов при нагревании и растворение осадка при охлаждении было замечено Озаном (Osann, 1821), потом изучалось Пелиго (Peligot, 1851) и другими. Для того, чтобы жидкость свернулась, должно быть известное соотношение между количествами извести и сахара и должна быть известная концентрация. По Дюбрэнфо слабые растворы известковых сахаратов свертываются уже при 80°, а очень крепкие лишь при 100°. Согласно с этим Хорзен-Деон (Horsin-Déon, Wagner's J. 1872, 508) замечает, что если раствор не свертывается и при нагревании до 100°, то иногда удается вызвать свертывание прибавлением воды. Напротив, раствор, способный свертываться при 100°, делается несвертывающимся, если прибавить избыток сахара. Чем больше извести в растворе, тем легче свертывается жидкость. Чем меньше извести, тем крепче должен быть раствор, чтобы свернуться при нагревании. Осадок растворяется при охлаждении, если раствор был достаточно разбавлен; в крепком растворе не растворяется. По Хорзен-Деону все известковые сахараты имеют свойство мутиться в растворе при 100° при достаточной концентрации; но при уд. в. жидкости 10—11° Б. остаются прозрачными, и опять мутятся при более сильном разбавлении. Напр. соединение 28 ч. CaO с 201,5 ч. сахара свертывается нагреванием при уд. в. раствора 1,153, оставляет раствор прозрачным при уд. в. 1,077 и снова свертывается при уд. в. 1,065. Хорзен-Деон принимает, что при свертывании водных растворов сахаратов извести в осадке получается трех-основной сахарат, а в растворе остается свободная сахароза. Должно заметить, что насыщенный водный раствор одной извести, без сахара, при нагревании выделяет часть растворенной извести ⁴⁾.

¹⁾ О растворимости извести в растворе сахарозы см. выше с. 90. См. также Тавилдаров, Хим. Технол. сельско-хоз. продукт. I, 38 (1889), где приведены таблицы Пелиго и Бертело.

²⁾ Lippmann, Wagner's J. 1883, 761.

³⁾ Боденбендер (Bodenbender) определял растворимость этих окислов в 3 различных растворах сахарата. См. Wurtz, Diction. V. 30 (1878).

⁴⁾ См. во II т. Техн. X. с. 386. Хорзен-Деон (Horsin-Déon, Wagner's J. 1872, 508) дает таблицы удельных весов, какие должны иметь растворы для свертывания при 100° при разных количествах сахара на 28 ч. CaO; вообще, чем

При кипячении водных растворов известковых сахаратов сахара, в них находящаяся, не разлагается, несмотря на то, что при кипячении в водном растворе без извести она разложилась бы (Дюбрэнфо); см. также выше с. 100 и 113. По Дюбрэнфо для такого сохранения сахарозы при долгом кипячении нужно не менее 1 пая СаО на 4 пая сахарозы.

При стоянии на воздухе водных растворов сахаратов извести могут выделяться кристаллы гидрата углекислой извести, $\text{CaCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ (см. в II т. Техн. х., с. 372). По Кульману и Дюбрэнфо на воздухе мутятся только слабые растворы сахаратов. Из спиртового раствора, содержащего сахарозу и извести при стоянии на воздухе выделяется безводная известь (Брендеке). При пропускании углекислоты в водный раствор сахарата осаждается вся известь, в виде углекислой соли, по Брендеке, тогда как Дюбрэнфо не мог осадить ее всю. По сообщению Дюбрэнфо, при пропускании углекислоты сперва нет осадка. Если раствор содержит одно-основный сахарат, то жидкость мутится лишь тогда, когда одна треть извести перейдет в углекислую; при дальнейшем пропускании углекислоты жидкость обращается в студенистую массу по насыщению $\frac{2}{3}$ извести углекислотою. Бондоно (Bondonneau, 1875) утверждает, что эта студенистая масса, образующаяся лишь в нечистых растворах сахарата, содержащих напр. NaCl , NaN_3 , декстрин, глицерин, распадается на жидкость и осадок при дальнейшем пропускании углекислоты или при нагревании. Луазо (Loiseau, 1885) пропускал углекислоту при 25° в 10%-ный раствор известкового сахарата; в обильном студенистом осадке находились углекислая известь и сахар. Вейсберг (1898) тоже принимает в этом осадке существование соединения сахара с известью и углекислотою, углеизвестковый сахарат. Зуев (Зап. Киевск. Отд. И. Р. Техн. Общ., 1910) подтвердил, что при пропускании углекислоты при 85° в водный раствор известкового сахарата получается в осадке углеизвестковый сахарат; наибольшее количество его было при щелочности филътрата 0,25—0,3 гр. СаО на 100 куб. с. м. При этой щелочности филътрация жидкости наиболее трудная; она облегчается при дальнейшем пропускании углекислоты.

Одноосновный сахарат, $\text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, получается в виде белого аморфного осадка при вливании спирта в процеженную смесь сахарной воды и известкового молока, при чем известь и сахар берутся в количестве 1 пая на 1 пай. Субейран нашел вышеприведенный состав сахарата. Бенедикт (1873) растворял избыток извести в сахарной воде, прибавлял хлористый магний, отцеживал от магнезии и осаждал спиртом. Осадок промывал 60%-ным спиртом без доступа углекислоты; высушенный при обыкновенной температуре в пустоте, он имел состав $\text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 2\text{H}_2\text{O}$, высушенный при 100° представлял $\text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Состав $\text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 2\text{H}_2\text{O}$ нашел также Липман (1883) у осадка, выделенного спиртом из раствора 1 пая порошка негашенной извести в 6—12%-ном растворе 1 пая сахарозы в воде; если известь вносится в тонком порошке при размешивании, то она не гасится и температура мало поднимается. Этот сахарат представляет белое аморфное вещество, легко растворимое в холодной воде, даже и после сушки при 100° . При кипячении водного раствора разлагается на трехосновной

больше сахара на тоже количество извести, тем слабее должен быть раствор для получения свертка. О влиянии хлористых солей на осаждение трехосновного сахарата при кипячении, Degener, Wagner's J. 1882, 765.

сахарат, выделяющийся в осадок, и свободную сахарозу, остающуюся в растворе (Пелиго).—Двухосновный сахарат, $2 \text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, получил Луазо, прибавляя вычисленное количество мелко истертого гидрата извести к сахарной воде и охлаждая до 0° или осаждая водный раствор 65%-ным спиртом. Липман (1883) готовил его растворением 2 паев негашенной извести в водном растворе 1 пая сахарозы, при охлаждении льдом, и имел этот сахарат в крупных кристаллах. Он растворяется в около 33 ч. холодной воды, лучше растворим в присутствии избытка сахара. Двухосновный сахарат при нагревании раствора выделяет 3-хосновный сахарат.—Трехосновный сахарат, $3 \text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, выделяющийся при нагревании растворов предыдущих сахаратов, мало растворим в холодной воде, растворяется легко в сахарной воде. По Липману (1883), если вносить 1 пай порошка негашенной извести в водный раствор двухосновного сахарата кальция, содержащий 6—12% сахара, и не давать температуре подниматься за 35° , то трехосновный сахарат получается в осадке состава $3 \text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Он растворяется в 200 ч. воды и по испарению в разреженной атмосфере выделяется в зернах. Если вносится порошок чистой и свежeproкаленной извести, то можно осадить весь сахар; трехизвестковый сахарат выделяется при этом в виде зернистого осадка, который хорошо фильтруется и промывается¹⁾. При действии раствора сахара выше $30—35^{\circ}$ трехизвестковый сахарат распадается на одноосновный сахарат и гидрат извести. Липман (1883, 1893) сообщил, что при сохранении 5 лет трех-основного сахарата он совершенно разложился на кальцевые соли кислот угольной, муравьиной, уксусной и щавелевой, при чем весь сахар исчез. Если же исследовать препарат раньше, после 2 лет хранения, то в нем оказывается известковая соль ацетондикарбоновой кислоты; тогда при открывании стлянки замечается запах ацетона. Уже через 2—3 недели по осаждении в трех-основном сахарате содержание сахара значительно уменьшено, а также меньше извести, осаждаемой углекислотой. Сахарат при сохранении разлагается тем скорее, чем больше в нем воды и чем меньше извести. На одном заводе при обработке свекловичной патоки известью однажды наблюдали сильное выделение паров ацетона.—Хорзен-Деон (Horsin-Déon) получил шестиосновный сахарат, $6 \text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, обрабатывая трех-основный сахарат спиртом.—По Андесу (Andés, Ch. Zeit 1895, 927), сахарат извести обладает значительно клейкостью, вследствие чего его употребляют при склеивании.

Свинцевые сахараты бывают растворимые и нерастворимые в воде. Водный раствор сахарозы при кипячении разъедает свинец в несколько часов, а при обыкновенной температуре в несколько дней. Окись свинца при лежании под сахарной водой растворяется; получается желтоватая жидкость со щелочной реакцией, дающая по выпаривании некристаллическое, вязкое вещество, притягивающее влажность из воздуха. Если кипятить водный раствор сахарозы с избытком окиси свинца и горячую жидкость процедить, то фильтрат при стоянии в закупоренном сосуде выделяет белые хлопья нерастворимого сахарата свинца. То же соединение получается при стоянии в закупоренном сосуде избытка окиси свинца с водным раствором сахарозы, при чем последняя переходит в

¹⁾ Липман (Ch. d. Zuckerarten, II, 1336) замечает, что Лепле (Leploy) раньше уже наблюдал полное осаждение сахара из раствора на холоду в виде известкового сахарата посредством CaCl_2 и NH_3 .

осадо́к (Берцелиус, 1839). По Би́нье (Buignet), если в растворе находится только сахароза, то осаждение ее при этом полное; но если присутствовал также обращенный сахар, то не только остается в растворе последний, а и часть сахарозы.—Нерастворимый сахарат свинца, получение которого было выше описано, имеет неодинаковый состав, зависящий от условий получения. По Штрое́йеру (Stromeier, 1887), иногда он представляет $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$, иногда $C_{12}H_{20}PbO_{11}$ PbO . Уксуснокислый свинец не дает осадка с водным раствором сахарозы, но осадок свинцевого сахара получается, если прибавить еще аммиак. Нерастворимый свинцевый сахарат осаждается тоже при смешении водных растворов уксуснокислого свинца и двухосновного сахара извести. Эти осадки, по Штрое́йеру, имеют содержание свинца отличное от вышеннаписанного. Нерастворимый свинцевый сахарат представляет белое вещество, неимеющее вкуса, нерастворимое в холодной и горячей воде и спирте. Залженный в одной точке сгорает во всей массе, как трут, образуя шарики свинца. Растворяется в кислотах, в водном растворе уксуснокислого свинца. Разлагается под водою серовородом или углекислотою. Пеллиго нашел, что если этот сахарат сушился не выше 100° , то по разложению его углекислотою получается неизменная сахароза. Когда же Берцелиус сушил сахарат при $160-169^{\circ}$, то выделялась химически связанная вода и оставшееся вещество имело состав $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$; тем не менее по разложению углекислотою или серовородом под водою не дало сахарозы, а получилось некристаллизующееся вещество, которое Берцелиус считал карамелем.—Растворимый в воде свинцевый сахарат ближе не исследован.

Получены сахараты закиси железа, окиси железа, окиси меди и другие.—При испарении сахарных растворов, содержащих поваренную соль, получены кристаллы $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot NaCl \cdot 2H_2O$ и $2C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3NaCl \cdot 4H_2O$. При испарении раствора сахара с бурюю кристаллизуется соединение $3C_{12}H_{22}O_{11} \cdot Na_2V_4O_7 \cdot 5H_2O$.

О сочетаниях сахарозы с кислотами см. выше (с. 106, 109—117). Гаворт (Haworth, 1915) получил метиловые эфиры сахарозы. Семиметиловый эфир получается нагреванием водного раствора ее с сернокислым метилом и едким натром (см. выше с. 116). Восьметиловый эфир получен из предыдущего действием CH_3I и Ag_2O . Оба представляют густые жидкости, растворимые в метиловом спирте. Сахароза, растворенная в уксусной кислоте, дает непрочные и некристаллические соединения с альдегидами и кетонами (Шиф). Сахароза кристаллизуется в смешанных кристаллах с рафинозой (Толенс).

Аналитические отношения сахарозы. Сахароза узнается по способности образовать кристаллы сладкого вкуса, по растворимости в воде и спирте и нерастворимости в эфире, по величине и знаку вращательной способности, по отсутствию выделения закиси меди при непродолжительном кипячении с Фелинговой жидкостью или с уксуснокислою медью, подкисленную уксусною кислотою. К признакам сахарозы относятся также: отсутствие бурога окрашивания при непродолжительном кипячении с 10% -ным раствором едкого натра, способность к спиртовому брожению с дрожжами, превращение в глюкозы при действии разбавленных кислот или инвертина, образование сахарной кислоты при окислении азотною кислотою. Некоторые из этих свойств у сахарозы общи с декстрозой; некоторые различают их, таковы отношения к Фелинговой жидкости, уксуснокислой меди, едкому натру и инверсия. Пользование Фелинговою жидкостью требует осторожности,

так как и сахара при очень долгом кипячении осаждает немного закиси меди (см. выше с. 114). Инверсия применяется двояко для узнавания сахара. После инверсии сахара получает способность восстанавливать Фелингову жидкость подобно глюкозам и при достаточном количестве этой жидкости, после кипячения, сахар исчезает из раствора совершенно. Можно также воспользоваться наблюдением угла вращения плоскости поляризации до и после инверсии, после которой вращение из правого делается левым и очень изменчивым с температурой. Об инверсии см. выше с. 100. Для сахара указаны еще следующие качественные реакции. С крепкою серною кислотою случаются окрашивания от желтого до черного (см. выше с. 109), с резорцином и соляною кислотою бурый осадок (с. 117). Ту же реакцию с резорцином дают леулоза и рафиноза. С α -нафтолом в присутствии крепкой серной кислоты сахара дает краснофиолетовое окрашивание. Мюллер и Ольмер прибавляют к 2 куб. с. м. раствора сахара 5 капель 20%-ного спиртового раствора чистого α -нафтола и затем 10 куб. с. м. чистой крепкой серной кислоты, в особенности не содержащей азотной. Подобную реакцию с α -нафтолом дает декстроза (см. выше с. 66).

Декстрозу, леулозу и обращенный сахар открывают в присутствии сахара по желтому окрашиванию при нагревании со щелочью в водном растворе или по восстановлению Фелинговой жидкости на холоду или при слабом нагревании.

Для более точного обнаруживания сахара, или когда примешанные вещества не дают возможности отличить от них сахара вышеприведенными свойствами, необходимо ее выделить из смеси. Для этого может служить приготовление сахаратов известкового, стронцианового и баритового, кипячением водного раствора с соответственным основанием и отцеживанием осадка сахара от горячей жидкости; см. выше с. 121 и след. При качественном определении сахара Барфозд считает возможным осаждать ее известью, несмотря на неполноту осаждения. Е. Шульце осаждал сахару стронцианом при кипячении спиртовой вытяжки из растений. Из отцеженных сахаратов, по промывке водою, выделяют сахару углекислою в присутствии воды, с последующим кипячением. От глицерина можно отделить сахару осаждением ее натрового или калийного соединения действием спиртовой щелочи на спиртовой раствор сахара (см. выше с. 121). Из калийного или натрового сахара можно выделить ее точным нейтрализованием щавелевою кислотою и осаждением щавелевокислой щелочи спиртом (Барфозд). Затем можно пользоваться при выделениях сахара нерастворимостью ее в эфире и растворимостью в воде и спирте. От некоторых веществ можно отделять ее уксуснокислым свинцем, средним или основным, которыми сахара не осаждается, если основность уксуснокислого свинца не слишком велика. Маргелан (Margaillan, Ch. Centr. 1910, I, 731) предложил отделять сахару от молочного сахара или декстрозы культивированием в их растворе болгарской бактерии, которая на сахару не действует, а другие два сахара переводит в молочную кислоту.

Количественное определение сахара вообще наз. *сахарометрией* и приборы, служащие для этой цели, *сахарометрами*. Существуют 3 способа количественного определения сахара: по удельному весу водного раствора, по вращению плоскости поляризации раствора и по восстановлению Фелинговой жидкости после инверсии.

По удельному весу определяют содержание сахара в водном растворе, когда в нем ничего нет, кроме сахарозы, или, по крайней мере, количество примесей незначительно. Об уд. в этих растворах см. выше с. 86. Самый удельный вес этих растворов находят или по взвешиваниям в пикнометре, или посредством весов Вестфалля, или посредством ареометра. Для последней цели построены специальные ареометры, называемые *сахарометрами*, Бриксом (Brix) и Балингом (Balling). В них на шкале показывается не удельный вес, а процентное содержание сахарозы в растворе. По Штаммеру, Брикс лишь исправил таблицу удельных весов Балинга, и градусы Брикса так мало отличаются от градусов Балинга, что в практике их можно считать одинаковыми. Градусы Балинга и Брикса показывают содержание сахара в растворе лишь при отсутствии в нем других веществ.

Определение сахарозы в водном растворе по углу вращения плоскости поляризации основано на том, что этот угол (при данной длине слоя жидкости, проходимой лучем света) почти пропорционален концентрации раствора, т.е. числу граммов сахара в 100 куб. с. м. жидкости. Поэтому, если нет в растворе других оптически действующих (вращающих плоскость поляризации) веществ, можно, наблюдая угол вращения раствором в поляризационном приборе, узнать, сколько грамм сахара растворено в 100 куб. с. м. жидкости. Этот способ количественного определения был указан Био (Biot), разработан для практики Клерже (Clerge) и потом усовершенствован другими. Если вращ. спос. сахарозы $[\alpha]$, наблюдаемый в приборе угол вращения раствором α , длина слоя раствора l дециметров, содержание сахара в 100 куб. с. с. граммов, то

$$[\alpha] = \frac{100 \alpha}{l c}$$

По этой формуле из наблюдаемого α можно вычислить неизвестное c , т.е. количество сахара в растворе. Для определения угла вращения α трубку с раствором сахара, закрытую на концах стеклами, помещают в поляризационный прибор, чрез который пропускают луч света. Поворачивание плоскости поляризации обнаруживается в окуляре прибора каким-нибудь оптическим явлением: затемнением одной половины поля зрения, нарушением одинаковой окраски 2 половин поля зрения, появлением черных полос (в поляристрометре Вильда). Измерение совершается движением подвижной части прибора, производимым до тех пор, пока не исчезнет в окуляре оптическое явление, вызванное вращением плоскости поляризации. Это движение отсчитывается, или на линейной шкале, или на круге, разделенном на градусы. Поляристрометр Вильда имеет разделенный круг, на котором отсчитываются углы; но этот прибор, встречающийся в химических лабораториях, в свеклосахарном производстве мало употребляется. На заводах более распространены приборы с линейной шкалой, на которой обозначены прямо проценты сахара, соответствующие наблюдаемым углам вращения. Такие приборы называются *сахарометрами*. К приборам с круговой шкалой, показывающею градусы углов вращения, принадлежат приборы Митчерлиха, Вильда, Желе (Jellet), Корню (Cornu), Лорана (Laurent). В 3 последних явлении вращения обнаруживается затемнением одной половины поля зрения в окуляре, и они называются *полутеневыми приборами* (Halbschattenapparate, polarimètres à pénombre). Линейную шкалу имеют приборы Солейля-Дюбоска, Вентцке-

Шейблера, Шмидта-Генша (Schmid, Hänsch); последний из них полутеневого. Прибор Шмидта и Генша считается одним из лучших и очень распространен на заводах в Германии; он позволяет делать наблюдения над растворами сахара немного окрашенными; источником света для него может служить обыкновенная светящая лампа, и не требуется монохроматический свет, получаемый испарением хлористого натрия в пламени Бунзеновой горелки. Существуют некоторые видоизменения прибора Шмидта и Генша. На германских заводах распространен также прибор Вентцке-Шейблера, во Франции приборы Желе, Корню и Лорана.—Линейная шкала в поляризационных приборах получается таким образом, что на пути поляризованного луча, прошедшего через сахарный раствор и им повернутого на некоторый угол, помещаются двое клиньев, вырезанных из кристалла кварца, напр. левого, т.-е. вращающего плоскость поляризации в левую сторону. Сдвигая или раздвигая клинья один с другим, изменяют толщину этой составной пластинки и тем изменяют угол, на который она поворачивает влево плоскость поляризации проходящего луча. Для того, чтобы при нулевом положении клиньев луч, прошедший через них, не вращал плоскость поляризации, ставится за клиньями на пути луча пластинка кварца с противоположным вращением, следовательно, в нашем примере правого¹⁾. Эта пластинка такой толщины, как у обоих клиньев, вместе сложенных в нулевом положении. Поэтому при положении клиньев, когда нониус показывает 0 шкалы, вращение, произведенное клиньями, будет уничтожено вращением, произведенным этою пластинкою в противоположную сторону. Если до входа в составную пластинку плоскость поляризации луча была повернута вправо (прохождением через раствор сахара), то, увеличивая толщину составной пластинки сдвиганием клиньев до известной величины, можно совершенно уничтожить вращение, произведенное сахарным раствором. Один из клиньев левого кварца неподвижен и имеет указательную черту или нониус, а на другом клине, подвижном, имеется шкала с делениями. Шкала градуируется эмпирически по раствору чистой сахарозы определенной концентрации. Вентцке ставит число 100 на том делении, на которое приходится поставить подвижный кварцевый клин (до совпадения деления 100 с указателем неподвижного клина), чтобы уничтожить поворачивание плоскости поляризации, произведенное, при толщине слоя раствора 2 дециметра, раствором 26,048 гр. сахарозы в 100 куб. с. м. при 17,5° Ц.; такой раствор имеет уд. в. 1,100. С некоторого времени для немецких поляризационных приборов (употребляемых также в России) введена другая градуировка: деление 100 ставится на черте шкалы, на которую нужно поставить клинья, чтобы уничтожить вращение, произведенное раствором, содержащим 26 гр. чистой сахарозы в 100 куб. с. м. раствора, измеренных при 20°. Черта шкалы, совпадающая с указателем неподвижного клина, когда проходящий по прибору поляризованный луч не подвергался вращению, обозначается О-м, и промежуток между этою точкою и вышеуказанною делится на 100 равных частей. Поэтому, если при произведении анализа нечистого сахара будут точно отвешивать 26 гр. его и растворять при 20° в колбе в 100 куб. с. м., то деления шкалы будут непосредственно по-

¹⁾ В природе встречаются кристаллы кварца с левым и правым вращением плоскости поляризации.

казывать проценты чистой сахарозы во взятом нечистом сахаре. Во Франции нормальным весом считается 16,3 гр. сахарозы в 100 куб. с. м. раствора при длине трубки с раствором 2 дециметра (Maquenne, Les Sucres, 691) ¹⁾.

Вращательная способность сахарозы в водном растворе немного изменяется с концентрацией, а потому вышеприведенная градуировка клнневых Солейи не вполне точна. Однако в практике часто эту степенью точности довольствуются. Если же требуется большая точность, то в наблюдаемое процентное содержание вводится небольшая поправка, находимая по таблице Шмитца (Schmitz), приводимой в руководствах по техническому анализу.—Если при растворении анализируемого сахара в воде получается жидкость мутная или окрашенная, то раньше доливания колбы до 100 куб. с. м. прибавляют немного водного раствора основного уксуснокислого свинца (свинцевого уксуса): образуется осадок, по отстаивании которого жидкость светлеет. Употребляются и другие осветляющие вещества, если уксуснокислого свинца оказывается недостаточно ²⁾.

Количественное определение сахарозы посредством измерения угла вращения соединяют также с инверсией ее. Этот способ, предложенный Клерже (Clerget), позволяет пользоваться поляризацией даже в тех случаях, когда сахароза находится в растворе вместе с другими оптически действующими сахарами, напр. с декстрозой или обращенным сахаром. Для этого измеряют вращение одинаковых объемов одного и того же раствора, одного непосредственно, а другого после инверсии. Алгебраическая разность углов вращения плоскости поляризации обоих растворов пропорциональна количеству сахарозы, бывшей первоначально в жидкости. Если S алгебраическая разность вращений, производимых обоими растворами, p содержание сахарозы в 100 куб. с. м. раствора и t температура между 10 и 35° ³⁾, то, по формуле Клерже,

$$p = \frac{100 S}{144 - 0,5t}$$

Ландольт заменил в ней число 144 числом 142,4, потому что сахароза, при вращении на +100°, дает после инверсии продукт, вращающий не на —44°, а на —42,4°. После Герцфельд (Herzfeld) предложил, вместо 144, как более точное, число 142,66. Если наблюдение делается при 20°, то знаменатель в формуле Клерже тогда = 132,66; ту же величину нашел Бауман ⁴⁾. Инверсию Клерже производил, таким образом, что к 100 куб. с. м. сахарного раствора прибавлял 10 куб. с. м. дымящей соляной кислоты и нагревал 10 минут при 68°. Николь прибавлял 10 капель соляной кислоты уд. в. 1,11 к 200 куб. с. м.

¹⁾ Подробное описание поляризационных приборов для определения содержания сахара и работы с ними имеется в Landolt, *Optisches Drehungsvermögen*, Braunschw. 1882; Post, *Chem.-technische Analyse*, II, Braunschw. 1890; Тавилдаров и Вахтель, *Руководство к техническому анализу*, Спб. 1887; Канонников, *Руководство к химич. исслед. питательных вещ.*, Спб. 1891; и в других руководствах по техническому анализу. Полутеновой прибор Лорана описан в Wagners J. 1882, 780.

²⁾ Об осветлении растворов сахара уксуснокислым свинцем Claassen, *Wagner's J.* 1890, 905.

³⁾ Температура вводится потому, что с температурой изменяется вращ. способн. обращенного сахара.

⁴⁾ Об этой константе см. Stanek, *Ch. Centralbl* 1914, I, 1704.

раствора и нагревал $1\frac{1}{2}$ часа при 100° ; ср. также выше с. 107¹⁾). Определение сахарозы по формуле Клерже дает неверный результат, если сахар содержит примесь рафинозы.

По произведении инверсии можно также определить количество сахарозы весовым или титрованным способом при помощи Фелинговой жидкости подобно тому, как делается определение декстрозы (см. выше с. 66). Так как восстановительная способность обращенного сахара не одинакова с восстан. спос. декстрозы, то титр Фелинговой жидкости должен быть установлен по навеске обращенного сахара, полученного из чистой сахарозы. После инверсии кислотою жидкость должно точно нейтрализовать едким натром и разбавить водою до получения, приблизительно, 1%-ного раствора. О произведении самой инверсии см. выше. По Соклету 0,5 гр. обращенного сахара в 1%-ном растворе восстанавливают 101,2 куб. с. м. неразбавленной Фелинговой жидкости и 97 куб. с. м. ее по разбавлении 4 об. воды²⁾). Восстановление Фелинговой жидкости до и после инверсии позволяет определять количества сахарозы и обращенного сахара (или декстрозы), когда они находятся вместе. О неточности, могущей происходить от восстановления Фелинговой жидкости сахарозой при очень долгом кипячении, см. выше (с. 114)³⁾.

Для определения сахарозы в присутствии глюкоз, если последних не более 2%, Иоллес (Jolles, 1911) предложил такой способ. Их кипятят с 0,1-норм. раствором щелочи в воде $\frac{3}{4}$ часа. Тогда вращательная способность декстрозы, левулозы, обращенного сахара, мальтозы и лактозы делается 0, а вращ. способн. сахарозы не изменяется, и, следовательно, количество последней может быть измерено поляризацией.—Определение глюкоз посредством Фелинговой жидкости особенно затруднительно, когда малое количество глюкозы находится с большим количеством сахарозы, напр. 0,03—0,05 гр. на 100 гр. сахарозы. Пелле (Pellet, 1914), основываясь на том, что сахароза не разлагает Фелингову жидкость при $60-65^{\circ}$ в течение 10 мин., тогда как обращенный сахар вполне реагирует, поступает так. В стакане нагревают при $60-62^{\circ}$ 20 куб. с. м. Фелинговой жидкости, 20 куб. с. м. 25%-ного раствора сахара и 10 куб. с. м. воды, затем прибавляют 50 куб. с. м. холодной воды и тотчас процеживают; осадок промывают, фильтр сжигают и взвешивают окись меди. Делают параллельный опыт с чистою сахарозой и полученную при этом CuO вычитают из выше найденной. По количеству окиси меди рассчитывают количество обращенного сахара⁴⁾.

Обращенный или превращенный сахар есть смесь приблизительно равных количеств декстрозы и левулозы. Обращенный сахар был полу-

¹⁾ Измененную формулу Клерже для нахождения количества сахарозы по вращениям до и после инверсии дал, на основании собственных определений Tuschmidt, Jahresb. f. Ch. 1870, 185. Browne, Ch. Abstr. 11, 2619 (1917), указывает на некоторые неточности в способе Клерже и предлагает видоизменение его.

²⁾ В руководствах по техническому анализу даются таблицы, в которых по весу найденной меди, выделенной из Фелинговой жидкости, находят соответственное количество обращенного сахара или сахарозы. Такие таблицы Аллина (Allihn) приведены в цитир. выше соч. Каонникова.

³⁾ См. также Strohmeyer, Ch. Centralbl. 1913, II, 905.

⁴⁾ Jolles, Wagner's J. 1811, II, 299; Pellet, Ch. Centralbl. 1914, I, 295; Saillard, Ch. Abstracts 10, 979, 980 (1916) О количественном определении рафинозы в сахаре Creydt, Ber. 1885, 315.

чен действнем разбавленных кислот на сахарозу Дюбрэнфо в 1846 г. Он показал затем, что этот труднокристаллизующийся сахар состоит из смеси равных количеств декстрозы и левулозы. Дюбрэнфо назвал это вещество *sucre interverti*, что переведено на немецкий язык словом *Invertzucker*¹⁾. Это название было дано по той причине, что при действии разбавленных кислот на сахарозу вращение плоскости поляризации в правую сторону заменяется вращением влево. В русских сочинениях переводили обыкновенно *sucre interverti* названием «превращенный сахар». Тавилдаров (1889) заменил это название более удачным «обращенный сахар».

Обращенный сахар очень распространен в растительном царстве. Он встречается часто вместе с сахарозой; иногда в нем преобладает декстроза, иногда левулоза. Обращенный сахар находится в сладких плодах, цветах (откуда попадает в мед), в листьях и других органах; находится в меду и в маннах, производимых насекомыми на растениях²⁾. Обращенный сахар образуется из сахарозы при действии разбавленных кислот, при нагревании с водою, при действии на водный раствор сахарозы ферментов или ультрафиолетовых лучей. См. объ этих превращениях сахарозы выше на с. 99, 102, 117. Обращенный сахар получен также синтезом, смешиванием в водном растворе равных количеств декстрозы и левулозы и выпариванием раствора. Сюливан (O'Sullivan, 1882) сообщил о получении обращенного сахара нагреванием равных количеств левулана и декстрана, вероятно, в присутствии воды.

Для получения возможно чистого обращенного сахара должно исходить из чистой сахарозы и инверсировать ее возможно меньшим количеством сильной кислоты и действовать непродолжительное время. Липман (см. выше, с. 112) советует инверсировать сахарозу водою, насыщенною углекислотою. Фолениус (1886) предложил техническое добывание обращенного сахара действием скатой углекислоты в запертом сосуде на водный раствор сахарозы. Шмидт в том же году сообщил, что этот способ применяется на одном заводе в Германии; полученный раствор выпаривали и имели обращенный сахар в виде сладкого сиропа. Воль и Кольреп (1891) тоже взяли патент на заводское приготовление обращенного сахара действием минеральным кислот на сахарозу³⁾. Обращенный сахар употребляется для подслащивания виноградного сусла при делании вина, употребляется для мармелада и других сладких товаров. Мартэн (Martin) производил при помощи обращенного сахара серебрение стекла. Момене (Maumené), обратив внимание на то, что обращенный сахар слаще сахарозы, еще в 1878 г. советовал добывать его заводским путем, как питательное вещество⁴⁾.

Большинство химиков принимает, вместе с Дюбрэнфо, что обращенный сахар есть смесь декстрозы и левулозы. Но высказывались и другие мнения. Момене (1869, 1870), нашел в обращенном сахаре оптически недеятельное вещество, имеющее состав глюкозы. В одном образце обращенного сахара, по Момене (1876), оказалось 11% орга-

1) *Intervertir* значит „переворачивать“, „нарушать порядок“.

2) Подробные указания о нахождении обращенного сахара в Lippmann, Ch. d. Zuckerarten, 899 (1904).

3) Follenius, Wagner's J. 1886, 613; Schmitt'ib. Wohl u. Kolrepp, ib. 1891, 930.

4) Техническое добывание обращенного сахара описано в Bersch, Die Fabrikation von Stärkezucker, etc. 292, Wien, 1901, Hartleben's Verlag. При употреблении обращенный сахар иногда предпочитают сахарозе, потому что он скорее растворяется и не имеет твердости ея.

нических веществ, недействующих на поляризованный свет и не восстанавливающих Фелингову жидкость. Момене отрицал также равенство количеств декстрозы и левулозы в обращенном сахаре. Последнее объясняется частью неточностию способа выделения декстрозы (кристаллизация с NaCl), частью могло происходить от изомерного превращения одной глюкозы в другую. Что касается оптически недействительной глюкозы, то ее находили иногда и другие. Но она могла быть продуктом вторичного действия, напр. это мог быть ангидрид левулозы, образовавшийся от слишком сильного или продолжительного действия инверсирующей кислоты. Хорзен-Деон (Horsin Déon, 1878) нашел, что если инверсия сахарозы соляною кислотою производится в спиртовом растворе, то вращательная способность обращенного сахара тем меньше, чем крепче спирт. Если же берется абсолютный спирт, то продукт вовсе не действует на поляризованный свет. При выпаривании раствора в сухом воздухе остаток выпаривания тоже оптически недействителен; при выпаривании же с доступом воздуха получаются оптически деятельные декстроза и левулоза. Если обыкновенный обращенный сахар, вращающий влево, растворить в крепком спирте и осадить эфиром, то осадок оптически недействителен. Эти наблюдения делают вероятным, что потеря вращ. способн. у обращенного сахара связана с переходом части левулозы в оптически недействительный ангидрид.—Что обращенный сахар есть смесь декстрозы и левулозы, доказывается величиною его вращательной способности, которая арифметически средняя между вращ. способностями этих 2 глюкоз, доказывается остальными свойствами обращенного сахара, возможностью выделять декстрозу простою кристаллизацией, а левулозу—осаждением известью, и наконец синтезом обращенного сахара простым смешиванием 2 глюкоз в растворе.—Молекулярный вес обращенного сахара, определенный Броуном и Морисом (Brown, Morris 1888) по точке замерзания водного раствора, оказался отвечающим формуле $C_6H_{12}O_6$, как и следует смеси 2 глюкоз.

Обращенный сахар в чистом виде представляет безцветный сироп. Митчерлих, выпаривая на водяной бане раствор его до прекращения выделения водяных паров, получил твердое, сухое вещество состава $C_6H_{12}O_6$, притягивающее влажность. Сироп сохраняется в темноте без изменения, но на свету постепенно кристаллизуется, выделяя кристаллы декстрозы, к которым может примешиваться и кристаллизованная левулоза; большая же часть левулозы, или даже вся, остается в жидком маточном растворе. Физические и химические свойства обращенного сахара, вообще, те же, как декстрозы и левулозы. Он хорошо растворим в воде¹⁾ и в водном спирте, трудно растворим на холоду в абсолютном спирте и нерастворим в эфире, вращает при обыкновенной температуре плоскость поляризации влево, восстанавливает Фелингову жидкость, разлагается щелочами при 100° и бродит с дрожжами. Обращенный сахар слаще сахарозы (Момене, Бушарда).

Вращательная способность обращенного сахара очень непостоянна; она сильно изменяется с температурой, меняя даже знак, зависит от концентрации, а по Юнгфлейшу (1889) и от способа приготовления, потому что левулоза может изменяться от действия кислот. Как упоминалось выше, обращенный сахар, при известных способах получения, может оказаться оптически недействующим. Вследствие приведен-

¹⁾ Таблицу удельных весов водных растворов обращенного сахара по определениям Шауселя, Герцфельда и Буркгардта, см. в Lippmann, op. c. 916 (1904).

ных причин, а также от того, что не всегда считались с явлением мутаротации (изменения вращ. спос. по растворении), давали довольно различные величины для вращ. способн. обращенного сахара. Саксе, принимая для левулозы вращ. спос.— 106° , вычисляет для обращенного сахара при 14° вращ. способн.: $53,1^\circ \cdot 0,5 - 106^\circ \cdot 0,5 = -26,45^\circ$ ¹⁾. Зависимость вращательной способности обращенного сахара от температуры, при концентрации 17% , Тухшмидт (Tuchschmidt, 1870) выражает формулой: $[\alpha]_D = -27,9^\circ + 0,32t$. По этой формуле вращ. спос. при 0° — $27,9^\circ$, а при 14° — $23,42^\circ$. Лаборд (Laborde, Ch. Centr. 1914, I, 497) дал формулу $[\alpha]_D = -20,3^\circ + 0,32t$, для температуры 20° ; по ней при 0° вращ. спос.— $26,7^\circ$. Зависимость от концентрации при 20° , по Осту (Ost, 1891), выражается так: $[\alpha]_D = -(19,82 + 0,04p)$, где p — граммы сахара в 100 гр. раствора²⁾. Из формулы Тухшмидта видно, что с повышением температуры (t) вращ. спос. обращенного сахара понижается; это есть следствие нахождения в нем левулозы, у которой вращ. спос. тоже понижается при повышении температуры. Из той же формулы видно, что около $87,2^\circ$ вращ. способн. обращается в 0, а при более высоких температурах вращение будет правое. В опытах Ландольта (1880) точка нулевого вращения у обращенного сахара лежала между 30 и 40° . Раньше Дюбрэнфо нашел, что нулевая точка лежит при 86° , а при 100° обращенный сахар вращает вправо; он приписал это явление именно левулозе.

При действии гашеной извести при обыкновенной температуре на водный раствор обращенного сахара получается сахарин, $C_6H_{10}O_5$ (Килиани, 1882). Амальгама натрия, действуя на крепкий водный раствор обращенного сахара при обыкновенной температуре, образует маннит (Линеман, 1862).—При 115 — 120° водные растворы обращенного сахара разъедают железные листы с выделением водорода (Клейн и Берг).—Нолес (Jolles 1911) нашел, что при окислении обращенного сахара перекисью водорода в щелочном растворе левое вращение переходит через 0 в правое, потому что левулоза легче окисляется, чем декстроза.—Соклет (1880), изучив отношение обращенного сахара к жидкости Фелинга, сообщил, что 0,5 гр. сахара в 1% -ном растворе восстанавливают 101,2 куб. с. м. Фелинговой жидкости неразбавленной и 97 куб. с. м., если разбавлена 4 об. воды.—Основной уксуснокислый свинец, вопреки некоторым показаниям, не дает осадка в водном растворе обращенного сахара (Пелле, 1916). С дрожжами обращенный сахар легко бродит, образуя спирт и углекислоту. При этом, смотря по природе дрожжей, иногда сбраживает сперва декстроза, иногда левулоза.

Обращенный сахар (также декстроза) может быть обнаружен в сахарозе метиленовую синью. Сахароза с содой не обесцвечивает метиленовую синь даже при кипячении водного раствора, тогда как незначительные количества обращенного сахара обесцвечивают (Иль, 1888).—Количественное определение обращенного сахара производится так же, как декстрозы, посредством Фелинговой жидкости; ср. выше отношение обращенного сахара к этому реактиву³⁾.

¹⁾ В действительности эта величина меньше, потому что у левулозы при 14° вращ. способн. меньше 106° .

²⁾ Другую формулу дает Gubbe, Ber. 1885, 2207.

³⁾ О колич. определении обращенного сахара см. в следующей главе при описании анализа сахарного песка.

Мальтоза, $C_{12}H_{22}O_{11}$, представляет сочетание 2 молекул декстрозы с выделением 1 мол. воды, образующееся при действии диастаза на крахмал. Первоначально ее принимали за декстрозу; впервые отличил ее, как особое вещество, Дюбрэнфо (Dubrunfaut) в 1847 г. Потом в существовании мальтозы сомневались, считая ее смесью декстрозы и декстрина, пока Сюливан (O'Sullivan) в 1872 г. не подтвердил ее индивидуальность. Мальтоза представляет кристаллическое вещество, вращательная способность которого в водном растворе почти втрое больше, чем у декстрозы (Дюбрэнфо), а способность восстанавливать Фелингову жидкость лишь около $\frac{2}{3}$ восстановительной способности декстрозы (Сюливан). Мальтоза при нагревании с разбавленными кислотами дает только декстрозу, с дрожжами образует столько же спирта, как этот сахар (Дюбрэнфо). Мальтоза образуется из крахмала не только при действии диастаза, но и при действии слюны; ферменты вызывают ее образование тоже из гликогена.

Мальтозу находили в растениях, в особенности при прорастании семян. Она встречается в листьях (Браун и Морис), между прочим, в листьях свекловицы (Линде); Саблон (Sablon) нашел ее в молодых почках и побегах. Гюнтер (Günther, 1889) нашел в пшеничной муке 0,053% и в ржаной 0,21% мальтозы в среднем. В солоде, представляющем проросшие зерна ячменя, находили очень различные количества мальтозы, напр. 1—2% по Сюливану в зеленом солоде, 20—50% всех растворимых в воде углеводов в сушеном солоде по разным химикам (Липман). Иногда мальтоза встречается в пиве и в продажном крахмальном сахаре. Мальтоза готовится технически на продажу. Лепин и Булю (Lépine, Boulud, 1901) нашли мальтозу в печени собаки, а Котман (Kottman, 1901) в моче диабетического больного.

Первоначально были известны способы образования мальтозы только при помощи ферментов; потом заметили получение ее и при действии минеральных реагентов. Дюбрэнфо уже высказал, что при гидролизе крахмала серною кислотой образованию декстрозы предшествует образование мальтозы. Это показание одними химиками оспаривалось, другими подтверждалось; сообщали, что удавалось находить в числе продуктов некоторое количество мальтозы. Гримо и Лефевр (1886), действуя осторожно соляною кислотой на декстрозу, получили декстрины и вещество, похожее на мальтозу (см. выше с. 37). Ост (1895) подтвердил последнее показание Гримо и Лефевра. Фридрихс (Friedrichs, Ch. Centr. 1914, I, 763) определил даже количество образовавшейся мальтозы: по насыщении хлороводородом 25%-го водного раствора декстрозы и стояния сутки при 10° в полученной смеси органических веществ было 8% мальтозы, 17,6% изомальтозы и около 67,7% неизменной декстрозы.

Ферменты могут образовать мальтозу, как путем анализа, из более сложных соединений, так и посредством синтеза из более простых.—Посредством разложения более сложных соединений действием ферментов с водою, мальтоза получена из крахмала (Дюбрэнфо), ахроодекстрина (Мускулюс и Грубер, 1877), гликогена (Меринг и Мускулюс 1877, Кюльц 1880). Ферменты, переводящие крахмал в мальтозу, были: диастаз, появляющийся при прорастании хлебных зерен, пталин слюны, сок поджелудочной железы (Меринг и Мускулюс, 1877). Те же 3 фермента образуют мальтозу из гликогена. Вместе с мальтозой при действии ферментов образуется из крахмала и гликогена декстрин. Бель (Bell, 1883) заметил образование мальтозы при печении хлеба.

Пропорция между мальтозой и декстрином при действии диастаза на крахмал в опытах Сюливана (1876) получалась различная, в связи с температурой и продолжительностью обработки: при 10—20° на 67 ч. мальтозы получается 32 ч. декстрина, но при более долгом действии и большем количестве диастаза—82 ч. мальтозы и 18 ч. декстрина; при 64—68° 34,54 мальт. и 65,46 декс., при 68—70° 17,4 мальт. и 82,6 декстр. Таким образом, чем выше температура, тем меньше получается мальтозы и больше декстрина. По сведениям, приведенным у Липмана, осахаривание крахмала диастазом никогда не идет дальше образования 80% мальтозы, и уже при 66—68° наступает значительное замедление, а иногда и полная остановка.—Спонтанное образование мальтозы из декстрозы действием ферментов наблюдали: Пэви (Pavy, 1884) при действии слизистой оболочки желудка или кишек кролика при 40°, Гилль (Hill, 1898) при действии энзима из дрожжей, называемого мальтазом. Реакция здесь не идет до конца, напр. в 40%-ном растворе декстрозы образовалось по Гиллю лишь 16% мальтозы. Армстронг (1905) нашел, что в растворе 50 гр. декстрозы в 75 куб. с. м. воды при действии 1 гр. эмульгина 2 месяца при 25° образовалась мальтоза.

Добывание мальтозы для лабораторных целей Герцфельд¹⁾ производил так. Обращали 1 к. крахмала в клейстер, разбавляли водою до 10 л. и прибавляли процеженный настой солода, приготовленный из 200 гр. сушеного и дробленого солода и 1 л. воды при 30—40°. Осахаривание производили не менее часа при 57—60°, процеживали и выпаривали до оставления 2—3 л. Полученный жидкий сироп осаждали таким количеством спирта, чтобы содержание последнего было 50—60%; после сильного взбалтывания оставляли стоять на ночь. Тогда осаждалась большая часть декстринов в виде сиропа; сливали с него спиртовую жидкость и отгоняли из последней спирт. Остаток перегонки сгущали на водяной бане до сиропа, вытягивающегося в нить. Его извлекали повторенно 80%-ным спиртом при кипячении каждый раз употребляя по 2 л. спирта. Экстракты сливали с сиропа декстринов и оставляли стоять сутки; при этом выделялся еще декстрин с некоторым количеством мальтозы. Жидкость сливали с осадка и отгоняли спирт; в сгущенном до сиропа остатке перегонки кристаллизовалась через несколько дней мальтоза. Кристаллизация идет скорее, если разлить жидкость по плоским сосудам, напр., по мелким столовым тарелкам; в них, при частом размешивании, жидкость твердела в кристаллическую массу в 8 дней. Полученную массу растирали с метиловым спиртом до жидкого теста, отжимали, повторяли обработку метиловым спиртом и перекристаллизовывали из этилового. Для этого 100 гр. отжатой мальтозы растворяли в 30 куб. с. м. воды при нагревании, прибавляли к горячей жидкости 260 куб. с. м. 90%-ного спирта, процеживали, вносили в фильтрат немного кристаллов мальтозы и сильно взбалтывали. Через несколько часов жидкость застывала в густую кристаллическую кашу. Ее переносили на фильтр, промывали абсолютным спиртом и отжимали. Из маточного раствора можно выделить еще мальтозу, прибавляя 1 л. абсолютного спирта и 250 куб. с. м. эфира; выделившуюся при этом мальтозу очищали, как выше. Для

¹⁾ Herzfeld, Liebig's Annalen d. Ch. 220, 209 (1833). Его способ представляет лишь видоизменение способа Сокслета (Soxhlet), описанного в Journ. f. pract. Ch. [2], 21 (1880).

дальнейшего очищения мальтозу, кристаллизованную из спирта, промывали еще 2 раза метиловым спиртом и 1 раз кристаллизовали из этилового. Эти 2 обработки повторяли, пока не получали препарата, растворимого бесцветно в воде. Таким образом, было получено 1250 гр. чистой мальтозы из 8 к. крахмала.—По способу Дюбрэнфо, сообщенному Кюизинье и применявшемуся технически, можно превратить в мальтозу до 96% крахмала. Делают клейстер из 100 гр. крахмала и л. воды, охлаждают до 75° и прибавляют 10 куб. с. м. настоя солода, приготовленного из 100 гр. зеленого солода двукратным наливанием 200 куб. с. м. воды; поддерживают температуру 70—75°, после чего охлаждают до 50°, прибавляют 80 куб. с. м. того же солодового настоя и держат при 48—50° 10 часов. Полученную жидкость выпаривают до сиропа; он застывает, в особенности, по внесении кристаллика мальтозы, через сутки в кристаллы, которые можно перекристаллизовать из спирта.

Техническое добывание мальтозы тоже производится осахариванием крахмала посредством солода, при чем советуют избегать жесткой воды. Кюизинье (Cuisinier) рекомендует брать перегнанную воду; другие прибавляют немного соляной кислоты (7—29 гр. простой соляной кислоты на 1 гектолитр жидкости для обращения щелочно-земельных двууглекислых солей в хлориды¹⁾.—Мальтоза употребляется, как питательное вещество (вместо меда), а также при лечении некоторых болезней, идет на приготовление пива и спирта, служит для подслащивания вина²⁾.

Молекула мальтозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ установлена криоскопическим исследованием растворов (Броун и Морис, Эйкман). Кристаллизуется мальтоза из водных растворов с 1 паем воды: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Этот состав имеет вещество по высушиванию до постоянного веса в эксикаторе (Сокслет). Кристаллизационная вода начинает уходить при 45°, но полное удаление достигается лишь при 95—100° в сухом и разреженном пространстве, при чем получается аморфное, желтоватое вещество с окончательною вращ. спос. +137,7°. Такое же вещество получается при нагревании гидрата мальтозы при 130—135° или при кипячении его со спиртом. Безводная мальтоза очень гигроскопична, на воздухе притягивает влагу и превращается в первоначальный гидрат (Лобриде-Брюэн). Уд. в. гидрата мальтозы 1,5, по Осту. Безводная мальтоза, по Броуну и Герону, имеет несколько высший удельный вес, чем изомерная с нею сахароза. Вкус мальтозы слабо-сладкий.

Мальтоза легко растворима в воде и водном спирте, в последнем несколько труднее, чем декстроза; растворима в метиловом спирте. Горячий 95%-ный спирт растворяет лишь 5% мальтозы. Уд. в. водных растворов определил Саломон³⁾.—Вращ. способн. определялась многими. Раньше находили ее слишком большую (напр. 149,8° Дюбрэнфо, 150° Мускулюс), повидимому, от примеси декстрина. В более поздних определениях дали для безводной мальтозы $[\alpha]_D$ от +136,7 до +136,9° Пар-

1) Дальнейшие подробности о заводском добывании: Cuisinier, Jahresb. f. Ch. 1884 г., 1803; аноним, ib. 1836 г. 2140; Bersch. Die Fabrikation d. Stärkezucker, Dextrin, Maltosepräparaten, etc., 266—282, Leipz. 1901, Hartleben's Verl. (производство мальтозы и мальтозного сиропа).

2) Мальтоза в смеси с декстрином и некоторыми другими веществами, как продукт действия солода на крахмал, много употреблялась во 2-ой половине прошлого столетия под названием Malzextract (солодового экстракта) для питания больных и слабых.

3) Salomon, Journ. f. pract. Ch. [2], 28, 107 (1883).

куси Толене (1890), $+137^\circ$ при 20° Ост (1895), от $+137$ до $+138,3^\circ$ Герцфельд (1895). В свежеприготовленном растворе вращ. способн. меньше (по Толенсу $+118,7$ до $+119,4^\circ$), чем через сутки. Мейсль (Meissl, 1882) нашел, что она немного уменьшается при увеличении концентрации и возвышении температуры; он выражает ее формулой: $[\alpha]_D = 140,375 - 0,01837 P - 0,095 T$, где P число весовых процентов мальтозы, от 5 до 35% , а T температура, от 15 до 35° . По Осту, в пределах содержания $2-20\%$ вращ. спос. не зависит от концентрации и, лишь начиная с 20% , убывает с возрастанием концентрации.—При диализе мальтоза проходит медленнее декстрозы; по опытам Мускулоса и Мейера (1881), из 5 гр. прошли в 24 часа 2,49 гр. мальтозы (декстрозы 3,89 гр., сахарозы 3,19 гр.).

Принимают существование 2 изомерных мальтоз, которые Танре (Tanret) обозначает через α и β . Разность α представляет обыкновенную мальтозу в кристаллическом состоянии; по растворении в воде из нее постепенно образуется разность β , что обнаруживается увеличением вращ. способн. Таким образом у α вращ. спос. меньше, чем у β ; β образуется тотчас, если растворяют в присутствии аммиака; переход ускоряется тоже нагреванием. По Армстронгу (Ch. Centr. 1905, II, 1806) при кристаллизации из спирта выделяется разность α ; но если ее продержать несколько дней при 105° , то переходит в β . По Гудзону (Hudson, 1917) гидрат β —мальтозы имеет начальные вращ. способности $112,5^\circ$ в воде и $105,7^\circ$ в 60% -ном спирте, окончательные $129,5^\circ$ в воде и 122° в том же спирте; безводная α —мальтоза имеет 168° в воде и 158° в 60% -ном спирте.

Формула строения мальтозы дана Эм. Фишером (Ber. 1889 г., с. 1942). Он рассматривает ее как альдегидо-спирто-ацеталь: 2 мол. декстрозы сочтаны как альдегид и спирт в ацетале, при чем одна молекула играла роль альдегида, а другая роль 2 мол. спирта¹⁾.—При 100° обыкновенная водная мальтоза выделяет только кристаллизационную воду; при 110° происходит еще потеря веса, и вещество заметно окрашивается (Шульце, 1902).—Д. Бертелло и Годешон (Ch. Centr. 1910, II, 1038) получили при действии ультрафиолетовых лучей на 10% -ный водный раствор мальтозы смесь газов, в которой на 100 об. горючих газов было 12 об. CO , 11 об. CH_4 , 77 об. H и 21 об. CO_2 , вообще состав почти тот же, как при разложении декстрозы.—Теплота горения мальтозы при постоянном давлении, по Штоману (1892), безводной 1350,7 и гидрата 1339,8 б. кал. на мол. в граммах (3949,4 б. кал. на 1 к. безводной), по Эмери и Бенедикту (Ch. Centr. 1911, II, 1461) 3776 б. кал. на 1 к. гидрата.—Герцфельд (Herzfeld, 1882) получил, при действии брома на водный раствор мальтозы и потом окиси серебра, глюконовую кислоту, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$. Если же действие брома продолжить, то образуется сахарная кислота. Э. Фишер (1889) получил при действии брома при обыкновенной температуре мальтобионовую кислоту, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$, вероятно в более умеренных условиях, чем Герцфельд.—Если действовать при обыкновенной температуре щелочным раствором (0,43-норм. щел.) перекиши водорода, то сахарниновой кислоты не образуется; но получают 22,97% декстрозы, 0,16 мононого лактона, 16,04 гликолевой кислоты, 0,11 щавелевой, 55,37 му-

¹⁾ Льюис Lewis, Ch. Abstr. 9 (454), на основании изучения мальтозы, считает ее γ -d-глюкозидо-d-декстрозой, при чем глюкозидное сочтание произошло на счет первичного спиртового остатка (при CH_2).

равниной и $4,44 \text{ CO}_2$ (Lewis Ch. Abstr. 9,453).—При действии спиртового аммиака на мальтозу образуется мальтозалин, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_{10}$, кристаллическое вещество (Лобри-де-Брюэн, 1895).—Мальтоза гидролизуется кислотами труднее сахарозы. При $70\text{--}90^\circ$ слабая серная кислота вполне превращает мальтозу в декстрозу, что сопровождается увеличением удельного веса раствора (Броун и Герон, 1879). По Буркело (Bourquelot, 1886), $0,20\%$ -ная соляная кислота не гидролизует при 38° мальтозу в $0,50\%$ -ном растворе; но гидролиз происходит при 110° . Молочная кислота, инверсирующая сахарозу (в $0,50\%$ -ном растворе) при 38° в 26 час. на $\frac{1}{3}$, вовсе не действует на мальтозу при 110° . Углекислота при 100° и под давлением 6 атм. тоже не действует на водный раствор мальтозы (Буркело). Копачевский (Ch. Centr. 1912, II, 1962), действуя при 80° кислотами на 50% -ный раствор мальтозы, в полунормальной концентрации, гидролизовал мальтозу в 14 часов соляною кислотою в количестве $85,6\%$, серною $72,3\%$, азотною $68,5\%$. Кислоты в $\frac{1}{15}$ -норм. действовали очень слабо; начиная с $\frac{1}{4}$ -норм., гидролиз с дальнейшим увеличением концентрации кислоты быстро нарастает; гидролиз усиливается также с возвышением температуры и увеличением крепости раствора мальтозы. Так как мальтоза может образоваться при действии соляной кислоты на декстрозу, то гидролиз мальтозы кислотами должен быть ограничен пределом.—Мальтоза разлагается при нагревании с растворами щелочей гораздо легче сахарозы; она буреет, как от едких, так и углекислых щелочей. Лобри-де-Брюэн (1899) нагревал 3 часа при 100° 10 гр. мальтозы в 50 куб. с. м. воды с 10 куб. с. м. норм. щелочи; щелочная реакция исчезла, и в растворе появилась манноза, образовавшаяся вероятно из декстрозы. Если удалить маннозу брожением с дрожжами, то получается раствор, сильно вращающий вправо и не способный бродить с дрожжами, но дающий при нагревании с разбавленными кислотами декстрозу. Поэтому первоначальная жидкость, вероятно, содержала какой-нибудь ангидрид декстрозы.—Слабый водный раствор мальтозы с баритом при обыкновенной температуре (медленно) или при нагревании буреет, теряет в своей вращательной способности и разлагается, образуя левулозу, декстрозу, маннозу, молочную кислоту, углекислоту и какие-то кислоты высокого молекулярного веса, но не образует арабинозы (Кольб, 1914).—При действии извести мальтоза дает известковое соединение мальтозо-сахарина $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (Кюизинье).—Мальтоза окисляется галондами в присутствии воды в глюконовою кислоту (Герцфельд).—При нагревании мальтозы с KMnO_4 и слабую серною кислотою получается какой-то летучий альдегид (Залковский, 1914).—Мальтоза восстанавливает приблизительно $\frac{2}{3}$ того количества Фелинговой жидкости, какое восстанавливает декстроза. По Сокслету (Soxhlet, 1880) $0,5$ гр. мальтозы в 1% -ном растворе восстанавливали $64,2$ куб. с. м. обыкновенной Фелинговой жидкости и $67,5$ куб. с. м. той же жидкости по разбавлении ее 4 об. воды. Герцфельд (1882) заметил, что если после окисления мальтозы Фелинговою жидкостью отцедить закись меди и подкислить соляною кислотою, то раствор получает (при стоянии или нагревании) способность восстанавливать новое количество Фелинговой жидкости. Количество закиси меди, выделенное из последней после действия соляной кислоты, равно половине того, что выдѣлилось при первой обработке Фелинговою жидкостью. Таким образом, восстановительная способность мальтозы, с дополнительною обработкою соляною кислотою, оказывается такую же, как у декстрозы. По определениям

Сюливана (1897) восстановительная способность мальтозы по отношению к Фел. жидк. 63, если она у декстрозы=100. При действии щелочного раствора окиси меди на мальтозу Хаберман и Геннг (1884) получили те же продукты, как из декстрозы.—Льюис (Lewis, Ch. Centr. 1910, I, 22) нашел, что при действии Фелинговой жидкости на 1 мол. мальтозы поглощается 2,86 паев кислорода. При этом образуются количества кислот угольной, муравьиной, гликолевой и гекононовых другие, как из декстрозы, левулозы и маннозы. Глицериновой и триоксимасляной кислот не образовалось.—Слабый раствор мальтозы не производит восстановления в уксуснокислой меди в присутствии уксусной кислоты, но крепкий раствор восстанавливает, однако, медленнее и гораздо слабее декстрозы, выделяя лишь следы Cu_2O (Меркер).

С уксусным ангидридом и уксуснокислым натром мальтоза образует восьми-уксусный эфир, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_8\text{O}_{11}$, плавящийся с разложением при $150-155^\circ$ (Герцфельд, 1882¹).—При взбалтывании мальтозы с хлористым бензолом и водным едким натром Скрауп (1889) получил шести-бензоильный (с т. пл. около 120°) и пяти-бензоильный (с т. пл. $110-115^\circ$) эфиры ее.—Сорокин (1888) получил некристаллический анилд мальтозы.—С дифениламинном и соляною кислотою мальтоза дает такое же синее вещество, как сахароза (Расмусен, см. выше с. 117).—С уксусно кислым фенилгидразином на водяной бане мальтоза дает кристаллический, желтый фенил-мальтозацон, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_9$ (Э. Фишер, 1884).—С резорцином и соляной кислотою не дает реакции Селиванова (ср. выше с. 117).

В водном растворе мальтоза распадается на 2 мол. декстрозы при действии некоторых ферментов. Такой фермент, названный Буркело *мальтазом*, находится в дрожжах *Saccharomycetes cerevisiae* (обыкновенные пивные дрожжи) и *S. ostoprogus*²); и потому при действии этих дрожжей мальтоза подвергается спиртовому брожению. Но есть дрожжи, *S. Marxianus*, *S. ariculatus*, которые не содержат мальтаза; они и не возбуждают спиртового брожения в мальтазе. Эм. Фишер (1894) извлек водою из дрожжей мальтаз (называемый им Hefe-Glucose). Но оказалось, что вода извлекает этот энзим лишь при известных условиях. Из совершенно свежих дрожжей при 35° в течение 20 час. мальтаз не извлекался; те же дрожжи после растирания с толченым стеклом отдали воде при 35° мальтаз. Еще лучше извлекался мальтаз, когда дрожжи сперва высушивались на воздухе и потом растирались. Мальтаз, извлеченный Фишером из дрожжей, переводил мальтозу в декстрозу и после процеживания через глиняный фильтр Пукала; разложение мальтозы производилось и в присутствии хлороформа.—Диастаз, образующий мальтозу из крахмала, по некоторым показаниям, тоже способен при известных условиях превращать мальтозу в декстрозу. Мускулюс (1878) нашел, что при действии диастаза на крахмал при $60-75^\circ$, вместе с мальтозой и декстрином, образуется немного декстрозы (3 гр. из 300 гр. крахмала³). Напротив того Броун и Герон (1879) утверждали, что диастаз даже в 20 часов не переводил мальтозу в декстрозу.

¹) Об этом эфире (β) и его изомере (α) Hudson, Ch. Abstracts 9, 1770 (1915).

²) То же название „мальтаз“ дал в 1898 г. Гилль ферменту, находящемуся в дрожжах и производящему синтез мальтозы из декстрозы. См. выше с. 136.

³) Однако в той же статье в Zeitschrift f. physiologische Chemie 2, 189 (1878), говорится, что мальтоза не разлагается диастазом („wird durch Diastase nicht angegriffen“).

Меринг (1881) сообщил, что при непродолжительном действии диастаза на крахмал (10 мин. 60—70°) мальтоза уже образуется, а декстрозы еще нет; но если подействовать диастазом на крахмал 8 час. при 60—70°, а потом 30 дней при обыкновенной температуре в присутствии 20% спирта (для избежания гниения), то образуется декстроза. Повидимому, образовалась декстроза, когда Меринг действовал на мальтозу диастазом 2 дня при обыкновенной температуре.—Буркело (1886) извлек водою мальтаз, превращающий мальтозу в декстрозу, из плесени *Aspergillus niger* и *Penicillium glaucum*; экстракт их терял способность действовать на мальтозу после процеживания через пористый глиняный фильтр.—Броун и Герон (1880) нашли, что мальтоза превращается в декстрозу при 40° водными настоями поджелудочной железы и тонких кишек свиньи; панкреатический настой действовал довольно медленно, а кишечный довольно быстро. В 3% -ном растворе мальтозы при 40° 5 гр. кусочков тонкой кишки, высушенной при 35°, произвели в 16 час. полное превращение в декстрозу.—По сообщению Теба (Tebb, 1893), не только слизистая оболочка кишек и поджелудочная железа, превращающие мальтозу в декстрозу, но и другие органы животных: селезенка, печень, лимфатические железы, почки, желудок, и пр. Сильнее всех действовала слизистая оболочка тонких кишек. Действие производилось 19—24 ч. при 37—40°, в присутствии хлороформа, тимола.—Копачевский (1912) исследовал влияние разных кислот на способность мальтаза (така диастаза) гидролизовать мальтозу и нашел, что малые дозы кислот, сами по себе недостаточные для произведения гидролиза, содействуют мальтазу; но по переходе за известный максимум концентрации противодействуют.—Чистый инвертин (Реман, 1894) и эмульзин (Э. Фишер, 1894) не действуют на мальтозу¹⁾.

По опытам Менделя (Mendel, 1911), мальтоза в водном растворе бродит при действии бактерий (*Bacterium vulgare* и др.), при чем образуются спирт, ацетон, кислоты уксусная, молочная, угольная и водород. Брожение не происходит, если раствор очень крепок и концентрация доходит до 30—50%, смотря по виду бактерии.—Мальтоза переходит в молочную кислоту при действии плесени *Rhizopus chinensis* (Саумо, 1911).—Кюльц (1880) нашел, что при кормлении кролика мальтозой на счет ее образуется в печени гликоген.

Из производных мальтозы описаны уксусные и бензойные эфиры (см. выше, с. 140) и несколько соединений с основаниями. Герцфельд (1883) описал натровое соединение состава $\text{NaC}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{11}$, известковое $\text{CaC}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ (осаждается из водного раствора спиртом), баритовое $\text{BaC}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ и стронциановое $\text{SrC}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$ (оба получаются, как известковое). Кальциевое соединение того же состава получил Кюизинье (Cuisinier, 1882) в виде тонких кристаллических иголок. Мальтоза, повидимому, соединяется с сернокислою известью. В присутствии мальтозы гипс легче растворяется в воде и в таком растворе Фелингова жидкость действует труднее на мальтозу, чем в чистой

¹⁾ О гидролизе мальтозы ферментами: Maquenne, *Les Sucres*, 640, 646 (1899); E. Fischer, *Ber.* 1894 2986, 3479; Röhmman, *ib.* 3251; Mering u. Musculus, *Zeitschr. f. Physiol. Ch.* I, 395 (1877); Musculus u. Gruber, *ib.* II, 177 (1878); Mering, *ib.* V, 185 (1881); Brown u. Heron, *Jahresb. f. Ch.* 1879, 841, и *Liebig's Annalen* 204, 228 (1880); Bourquelot, *Maly's Jahresb. f. Thierch.* 1883, 52, и 1886, 501; Tebb, *ib.* 1893, 61; Kopačewski, *ib.* 1912, 68, и *Ch. Centralbl.* 1912, II, 1962.

воде (Грюс, 1895).—Мальтоза не образует соединений с NaCl, NaBr, бурой (Герцфельд, 1883).

Мальтоза узнается по вращательной способности, по способности восстанавливать Фелингову жидкость и бродить с обыкновенными дрожжами. От левулозы и сахарозы отличается тем, что не дает реакцию Селванова, а от декстрозы отсутствием осадка закиси меди при нагревании в водяной бане с водным раствором уксуснокислой меди, немного подкисленной уксусною кислотою¹⁾. Обнаруживают мальтозу в присутствии других сахаров и даже узнают ее количество, определяя восстановительную и вращательную способности непосредственно и затем то и другое после гидролиза нагреванием с соляною кислотою²⁾.—Гримберт (Grimbert, 1903) предложил отделять мальтозу от декстрозы посредством их озаонов, Фенилмальтозаон, плавящийся при 196—198°, растворяется в небольшом количестве ацетона, разбавленного 1 об. воды; тогда как фенилглюкозаон, пл. при 230—232°, не растворяется. Эти 2 озаона различаются тоже формой кристаллов под микроскопом³⁾.

Изомальтоза, $C_{12}H_{22}O_{11}$, получена Эм. Фишером (1890) при действии соляной кислоты на декстрозу. Представляет сиропобразное вещество, неспособное бродить с дрожжами и имеющее вращ. спос. $[\alpha]_D = +70^\circ$ при 20°. Фишер действовал 15 час. соляною кислотою уд. в. 1,15 на декстрозу при 10—15°. Ост (1896) сперва усомнился в существовании изомальтозы, потом подтвердил ее образование при действии соляной кислоты на декстрозу, прибавив только, что при этом образуется также обыкновенная мальтоза. Он нашел, что изомальтоза легче получается из декстрозы действием серной кислоты. По Шейблеру изомальтоза тождественна с веществом, описанным раньше под названием *ализина*. Линтнер (1894) сообщил, что изомальтоза образуется при действии щавелевой кислоты на крахмал; но Ост показал, что вещество, полученное Линтнером, не изомальтоза. Кюльд и Фогель (1895) получали изомальтозу при действии человеческой слюны и панкреатического сока на гликоген и крахмал. По опытам Армстронга (1905) при действии 2—3 месяца при 25° мальтаза на декстрозу, в присутствии толуола, образовалась изомальтоза, но не получилось обыкновенной мальтозы; напротив того, при действии эмульзина на декстрозу образовалась только мальтоза. По тому же химику, эмульзин разлагает изомальтозу, образуя декстрозу.—Фридрихс (Friedrichs, 1914), приготовив изомальтозу по способу Фишера действием соляной кислоты на декстрозу, высушивал ее в пустоте над фосфорным ангидридом. Тогда она представляла стеклообразные кусочки, очень гигроскопические, нерастворимые в абсолютном спирте и слабого сладкого вкуса. Ее вращ. способн. $+72,7^\circ$ при 18°⁴⁾.

Сахарин. Под этим названием известны 2 вещества, не имеющие ничего общего между собою. Первоначально *сахарином* назвал

¹⁾ Подробности произведения этой пробы Hinkel u. Shermann, Ch. Centralbl. 1908, I. 677; они открывали этим способом 0,0004 гр. декстрозы в присутствии 0,02 гр. мальтозы.

²⁾ Lépine u. Boulud, Maly's Jahresber. f. Thierch. 1901, 816; Kottmann, ib. 849.

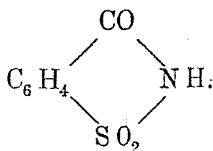
³⁾ Подробности Grimbert, Ch. Centralbl. 1903, I, 897.

⁴⁾ Об изомальтозе: Zippmann, Ch. d. Tuckerarten, 1504—1520 (1904); E. Zischer. Ber. 1890, 3688; Scheibler ib. 1891, 305; Zintner, Ch. Repert. 1894, 291; Kütz u. Vogel, Dingler's Journal 295, 137 (1895); Ost, Ch. Zeit. 1895, 1501, и 1896, 761; Ost, Ch. Centralbl. 1904, II, 1712; Armstrong, ib. 1905, II, 1806; Friedrichs, ib. 1914, I, 763. Об изомальтозе, как продукте превращений крахмала, см. в гл. 26-ой.

Пелиго (Peligot) открытое им в 1879 г. вещество, полученное при действии извести на декстрозу и левулозу и имеющее состав $C_6H_{10}O_5$. После то же название дал Фальберг (Fahlberg) имиду ортосульфобензойной кислоты, $C_7H_5NSO_3$, обладающему более сильным сладким вкусом, чем обыкновенный сахар; этот „сахарин“ готовится заводским путем и служит предметом торговли.

Сахарин Пелиго, $C_6H_{10}O_5$, найден был Липманом (1880) в сахаре, выделенном посредством осмоса из свекловичной патоки. Он представляет безцветные и прозрачные кристаллы ромбической системы, с т. пл. 160° ; перегоняется без разложения. Вкус не сладкий, а слабый солоновато-горький (Пелиго). Растворим в воде, вращ. спос. $+93,8^\circ$ (Шейблер). Сахарин Пелиго представляет ангидрид (лактон) спиртокислоты, *сахариновой*, $C_6H_{12}O_6$. Он получается кипячением глюкозы с водою и известью в избытке. Шейблер вносил гашеную известь в кипящий раствор 1 к. декстрозы или левулозы в 7—8 л. воды и кипятил 3—4 часа. Избыток извести удалял углекислотою, из фильтра точно осаждал кальций щевелевою кислотою и сгущал фильтрат; при стоянии кристаллизовался сахарин. С основаниями образует соли сахариновой кислоты. Сахарин очень постоянен, выдерживает действие серной кислоты, довольно трудно окисляется азотною кислотою, образуя щавелевую кислоту; окисляется хамелеоном ¹⁾.

Сахарин Фальберга $C_7H_5NSO_3$ есть имид ортосульфобензойной кислоты:



Его называют тоже „сульфимидом бензойной кислоты“ (Benzoesäuresulfimid). Это вещество было получено Фальбергом в 1879 г. действием раствора минерального хамелеона на амид орто-сульфотолуоловой кислоты, $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH_2$ ²⁾. Сахарин Фальберга представляет белое кристаллическое вещество, трудно растворимое в воде, легко растворимое в спирте, эфире и водных щелочах; имеет кислую реакцию и разлагает углекислые соли. С основаниями переходит в соли аминосульфобензойной кислоты, напр. $NaCO_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Имид ортосульфобензойной кислоты отличается очень сильным сладким вкусом; сладость его, по Адукко и Моссо, превосходит в 280 раз сладость обыкновенного сахара. Фишер (Wagner's f. 1885, 767) замечает, что 1 mgr. этого сахарина, положенный на язык, сперва вызывает вкус, напоминающий бензойную кислоту; потом появляется особенный сладкий вкус, продолжающийся несколько часов и под конец делающийся столь неприятным, что для заглушения его пришлось принять хинин.

Вследствие необычайной сладости сахарина Фальберга его стали употреблять в большом количестве для подделок, заменяя им обыкновенный сахар в разных пищевых веществах, подслащивая крахмаль-

¹⁾ О сахарине Пелиго: Peligot, Jahresb. f. Ch. 1879, 855, и 1880 г., 1025; Scheibler, ib. 1880 г., 1024, и 1881 г., 1016; Kiliiani ib. 1882, 1122; цитированные выше соч. Макея и Липмана.

²⁾ Fahlberg, Jahresb. f. Ch. 1879, 754; Fahlberg u Remsen ib. и 1880 г., 924.

ный сахар, квас, и пр. Сахарин Фальберга не представляет вполне ядовитого вещества, но он вредит пищеварению. Он прекращает действие слюны (птиалина) на крахмал, ослабляет действие желудочного сока на белок. Главное же в том, что сахар не только вкусовое вещество, но и питательное, ибо в организме частью сгорает, давая теплоту, частью идет на образование полезных для организма веществ, напр. гликогена. Сахарин же действует только как вкусовое вещество; принятый внутрь, проходит в мочу, сообщая и ей сладкий вкус; но не может ни сгорать в организме, ни служить для полезных синтезов. Для снабжения теплотою сахарин негоден уже потому, что вносится его очень немного. Таким образом, сахарин в пищевых веществах представляет несомненный обман. Поэтому во Франции ввоз сахарина был запрещен еще в 1888 г. После и в других государствах ввели разные ограничения по ввозу сахарина и торговле им. Сахарину придают некоторое значение как вкусовому веществу в лекарствах, и в виду этого дозволяют отпуск его из аптек по предписаниям врачей. Время от времени случается читать в периодической печати о контрабандном ввозе сахарина в то или другое государство ¹⁾.

Сахарин Фальберга встречается в продаже частью в свободном состоянии (*saccharinum purum*), частью в виде натрового соединения аминосульфобензойной кислоты (*saccharinum solubile*). Кроме того он может быть в различной степени чистоты ²⁾. После изобретения сахарина Фальбергом и блестящего материального успеха в его фабрикации были изобретены и пущены в продажу под разными именами другие препараты, еще более сладкие, чем сахарин. Таковы: *кристалоза* (натровое производное имида ортосульфобензойной кислоты с 2 паями кристаллизационной воды), *сукрамин* (безводное соединение того же имида с аммиаком), *сукрол* или *дульцин* (парафенетолкарбамид). Готовился тоже *метилсахарин* (с 1889 г.).

Для открывания сахарина Фальберга Бернштейн (Ber. (1888, 3396) рекомендует пользоваться появлением зеленой флуоресценции при действии серной кислоты и резорцина на сахарин. Реакция очень чувствительная и для произведения ее достаточно 1—2 mgr. сахарина; больше и не следует брать, иначе результат обманчивый. При исследовании питательных веществ приготавливают эфирную вытяжку, отгоняют эфир и около $\frac{1}{2}$ сентиграмма сухого остатка обрабатывают 1 сентиграммом резорцина и 2—3 каплями крепкой серной кислоты, нагревают, разбавляют 25 куб. с. м. воды и процеживают; по пересыщении щелочью получается зеленая флуоресценция. Эту реакцию дают тоже фталевый ангидрид и фталимид.—Для выделения сахарина можно пользоваться тем, что бензин осаждает его из эфирного ра-

¹⁾ Мнения о действии сахарина на животный организм очень противоречивы: одни экспериментаторы считают сахарин Фальберга безусловно вредным по его непосредственному действию, другие находят его почти безвредным. Сведения об этом можно найти в следующих местах: Fischer, Wagner's J. 1885, 767; Plugge, ib. 1889, 665, и Maly's Jahresb. f. Thierch. 1888; Salkowski, Maly's J. 1886, 82, и 1890, 249; Kohlschütter, ib. 1887, 430; Petschek, ib. 1889, 59; Liebermann, ib. 268; Stutzer, Nekam, ib. 1890, 250; Rosenzweig, ib. 251; Huijens, ib. 1891, 258; Riegler, ib. 1895, 616; Chassevant, ib. 1901, 472; Schmitz, ib. 473.

²⁾ Гюйгенс (Huijens, 1891) нашел в продажном сахаре примесь вещества неприятного горького и острого вкуса. Он описал способ очищения сахарина и, повидимому, склонен приписывать вредные действия на пищеварение при употреблении сахарина этой примеси.

створа; 1 ч. сахарина растворяется в 200 ч. эфира и в 10000 ч. бензина.—Для открывания сахарина можно, по выделении его, сплавлять с едким натром; получается салициловая кислота, которую открывают по окрашиванию с хлорным железом ¹⁾).

Г л а в а Х Х V.

Свеклосахарное производство.

Свеклосахарное производство имеет целью добывание сахара (сахарозы) из корней свекловицы. Сущность добывания состоит в том, что корни измельчаются, сахар извлекается водой, из раствора удаляется значительная часть веществ, сопровождающих сахар в свекловице, обработкою нагреванием, известью, углекислотою и другими способами. Раствор отцеживается от осадка, гущаается выпариванием и сахар выделяется кристаллизацией. Полученный сахар, *сахарный песок*, частью прямо поступает в торговлю, частью подвергается очищению, *рафинарованию*, и в очищенном виде является в продаже под названием *рафинада* и другими.

Из многочисленных сахаров сахароза имеет наибольшее промышленное значение, вследствие легкости выделения из растительных соков кристаллизацией, хорошего вкуса ее и от того, что известна с древних времен, задолго раньше того, как познакомились люди с другими сахарами. Первоначально сахароза добывалась из сахарного тростника. Долгое время, до начала XIX века, это был единственный источник сахара, поступавшего в торговлю, отчего и до сих пор сахароза называется также *тростниковым сахаром*. Извлечение сахара из тростника, как полагают, началось в Индии, потому что название этого вещества во всех европейских языках сходны с санскритским словом, которым оно обозначается, „саркара“ (sarkara) по Дежонгу. Сахарный тростник рос первоначально в Индии, откуда распространился по другим странам. В Индии же сахарный тростник издавна употреблялся, употребляется и теперь в пищу, в роде того как у нас употребляется спаржа. Из Индии возделывание сахарного тростника постепенно переходило в соседние земли: в Китай около 250-го года до Р. Х., на Зондские острова около Рождества Христова, в Персию в конце V века по Р. Х. Затем распространяли его арабы во время своих завоеваний в Сирии, Египте, остальной северной Африке и принесли его также в Сицилию. В Египте в средние века развилось довольно хорошо добывание сахара из тростника. Из Египта и Сирии венецианцы привозили сахар в Европу. Позже сахарный тростник перевезли португальцы на африканские острова и в Бразилию; испанцы распространили его в Вест-Индии и Мексике.

Свекловица или свекла, *Beta vulgaris* и *Beta cicla*, принадлежащая к сем. маревых (*Chenopodiaceae*), издавна возделывалась как огородное и кормовое растение. Ее разводили еще древние римляне. Куль-

¹⁾ Об отношении салициловой кислоты к $FeCl_3$ см. в V т. Техн. X., с. 584. Об открывании сахарина и подобных ему сладких веществ Lippmann, op. с. 625 (1904). Об анализе продажного сахарина Jra Remsen, Ber. 1889, [2], 822. Об открывании и количественном определении сахарина Condelli, Ch. Centralbl 1914, II, 85.

турные виды производят от дикорастущего вида *Beta maritima*, который и теперь встречается на берегах Средиземного моря, Португалии и Англии. Присутствие сахара в свекле было указано впервые Оливье-де-Серром (Olivier de Serres) в 1705 г. Маргграф (Marggraf) в Берлине в 1747 г. извлек спиртом из белой свеклы $6,2\%$ и из красной $4,5\%$ сахара (Фишер). Маргграф уже рекомендовал сельским хозяевам добывание сахара из свекловицы, при чем описал и способ, которым можно это делать и который близок к теперешнему: извлечение водою измельченных корней, кипячение, осветление белком или кровью, процеживание, уваривание и кристаллизация. Повидимому, эти работы академика Маргграфа были предприняты по настоянию прусского короля Фридриха II для поднятия благосостояния Пруссии. После Маргграфа в течение XVIII столетия, в Германии делались неоднократно попытки добывать сахар из свекловицы, напр., Лампаднус во Фрейберге в 1799 г. представил саксонскому королю голову белого сахара, полученного из свекловицы. Выдающуюся деятельность в этом отношении обнаружил берлинский академик Ашар (Achar), бывший учеником Маргграфа. С 1786 г. он делал опыты разведения свекловицы в своем имении и выработал главные основания для культуры этого растения. Он изложил на это все свое состояние, а под конец отказался и от президентства в академии, чтобы сосредоточить свою деятельность на добывании свекловичного сахара. При содействии прусского короля Фридриха Вильгельма III Ашар основал в 1799 г. первый свеклосахарный завод в имении Кунерн (Cunern) близ Штейнау в Силезии. Ашар ввел очищение известью, которую применял однако иначе, чем теперь, кипятя свекловицу с известковой водой. Выход сахара был небольшой, $2-3\%$. Ашару, несмотря на его многолетние труды и увлечение этим делом, не удалось поставить твердо свеклосахарное производство. Возникшие Наполеоновские войны и пожар завода в 1809 г. прекратили дальнейшую деятельность Ашара; но выработанная им силезская разновидность свекловицы сделалась родоначальником всех остальных разновидностей свекловицы для свеклосахарного производства. Вслед за Ашаром основаны были в Германии небольшие заводы Коппи (Корру) и Натузигусом.

В 1806 г. был построен первый свеклосахарный завод во Франции Делессером (Delessert) в Пасси. В том же году введена Наполеоном континентальная система, прекратившая ввоз английских товаров на континент Европы, вследствие чего сахар вздорожал чрезвычайно. В разное время в Париже цены сахара в розничной продаже были такие: в 1372 г. 28 фр. 50 сант. за фунт индийского сахара, в 1598 г. 5 фр. 35 сант.; в начале 1806 г. 6 фр. за кило (Дежонг). По введении континентальной системы цена сахара во Франции поднялась вдвое и стала 12 фр. за кило, в Германии больше талера за фунт. Это обстоятельство сильно поощрило извлечение сахара из свекловицы, несмотря на плохой выход продукта при тогдашнем несовершенстве производства. Возникло множество заводов в Германии и Франции, появились они и в России. В 1810 г. во Франции был построен завод в Лилле, и в том же году он произвел 400 килогр. свекловичного сахара, а в следующем 10000 к. Наполеону были поднесены 2 сахарные головы с этого завода, и Наполеон, в виду такого успеха, приказал выдать миллион франков производителям свекловицы в 1811 г.

В том же году действовало уже 40 французских заводов. Для развития дела было основано во Франции 5 школ по добыванию

сахара из свеклы. Но это развитие свеклосахарного производства потерпело вскоре полное крушение вместе с падением Наполеона; потому что с прекращением континентальной системы англичане навезли в Европу массу дешевого тростникового сахара, с которым тогдашний свекловичный сахар не мог конкурировать. Почти все свеклосахарные заводы вынуждены были закрыться. Во Франции некоторые заводы, благодаря большим финансовым средствам владельцев, уцелели и затем, произведя ряд технических улучшений, достигли большего выхода сахара из свекловицы и большей чистоты продукта. Это, а также введение пошлины на колониальный сахар, возродило свеклосахарное производство в 20-х годах прошлого столетия, на этот раз уже прочным образом. Возрождение пошло из Франции. Были введены терки Тьерри и гидравлические прессы, зерненный костяной уголь, паровое нагревание. В 1828 г. во Франции работали 103 завода и произвели около 5 миллионов кило сахара, а в 1835 г. производство поднялось уже до 33000000 к. ¹⁾.

С 1836 г. начинается сильное развитие свеклосахарной промышленности в Германии при содействии многих германских изобретателей. По Штаммеру возрождению свеклосахарного производства в Германии содействовали слишком низкие цены на земледельческие продукты и происшедшее от того уменьшение доходов землевладельцев. Заводы, которые тогда основывались в Германии, были слишком малы и располагали недостаточными средствами. Вследствие этого оставались без внимания многие технические требования, напр., не употребляли пара для выпаривания сиропа. Часть заводов принуждена была закрыться, но оставшиеся извлекли пользу из полученного опыта и положили основание крупной свеклосахарной промышленности Германии и Австрии.

В России первый свеклосахарный завод, по сообщению Ежегоднике Вагнера (1885 г., 776), был построен в 1811 г.; по Богданову первый завод основан в Тульской губ. помещиком Бланкенагелем, и до 1825 г. было только 7 заводов, в губерниях Тульской, Московской, Смоленской, Нижегородской и Гродненской. Так как климат и почва этих губерний неблагоприятны для получения сахаристой свекловицы, то эти заводы работали почти в убыток. Свеклосахарная промышленность в России стала успешно развиваться лишь после того, как она была перенесена в юго-западные губернии. В Подольской губернии первый завод был построен в 1827 г., в Киевской—в 1834 г. Особенно содействовал развитию этой промышленности гр. Алексей Бобринский, основавший завод в 1840 г. в местечке Смеле Киевской губ. Первый в России сахаро-рафинадный завод (очищенный сырец тростникового сахара) был построен при императрице Елизавете англичанином Николаем Каванахом в Петербурге на Васильевском острове ²⁾.

Свеклосахарное производство играло выдающуюся роль в истории химической технологии, так как были выработаны впервые в заводской практике этого производства приборы и приемы работы, которые применялись потом и во многих других производствах. Сюда принадлежат фильтр-прессы, центрофуги, и сокоподъемники (монжюсы),

¹⁾ О дальнейшем развитии свеклосахарного производства во Франции см. Н. Бунге, Свеклосахарная промышленность на Парижской всемирной выставке 1878 г., Киев, 1879, с. 35.

²⁾ Алфавитный указатель имен русских деятелей в 60-м т. Сборника Имп. Р. Исторического Общ., 365. (Спб. 1887).

вакуум-аппараты. Хотя эти приборы были изобретены раньше, но до крупного развития свеклосахарного производства они мале употреблялись на заводах. Само свеклосахарное производство в течение XIX столетия непрерывно совершенствовалось. Надлежащим подбором семян и другими мерами так улучшили свекловицу, что к концу столетия сахаристость ее удвоили и в то же время достигли большей чистоты свекловичного сока. Менее совершенный прессовый способ добывания сока заменили диффузионным, удешевили и упростили производство исключением обработки сока костяным углем; удешевление достигли также более экономным употреблением пара в выпарных аппаратах. В настоящее время свеклосахарное производство есть одно из самых сложных технических производств по множеству изобретенных для него приборов и способов работы. Само по себе извлечение сахара из свекловицы представляет довольно простую операцию. Но дело усложняется чрезвычайно, когда желают извлечь сахар возможно полнее, в лучшем виде и чистоте и с затратою наименьшего количества ручной работы и тепла. В особенности вздорожание труда и топлива побуждали здесь к изобретениям.

В России свеклосахарная промышленность в протекшее столетие тоже очень прогрессировала, что видно из количества добываемого теперь свекловичного сахара, которым до войны 1914 г. покрывалась не только вся внутренняя потребность в нем, но который еще служил предметом значительного вывоза за границу. По сообщению Худякова (Производит. силы России, изд. Мин. Фин. 1896), все, довольно сложные, аппараты свеклосахарных заводов делаются на русских механических заводах. Вообще, свеклосахарное производство есть одна из самых удачных, процветающих отраслей промышленности в России. В России, как и в других странах, добывающих свекловичный сахар, он приносит немалый доход государству, так как свекловичный сахар обложен акцизом. У нас этот акциз введен в 1848 г. (около 20,5 коп. с пуда), потом был значительно возвышен; с сентября 1894 г. взималось 1 р. 75 коп. с пуда¹⁾.

Свеклосахарное производство относят, вместе с крахмальным, винокурением и маслостроением, к *сельскохозяйственным производствам* (landwirtschaftliche Gewerbe), потому что в них перерабатываются непосредственные продукты сельского хозяйства и потому что заводы, на которых это делается, могут быть устраиваемы при сельских экономиах, вне городов.

Культура свеклы очень выгодна для сельского хозяйства, потому что отчуждаются не составные части почвы, а продукт, получаемый из составных частей атмосферы. Минеральные составные части свеклы остаются в листьях, в вылащенной резке и в патоке, и могут быть тем или иным способом возвращены земле. Так как резка свеклы после извлечения сахара, а также патока, остающаяся после кристаллизации сахара, могут служить кормом для скота, то в связи со свеклосахарным заводом нередко разводят большое количество скота, помет которого идет на удобрение полей. Кроме этого свеклосахарный завод оказывает полезное влияние на земледелие тем, что вызывает улучшение почвы, которое увеличивает урожайность пшеницы

¹⁾ О налогах на свекловичный сахар в разных государствах и о международных соглашениях по вывозу его см. Dejonghe, Technologie sucrière, t. I, 7, Paris 1910.

и других хлебов, сеемых после свекловицы. Улучшение почвы происходит от того, что возделывание свекловицы сопровождается сильным разрыхлением почвы, глубокою вспашкою и полезным действием больших листьев свеклы. Эти листья днем уменьшают испарение воды из почвы, а ночью уменьшают потерю тепла чрез лучеиспускание. Соединенное действие влаги, тепла и кислорода воздуха содействуют выветриванию минералов почвы и подпочвы и тем увеличивают запас растворимых составных частей в почве, нужных для растений. Постройка свеклосахарного завода в сельской местности вызывает введение интенсивного сельского хозяйства в окрестностях. Она содействует также увеличению благосостояния окрестного населения, увеличивая его заработка; при чем важно особенно то, что свеклосахарный завод работает только зимой, когда у сельского населения других заработков почти нет. Вместе со всем этим возрастает и доход с земли.

Для свеклосахарного завода, как и для всякого другого, выгодно иметь возможно большие размеры, чтобы перерабатывать возможно большее количество материала зараз; потому что целая группа расходов по заводу не возрастает пропорционально количеству переработанного материала, а в гораздо меньшей степени. Это обстоятельство находится в противоречии с сельскохозяйственным характером свеклосахарного производства, вынуждая привозить на завод свекловицу с большой территории, из мест далеких от завода. Во Франции пытались разрешить это противоречие следующим путем. Линар в 1867 г. предложил строить в местах, где разводят много свекловицы, большой центральный завод, в который доставляют свекловичный сок подземными трубами с нескольких небольших терочных заведений, находящихся вблизи плантаций и перерабатывающих свекловицу прессовым способом. В 1872 г. это было осуществлено в северной Франции¹⁾. Но после того прессовый способ был заменен диффузионным; существует ли теперь что-либо подобное таким центральным заводам, мне неизвестно. Как бы то ни было, с увеличением размеров заводов первоначальный сельскохозяйственный характер стал утрачиваться. Между тем связь с сельским хозяйством все-таки осталась, частью вследствие того, что громоздкий материал производства доставляется земледелием, частью потому что отбросы заводского производства очень полезны для сельского хозяйства. Н. А. Бунге (1879, 1890) высказал мысль, что можно было бы возвратить сельскохозяйственный характер добычанию сахара, если бы удалось выделить его из сока в виде какого-нибудь нерастворимого соединения.

В настоящее время свеклосахарное производство развито преимущественно в Германии, Австрии, Франции, Бельгии, Голландии, России и С.-Американских Штатах. Свеклосахарные заводы существуют также, но не в столь больших размерах, в Швеции, Дании, Италии, Англии. В Германии свеклосахарным производством занимаются больше всего в провинции Саксонии, Брауншвейге, Ангальтском герцогстве, Силезии и Познани; во Франции в северных департаментах, в Австрии в Богемии. В России, по Богданову, сахарную свекловицу выращивают в 14 губерниях черноземной полосы, в 9 губ. привислинских и в Сибири; больше всего ее разводится в губерниях Киевской, Подольской, Харьковской, Курской и Варшавской.

¹⁾ Н. Бунге, Свеклосах. пром-ль. на Парижской всемирн. выставке 1878 г., Жнев 1879, с. 5; Stammer, Lehrb. d. Zuckerfabrikation, 342, (1874).

Количество производимого свекловичного сахара во всей Европе и по отдельным европейским государствам в течение XIX столетия вообще возрастало; но по отдельным годам встречаются большие колебания, когда иной последующий год давал меньше сахара, чем предыдущий. Это происходит оттого, что урожай и сахаристость свекловицы зависят от погоды. По Штаммеру в Европе были добыты следующие количества сахара в кампаниях:

1857—58 г.г.	7.985.670 центнеров
1867—63 „	9.766.973 „
1867—68 „	13.297.762 „
1871—72 „	17.465.594 „
1877—78 „	1.550.000 тонн ¹⁾ .

В России по тому же автору было произведено в кампанию 1870—71 г.г. 2.700.000 центн., в камп. 1878—79 г.г. 215.000 тонн свекл. сахара.

По ежегоднику Вагнера ²⁾ всего было добыто свекловичного сахара в тоннах, во всех государствах, в кампаниях 1898—99 г.г. 4.707.900, в 1905—1906 г.г. 7.283.700, в 1911—1912 г.г. 6.821.900. В общем производстве сахара в течение настоящего столетия можно заметить 2 перемены: усиленное нарастание производства свекловичного сахара в Сев.-Амер. Штатах и увеличение производства тростникового сахара по сравнению со свекловичным. В 80 годах прошлого столетия производство свекловичного сахара в Америке было незначительно и больше имело вид опытов; более серьезно принялись там за добывание свекловичного сахара в 1888 г. В кампанию же 1904—1905 г.г. было добыто 209.000 тонн свекл. сах., т.-е. больше, чем в Бельгии в том же году (171.300 тонн). В кампанию 1911—1912 г.г. Соедин. Штаты произвели 541.100 тонн, не только более Бельгии, но и Франции (506.000 тонн). Свекловицу теперь разводят в штатах Калифорния, Небраска, Колорадо и Утах. В 70 годах прошлого столетия тростникового сахара добывалось больше, чем свекловичного; в кампанию 1870—71 г.г. первого было получено 36½ миллионов центнеров, а второго 18,8 мил. центн. (Штаммер). Потом производство свекловичного сахара так возросло, что его стали получать больше, чем тростникового: в камп. 1904—1905 г.г. тростникового сахара получено 4.638.000 тонн, а свекловичного 4.824.900 тонн; в 1905—1906 г.г. тростн. сах. 4.924.700 тонн, свеклов. сахара 7.213.400 тон. Но уже с 1908—1909 г.г. тростникового стали добывать больше, чем свекловичного; в 1911—1912 г.г. тростник. сах. получено 9.021.600 и свекловичного 6.821.900 тонн.

В кампанию 1911—1912 г.г. добыли свекловичного сахара в тоннах ³⁾.

Россия	2.053.800	Голландия	267.000
Германия	1.504.500	Бельгия	244.900
Австрия	1.145.600	Швеция	127.800
С.-Амер. Штаты	541.100	Дания	114.000
Франция	506.000	Остальные	317.200

¹⁾ Stammer, Lehrb. d. Zuckerfabrikation, Braunsch. 1874, 8; Stammer, Ergänzungsband zu dem Lehrb. d. Zuckerf. Braunsch. 1881, 4. В этих книгах приведены подробные статистические сведения по производству и потреблению сахара в разных государствах.

²⁾ Wagner's J. 1898, 861; 1904, II, 289; 1906, II, 285; 1908, II, 231; 1909, II, 272; 1910, II, 289; 1911, II, 305; 1912, II, 334.

³⁾ Wagner's J. 1912, II, 334, 335. В некоторые из предшествующих лет Германия занимала 1-ое место по производству сахара. Преобладание того или другого государства в этом отношении много зависит от погоды во время роста и созревания свекловицы.

Всего сахара, свекловичного и тростникового, было получено в кампанию 1911—1912 г.г. 15.843.500 тонн. В России в эту кампанию было переработано 13.240.400 тонн свекловицы.

По Бунге¹⁾ в кампанию 1881—1882 г.г. во всей России было переработано 21½ милл. берковцев свеклы на 235 заводах. Среднее содержание сахара в свекле было 11,59%, с колебаниями от 8,17% (в Самарской губ.) до 12,56% (в Подтавской губ.). На Ольховецком заводе Киевской губ. показано содержание сахара 13,56%, на Славгородском Харьковской губ. 14,62%. Добыто рафинада и белого сахара (желтый песок рассчитан на белый) 17 мил. п. Из 100 ч. свекловицы в среднем получено 7,41 ч. сахара кристаллического и 3,57 ч. патоки, с колебаниями от 0,7 (в Самарской губ.) до 8,66% (в Варшавской и Плоцкой губ.) в сахаре и от 1,22 до 6,69% в патоке. Из 235 заводов работали диффузионным способом 179. По В. Андрееву²⁾ в Европейской России в кампанию 1889—1890 было переработано 26.703.226 берковцев свеклы и получено 24.606.372 п. сахара, следовательно выход белого сахара 9,16%. Кроме того получено 3,24% черной патоки; наименьшее количество (2,12%) патоки получалось в польских заводах. Так как в кампанию 1881—82 г.г. (см. выше) было получено 7,43% сахара, то за 8 лет выход сахара из свеклы в России значительно улучшился. В кампании 1889—1890 г.г. свекла различных районов имела следующие содержания сахара и доброкачественность сока:

	Сахара.	Доброкачественность.
Югозападный	13,49%	80,85%
Центральный	13,63	78,94
Польский	14,81	85,20

В кампанию 1894—1895 г.г., по сообщению Бунге³⁾ во всей России было добыто 34.685.000 п. свекловичного сахара, что составило 10,46% по весу свекловицы. По разным районам выходы сахара из свеклы были: 9,34% в северных и восточных губерниях, 9,23%—в южных, 10,9%—в юго-западных, 9,25%—в малороссийских и 11,52%—в польских. Патоки во всей России получено 3,75% по весу свекловицы; менее всего в польских губерниях (2,66%). Рейсер⁴⁾ сообщил, что в 1909 в России площадь посева свекловицы составляла 508.890 десятин; с 1 десятины получено в среднем 852,79 п. свекловицы и 124,32 п. сахара. По 4 районам урожай с десятины был следующий:

	Свекловица.	Сахар.
Югозападный	797,4 п.	117,8 п.
Заднепровский	832,6 „	125,6 „
Центральный	700,2 „	99,5 „
Привислинский	1268,0 „	166,6 „

По тому же автору (ор. с. 136, 137) в кампанию 1909—1910 г.г. в России на 276 заводах было переработано 417.080.000 п. свеклы со средним содержанием 19,02% сахарозы и получено 61.510.000 п. сахара,

1) Бунге, Югозападный край на Всероссийской выставке, 33 (1883).

2) Фабрично-заводская промышленность России, Спб. 1893, с. 10—11.

3) Производительные силы России, изд. мин. финанс., IX, 44 (1896).

4) Рейсер, Постройка сахарного завода, 134, 135, Киев 1913.

в среднем 14,75% по весу свеклы. В тот же период на 19 рафинадных и 44 песочно-рафинадных заводах было добыто 50.237.692 п. рафинада, из них около $\frac{2}{3}$ на рафинадных заводах и около $\frac{1}{3}$ на песочно-рафинадных. Доля, приходящаяся на последние, возрасла с 1900 г. с 20,5% до 33,7% всего рафинада. В 1913 г. под сахарной свекловичей в России было 663.000 десятин¹⁾.

Во всех государствах, производящих свекловичный сахар, в течение XIX века постепенно увеличивался выход сахара из свекловицы, частью от улучшения культуры ее, частью от усовершенствований в технике добывания сахара. Выше приведены были числа, свидетельствующие об этом в русской свеклосахарной промышленности. Для Германии имеются следующие числа. По Штамеру²⁾ в кампанию 1836—1837 г.г. выход сахара-сырца на германских заводах был 5,5% и патоки 4,3% на вес свеклы; в кампании 1870—1871 г.г. 8,62% сырцевого сахара и 2,6% патоки. В кампанию 1878—1879 г.г. получено 9,21% сахарного песка и 2,89% патоки. По ежегоднику Вагнера³⁾ в Германии выходы сахара были: в 1894—1895 г.г. 12,15%, в 1899—1900 г.г. 13,58%, в 1903—1904 г.г. 14,38%. Однако были и колебания: так в 1902—1903 г.г. выход был 14,6%. В 1909—1910 г.г. выход сахара 15,1%, в 1911—1912 г.г. 15,5%.

Свеклосахарные заводы строятся обыкновенно вблизи свеклосахарных плантаций; так как это облегчает доставку на завод довольно громоздкого материала и облегчает использование отбросов завода свекловичными плантациями. Поэтому при постройке завода прежде всего приходится руководствоваться климатическими и почвенными условиями. Доказательство этому мы видели выше (с. 151) в истории развития свеклосахарной промышленности России. Затем при выборе места завода приходится сообразоваться с расположением путей сообщения и с запасами воды. Здесь имеет значение качество, количество и положение природных вод. Современный свеклосахарный завод требует много воды: по Рейсеру от 1979 до 2285% от веса свекловицы или от 316640 до 365600 ведер на каждые 1000 берковцев (по 12 п.) свеклы⁴⁾. Эта вода распределяется на разные надобности завода следующим образом.

Расход воды на свеклосахарном заводе по Рейсеру⁵⁾.

	В процентах веса свеклы.	В ведрах на 1000 берков- цев свеклы.
Гидравлический транспортер	600—700%	96.000
Мойка свеклы	30—35	4.800
Диффузоры	230—250	36.800
Известковое молоко	16—18	2.560
Промывка сатурационного газа	10—12	1.600
„ фильтр-прессной грязи	10—12	1.600
Паровые котлы	65—75	10.400
Мойка салфеток, полов, и пр.	8—10	1.280
Раствор не ж-того сахарного песка	12—15	1.920
Охлаждение паров в выпарных аппар.	998—1150	159.680

1) Chemiker Zeitung 1914, 706.

2) Stammer, Lehrb. d. Zuckerf. 12 (1874) и Ergänzungs. 7 (1881).

3) Wagner's J. 1904, II, 285; 1910, II, 292; 1912, II, 333.

4) По усачовищн муся обычаю на русских свеклосахарных заводах считают берковец не в 1 п., а в 12.

5) Рейсер Постройка сахарного завода, 17 (1913).

Если на том же заводе производится рафинирование сырьевого сахара, то потребуется еще около 48.180 ведер на каждые 1000 п. сахарного песка. Указанные количества могут быть уменьшены, более или менее, если часть использованных вод возвращается в производство; напр., вода полученная от сжижения паров в выпарных аппаратах, может идти на питание паровых котлов и в диффузионную батарею. Количество потребной воды зависит от размеров производства.

В России в 1894—1895 г.г., по Бунге, суточная переработка колебалась на разных заводах от 5.030 до 64.660 п. свекловицы. При теперешних условиях свеклосахарное производство не может вестись кустарным способом, и по Рейсеру в последние 20—30 лет не возникло ни одного завода с переработкою менее 10.000 п. свекловицы в сутки. При дороговизне сложных аппаратов и сравнительно небольшой разнице в общих расходах для крупного и мелкого производства, малые заводы оказываются очень невыгодными. Рейсер считает завод средним, если он перерабатывает около 250.000 берковцев (по 12 п.) в год. По Шандлеру в Германии в кампанию 1905—1906 г.г. на 1 завод приходилось в среднем 41.830 метр. тонн свекловицы в год; средняя продолжительность кампании была 80 дней, следовательно в сутки перерабатывалось 523 тонны в среднем. Годовое производство в 41.830 тонн составляет 2.553.724 п.

Что касается качества воды для снабжения завода, то она должна быть по возможности чистою. В ней вредны большие содержания легкогниющих органических веществ, гипса, извести и солей вообще. Органические вещества загрязняют сахар, известковые соли дают накипи в паровых котлах, соли вообще содействуют переходу сахара в патоку, гипс восстанавливается в сернистый кальций и бывает причиною серой окраски рафинада. Вообще стараются получить для свеклосахарного завода воду, считаемую годною для питья. О признаках удовлетворительной питьевой воды см. в I т. Техн. X., с. 61.

Воду берет свеклосахарный завод либо из ближайшей реки, либо из собственного артезианского колодца, но наичаще из пруда, выкопанного специально для завода. В пруд может быть возвращаема часть вод, использованных заводом. Пруды приходится чистить, что делается обыкновенно раннею весною. Они заносятся осадками, смываемыми с берегов дождем и тающим снегом¹⁾. При постройке завода необходимо также озаботиться заранее, куда девать сточные воды, которые нельзя вновь использовать на заводе. Об этих водах речь будет в конце главы. На некоторых заводах горячую воду из выпарных аппаратов охлаждают на градирнях (в роде тех, что употреблялись для концентрации соленых вод), для того чтобы по охлаждении ее снова пустить в конденсатор выпарного аппарата. При вторичном употреблении вод свеклосахарного завода должно считаться с некоторыми затруднениями их. Конденсационная вода из выпарного аппарата может содержать в растворе сахар, уносимый механически во время выпаривания. Такая вода разъедает железные стенки паровых котлов. Клаасен советует прибавлять к этой воде немного соды, до щелочной реакции, и тщательно следить за состоянием воды в паровых котлах. Если вода паровика показывает кислую реакцию, то действие его тотчас останавливают.

¹⁾ Дальнейшие подробности о снабжении свеклосахарного завода водою см. Рейсер, Постройка сах. завода, 15.

Для всей усадьбы, с заводом, жилыми помещениями, складами свеклы, прудом и полями орошения, для песочно-рафинадного завода, перерабатывающего около 3.000 берковцев свеклы в сутки, требуется по Рейсеру площадь от 60 до 85 десятин¹⁾.

Успешное действие свеклосахарного завода требует непрерывного химического контроля по анализу сырых материалов, промежуточных и готовых продуктов²⁾. Свеклосахарные заводы летом бездействуют и приступают к работе осенью, когда начинается уборка свеклы. Ее нельзя долго хранить, и потому нужно всю переработать раньше наступления весны. По Ауспицу (Auspitz, 1904) в начале нынешнего столетия в Австрии кампания переработки свеклы на заводе продолжалась средним числом 100 дней. Ср. выше с. 153.

В России в кампании 1894—1895 г.г. стоимость производства 1 пуда сахарного песка, без акциза, но со всеми накладными расходами, была по вычислению Бунге (Производ. силы России, IX, 43), на основании отчетов 36 товариществ, от 1 р. 88 коп. до 2 р. 76 коп., в среднем около 2 р. 24 коп. По Рейсеру (ор. с. 140) стоимость производства 1 пуда сахарного песка на заводе («себестоимость») колеблется от 1 р. 85 коп. до 2 р. 57 коп.³⁾

Свекловица или свекла. Для свеклосахарного производства сырой материал представляют мясистые корни сахарной свекловицы, называемые *бураками*, по франц. betterave, по нем. Runkelrübe. Последним названием обозначают и один корень, и все растение. Растение называют также Zuckerrübe, Mangold. Слово «мангольд» употребляется и

1) Подробности постройки свеклосахарного и рафинадного завода см. Рейсер. Постройка сахарного завода, 2 издание, Киев, 1913. Чертежи работавших в Германии сахарных заводов имеются в Stammer Lehrb. d. Zuckerfabrikation, Braunsch. 1874. Общие замечания о постройке сахарного завода в Schander Stohmann's Handb. d. Zuckerfabrikation, 3—18, Berl. 1912.

2) Липман в Chemiker Zeitung 1914 г. (№ 10) жаловался, что в Германии в последние годы недостаточно серьезно относились к этому, нанимая, из экономии, мало подготовленных химиков и лаборантов лишь на зимние месяцы.

3) По свеклосахарному производству руководства: Тавилдаров, Химическая Технология сельскохозяйственных продуктов, т. I, с атласом, Спб. 1889; Stammer, Lehrbuch d. Zuckerfabrikation, с атлас., Braunsch. 1874, и к нему Ergänzungsband zu dem Lehrb. d. Zuckerf., Braunsch. 1881 (имеется 2-ое изд. в 3 томах с атл. 1887 г.; есть русский перевод Монахова); Stohmann's Handbuch d. Zuckerfabrikation, 5-te Aufl. von Schander. Berl. 1912 (есть русский перевод руководства Штомана 1888 г.); Claassen, Die Zuckerfabrikation mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes, 3-te Aufl. 1908 (имеется русский перевод Бельке, 1907); Mittelstädt, Aus der Praxis d. Zuckerindustrie, 3-te Aufl. 1902 (есть русский перевод 1904 г.); Dejonghe, Technologie sucrière, t. I Fabrication du sucre de betteraves, t. II. Fabrication du sucre de cannes, Raffinage des sucres et contrôle du travail, 2-me edit. Par. 1910; Harsin-Déon, Traité théorique et pratique de la fabrication du sucre de betterave, 3 édit., 2 vol., Par. 1911. Слезкин, Сахарная свекла и ее культура, 1908. Рейсер, Постройка сахарного завода, 2 изд. Киев 1913. Rümpler, Die Nichtzuckerstoffe d. Rüben in ihren Beziehungen zur Zuckerfabrikation, Braunsch. 1898 (есть русский перевод Лиховиреца, Киев 1901). Зуев, Сахаристые вещества в технике и контроль сахарного производства, 2 ч., Киев 1908. Wohryzek, Chemie d. Zuckerindustrie, Berl. 1914. Frühling, Anleitung zur Untersuchung d. f. die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, etc., 6 Aufl. 1903 (есть русский перев. 1904 г.). Васильев, Несчастные случаи на свеклосахарных заводах и меры к их предупреждению (оттиск из записок Киевского Отд. II. Русск. Технич. Общ., т. 34 и 35), Шифнер, Машины и аппараты свеклосах. и рафин. заводов, 1907. Яковенко, Записки монтера за механическими приспособлениями на сахарн. заводах, 1907. Толпыгин, Ежегодник по сахарной промышленности в России, издается в Киеве более 20 лет, по 1913 г. включительно. Lippmann, Geschichte des Zuckers. Более старая литература приведена в Учебнике Химической Технологии Рейнбота, с. 171 (Спб. 1885).]

в русском языке для обозначения огородной свеклы, идущей на свекольник. Культурных разновидностей свеклы или свекловицы, *Beta vulgaris*, известно много; они разделяются на 3 группы: *огородная свекла (столовая свекла)*, *кормовая свекла* и *сахарная свекловица*, соответственно 3 главным употреблением этого вида растения, в пищу людям (как овощ), в корм скоту и для добывания

Рис. 822.

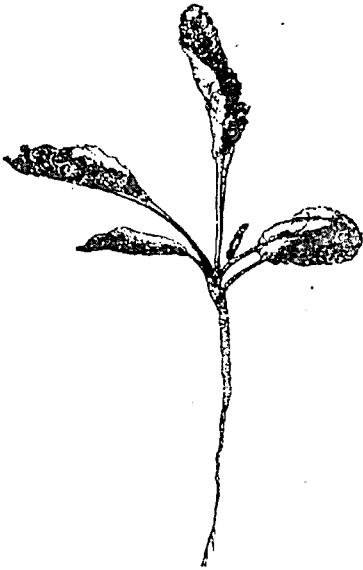


Рис. 824.



Рис. 823.



Рис. 825.



сахара. Во Франции есть еще разновидность свеклы, стоящая между кормовой и сахарной, которая идет на винокурение. Есть разновидности свеклы, разводимые как садовые растения, для украшения своими

широкими листьями. Кормовая и столовая свеклы содержат меньше сахара, чем сахарная свекловица. Разновидность свеклы, послужившую родоначальником сахарной свекловицы, некоторые называют *Beta cicla altissima*.

Свекловица принадлежит к семейству Маревых (*Chenopodeae*), к которому принадлежит также лебеда, шпинат. Это растение травянистое, с однопокровными, зелеными цветами. Плод его мелкий, сухой, односемянный (семянка), окруженный одревесневшим околоцветником. В культурном состоянии свекла двулетнее растение. В первое лето, вместе с листьями, оно образует большой, мясистый корень, в котором накаплиются запасные для растения вещества, главным образом сахар.

Рис. 826.



Вырытый из земли корень сохраняется в прохладном месте и весной снова садится в землю. Тогда вырастает стебель, приносящий цветы и плоды. На рис. 822, 823, 824, 825 и 826 представлена сахарная свекловица в разных степях развития в первое лето, по снимкам с натуры, сделанным Вальгофом (Walkhoff). На рис. 822 растение изображено в тот момент, когда производят так называемую прорывку между всходами из семян на рис. 823 более развитое растение каким оно бывает в середине лета; на следующих 3 рисунках показана вполне развитая

свекловица в ее первом периоде роста, когда она вынимается из земли для добывания сахара. На рис. 827 представлена зрелая свекловица во 2-ом периоде жизни, принесшая семена. Односемянные плоды свекловицы срастаются друг с другом по несколько (2—6). Эти группы сросшихся плодов называют *свекловичными клубочками* (*Samenknäuel*) и (неправильно) *свекловичными семенами*. Их и употребляют при посеве свекловицы¹⁾.

В корне свекловицы или буряке отличают 3 части: 1) верхнюю, из которой выходят листья и которую называют *головкой* (*Kopf*); 2) среднюю, называемую *шейкой*, на которой нет ни листьев, ни корневых мочек, и 3) нижнюю, *собственно корень*, из которого вырастают тонкие боковые корни и многочисленные корневые мочки, сидящие пучками или рядами в углублениях буряка.—Наиболее богата сахаром эта нижняя

¹⁾ Состав семян свекловицы определил Н. Ляковский (*Jahresb. f. Ch.* 1891. 225).

часть, выпускающая корневые мочки. Некоторые отличают еще 4-ю часть в буряке, *хвостик*, представляющую нижнюю узкую оконечность корня; но определенной границы между хвостиком и остальной частью корня нет. Тем не менее на некоторых заводах, при чистке буряков, срезают и отбрасывают хвостик, предполагая в нем малое содержание сахара и меньшую чистоту его. Корень сахарной свекловицы

Рис. 827.

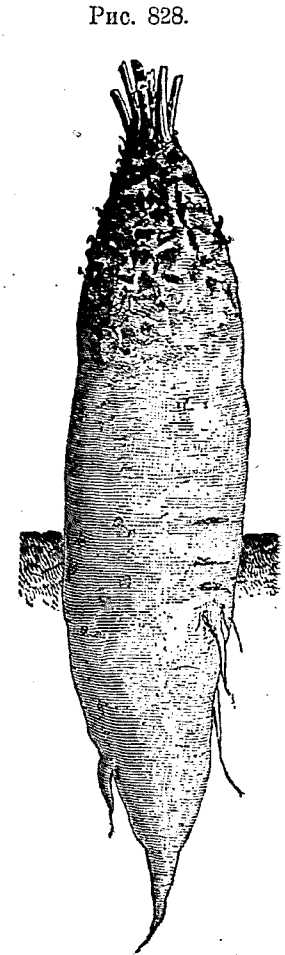


Рис. 828.

имеет форму коническую или грушевидную. Свекла столовая и кормовая бывают частью такой же формы, частью веретенообразной и шарообразной. По замечанию Дежонга свекловица тем сахаристее, чем глубже внедряется в почву. У некоторых сортов кормовой свеклы

половина корня (головка и шейка) выходит из почвы, тогда как у сахарной свекловицы большая часть корня в земле и только головка выступает, а у некоторых сортов и головка скрыта в почве. На рис. 828 представлен корень кормовой свеклы, более чем на половину выступающий из земли, а на рис. 829 изображена сахарная свекловица, сорт со стелющимися листьями. Есть тоже сорта сахарной свекловицы с листьями стоячими, как на рис. 830. Листья свекловицы наз. *ботвой*. Столовая свекла имеет и снаружи, и на разрезе темнокрасный цвет; кормовая свекла бывает белая, желтая и красная. Сахарная свекловица большею частью белая, и в мясе, и снаружи; но есть также сорта с розовым мясом или розовой оболочкой. По Дежонгу сахарная свекловица имеет обыкновенно шероховатый корень, и, чем шероховатее, тем богаче

Рис. 829.

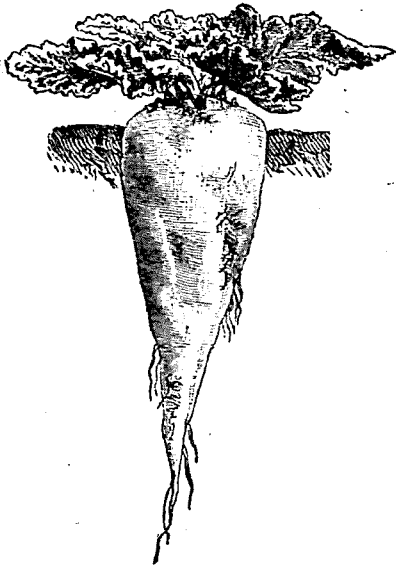
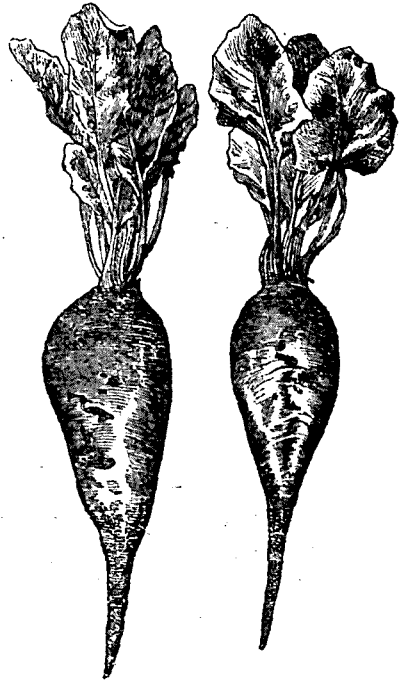


Рис. 830.



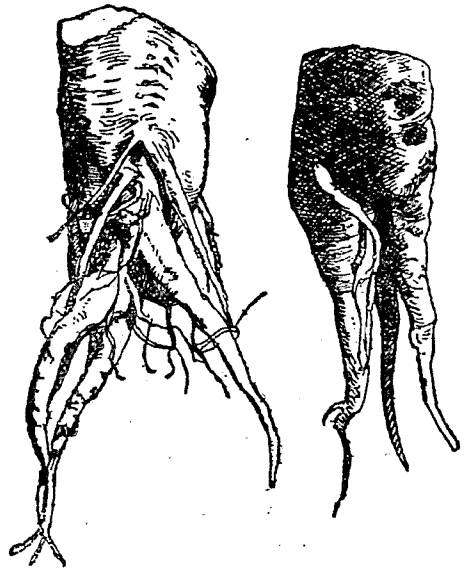
сахаром, тогда как у кормовой свеклы обыкновенно корень гладкий. Большому содержанию сахара сопутствует большое число корневых мочек. Неудовлетворительными считаются бураки разветвляющиеся, примеры которых представлены на рис. 831. Такие корни беднее сахаром и кроме того вызывают большую потерю в материале при вырывании их, так как тонкие части при этом отрываются и остаются в почве. Образованию цельных прямых корней содействует рыхлая почва, а разветвленные образуются в плотной почве.

Главная масса корня свекловицы состоит из растительной ткани, называемой паренхимой. Это собрание коротких, кругловатых, микроскопических клеток с тоненькой целюлезной оболочкой, представляющих место хранения сахара, вырабатываемого растением. Величина их такова, что в 1 куб. с. м. помещается около 60000 паренхиматических клеток. Целюлезная оболочка клетки выложена внутри непрерывным слоем протоплазмы, содержащей белковые вещества; в ней лежит клеточное ядро. Большая часть полости клетки заполнена водянистым

соком, в котором растворены сахар и многие другие, органические и неорганические вещества. Кроме паренхимы в корне находятся 2 растительные ткани: кожица и сосудистые пучки. Эти ткани видны простым глазом на поперечном разрезе бурака. Кожица, называемая тоже перидермой, отличается от остального разреза корня желтоватым или буроватым цветом; на головке она может быть зеленою. Под микроскопом кожица представляет от 2 до 6 слоев сплюснутых клеток, содержащих пробковое вещество. Сосудистые пучки видны на поперечном разрезе корня в виде концентрических кругов, представляющих поперечные разрезы конусов, в которые собраны сосудистые пучки. Они проходят в черешки листьев и служат для проведения питательных веществ из корневых мочек в листья и из листьев в корень. Сосудистые пучки не составляют непрерывной конической оболочки, но пронизываются в горизонтальном направлении сердцевинными лучами, состоящими из той же паренхимы, как сердцевина корня и все части его, незанятые сосудистыми пучками и кожицей. Клетки паренхимы срастаются друг с другом своими стенками, при чем наружные слои стенок состоят не из целлюлозы, а пектинового вещества, называемого также межклеточным веществом. В некоторых местах между паренхиматическими клетками остаются небольшие пустые промежутки, видимые под микроскопом¹⁾.

Известно много сортов сахарной свекловицы, обращающихся в торговле под разными названиями. Лицами, занимающимися специально этим делом, время от времени выводятся новые разновидности, пускаемые в продажу. Родоначальником этих сортов, прямо или косвенно, является *силезская свекловица*, выведенная в начале XIX столетия Ашаром. В 70-х годах прошлого века это был самый распространенный сорт, впрочем существовавший уже тогда во многих видоизменениях. Силезская свекловица имеет буряк грушевидный, белый, с белым, твердым мясом; головка немного выходит из земли; листья широкие, со светлозелеными черешками. Не отличается большою сахаристостью, но урожайный сорт. — Вильморен (Vilmorin) в 1850 г. вывел из силезской свекловицы более сахаристый сорт, известный под названием *вильморена* или *французской свекловицы* и содержащий в белом корне до 20% сахара. Но сперва корни этого сорта были разветвленные; потом Вильморен улучшил свой сорт, получив корень простой, конусообразный. Улучшенный вильморен известен в нескольких видоизменениях, продаваемых под разными названиями; в числе их есть один

Рис. 831.



¹⁾ Подробное описание микроскопического строения корня свекловицы в Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, Leipz. 1873, 640.

розовый сорт, остальные белые. — Из силезской свекловицы Кнауер вывел сорт *имперал*. Он имеет длинный, грушевидный корень с белым, нежным мясом, с головкою, находящеюся большею частью под землею. Листья обильные, сильно закрученные. Отличается большим содержанием сахара. — *Клейнванцлебен* выведен из имперала Рубетъе; содержание сахара большое. Из него и отдельно из вильморена выведена *кведлинбургская свекла*. Корень ее веретенообразный, с розовой оболочкой, с белым или розовым мясом. Листья необильны, с красноватыми жилками. Содержание сахара большое, но свекла малоурожайна. Поспевает на 2 недели раньше других сортов¹⁾. — По Богданову сорта, возделываемые в России, можно разделить на 2 группы: французские и немецкие. Французские, к которым относятся разные видоизменения вильморена, отличаются малою урожайностью, но большим содержанием сахара и доброкачеством. Немецкие сорта (имперал, клейнванцлебен и др.) более урожайны, но менее сахаристы.

Состав сахарной свекловицы, по Кенигу (König, Ch. d. menschl. Nahrungsmittel, II, 351; 1880), на основании около сотни анализов колебался в следующих пределах: 75,2—87,82% воды, 0,76—4,1 азотистых веществ, 0,07—0,14 жира, 4,17—15,0 сахара, 1,7—3,25 других растворимых безазотистых веществ, 0,91—1,81 древесины и 0,55—2,25 золы. Средний состав на основании этих анализов: 83,91% воды, 2,08 азотист. вещ., 0,11 жира, 9,31 сахара, 2,41 др. раств. безазот. вещ., 1,14 древесины и 1,04 золы. Азотистые вещества рассчитывались по содержанию всего найденного азота, чрез помножение его на 6,25. Но большая часть анализов, из которых выведены приведенные числа, относится к 50—60-м годам прошлого столетия.

Корень свекловицы состоит из сравнительно небольшого количества нерастворимых в воде веществ и большого количества водного раствора. Вода есть преобладающая составная часть свекловицы. Водный раствор, находящийся в бураках, называется *свекловичным соком*, а нерастворимые в воде вещества бурака называют *сердцевинной, мякотью, свекловичным жомом*²⁾. По немецки нерастворимый остаток свеклы называют *Mark* (сердцевина), так же и по франц. *marc* (выжимки). Малое содержание нерастворенного вещества не мешает корню свеклы иметь довольно большую плотность и твердость. По Шандеру (Handb. d. Zuck., 49), в среднем, содержание сухой сердцевинной около 4,5%. По многочисленным определениям Липмана оно колебалось от 3,66 до 5,29%, редко опускаясь до 3%. Если принять содержание сердцевинной 4,5%, то сока будет 95,5%. Шейблер определял иначе сок и сердцевинную. Под соком он подразумевал лишь ту жидкость, которую можно выдавить из измельченной свекловицы, а сердцевинной называл то, что остается при этом, вместе с водою, пропитывающею стенки клеток. Он принимал средним числом в корне свекловицы 90,3% сока, 4,7% безводной сердцевинной и 5% воды, пропитывающей ее. Теперь этот способ расчета содержания сока оставлен³⁾.

¹⁾ О других сортах свекловицы см. Богданов, Сельскохозяйственный словарь, 1179.

²⁾ Название „свекловичный жом“ употребляется и в другом смысле, для обозначения того, что остается на заводе по прессовании свекловичной мязки в прессовом способе добывания свекловичного сока.

³⁾ Обсуждение этого вопроса см. Stammer Lehrb. d. Zuckerfabr. 75 (1874) и Ergänzungs. 61 (1881); Rümpler, Die Nichtzuckerstoffe, 1 (1898).

Вес одного бурака во Франции редко достигает 1 килограмма. В Австрии, по Бриму (Briem, 1879), наиболее обыкновенный вес бураков 300—700 гр. По Богданову вес корня сахарной свекловицы 1—3 фунта. Существует связь между величиною или весом свекловицы и ее сахаристостью. Крупные, тяжелые бураки богаче соком мелких, но процентное содержание сахара в них меньше, и доброкачественность их, т. е. процент сахара в твердом остатке выпаривания сока, тоже меньше (Столлар, 1877; Брим, 1879, и другие). Удельный вес корня свекловицы может подниматься до 1,08 и выше (Столлар).

Определение содержания в свекловице сока и сердцевинки не может быть точно. Прессованием нельзя извлечь весь сок из бурака, и количество выжатого сока будет зависеть от степени измельчения бурака и силы давления. Невозможно получить точных чисел и путем промывки измельченного бурака водою, потому что в нем находятся трудно растворимые вещества, а, может-быть, и такие, которые от продолжительного действия воды переходят из нерастворимого состояния в растворимое. Поэтому количество сердцевинки должно получиться разное при разной продолжительности обработки водою и при разной температуре. Вышеприведенные числа для содержания сердцевинки лишь приблизительны. Но они во всяком случае показывают, как мало твердых веществ в свекловице, несмотря на ее плотность. Сердцевина или мякоть состоит из целюлезы, пектиновых (или камедистых) веществ, нерастворимых белковых веществ, золы (главным образом, извести), небольших количеств жира, красящих веществ, кониферина, иногда ванилина. По Рюмплеру (1904) в сердцевине находятся кислоты лауриновая ($C_{12}H_{24}O_2$), олеиновая ($C_{18}H_{34}O_2$) и свекло-смоляная ($C_{22}H_{36}O_2$), а также бетастерин ($C_{26}H_{44}O$). Швакгефер (Schwackhöfer) нашел в высушенной мякоти приблизительно: 1,6% арабиновой кислоты, 2,4 парарабина, 0,7 целюлезы, 0,1 азотистых веществ и 0,1 золы, сумма около 4,9% бурака. Штамер дает содержание целюлозы в мякоти 1,3% (на 100 ч. бурака).

О целюлезе см. в VI т. Техн. X. с. 224. — Нерастворимые *пектиновые вещества* находятся в стенках клеток свекловицы, образуя по всей вероятности межклеточное вещество¹⁾. Пектиновые вещества суть органические, безазотистые; частью нейтральные, частью кислые вещества; они очень распространены в разных частях растений, в том числе во многих мясистых корнях. Некоторые из этих веществ обладают способностью образовывать с водою студни. Такие студни получаются при стоянии растительных соков или при остывании водных отваров из плодов и других частей растений. Пектиновые вещества были замечены еще в начале прошлого столетия, неоднократно исследовались; описано несколько соединений, которым даны формулы; но тем не менее природа их мало известна. Пайен в начале прошлого столетия заметил, что в соке свекловицы при известных условиях образуется студенистое вещество, которое Браконно позже назвал *пектином*. Затем изучал его Фреми, который принял в растениях существование нерастворимого в воде вещества, названного *пектозой* и состав которого неизвестен. По мнению Штюде (Stüde, 1864), пектоза Фреми есть нерастворимое в воде соединение пектина с известью. Эрлих (Ehrlich, Ch. Abstr. 11, 2898) считает пектозу

¹⁾ О пектиновых веществах см. Rümpler, Nichtzu. kerstoffe d. Rübe, 148 (1898) Gmelin, Handb. d. Ch. VII, 819, (1862). О пектиновых веществах свекловицы Wilhelmj. Ch. Centr. 1909, II, 1667.

Фреми (*crude pectin*) состоящую из смеси арабина и Са, Mg солей „пектиновой кислоты“, под которой, по видимому, он подразумевает то, что другие называют „пектином“ (растворимым в воде). — Пектин представляет аморфное, безцветное вещество, содержащее 39,92% С и 5,51 Н по Фреми, 43,74 С и 5,52 Н по Ходневу. Ходнев вычислил из своих анализов формулу $C_{28}H_{42}O_{24}$ (треб. 44,09 С и 5,51 Н). Эрлих (1917, ор. с.) в своей „пектиновой кислоте“ нашел 43,70% С, 5,45 Н и около 9% метоксила (CH_3O); $[\alpha]_D^{20} = +220^\circ$; при действии азотной кислоты она давала до 50% слизиной кислоты. Пектин хорошо растворим в воде, образуя слизистые, густые растворы, подобные растворам аравийской камеди и декстрина; но в студни эти растворы не обращаются. В спирте пектин нерастворим, осаждается им из крепких водных растворов в виде нитей, а из слабых в виде прозрачного студня (Фреми). При действии азотной кислоты на пектин, по Фреми, легко образуется сахарная кислота, а при долгом кипячении с азотной кислотой получается слизевая. Последнюю получил при действии HNO_3 также Ходнев.

Пектин образуется при долгом кипячении пектозы с разбавленными кислотами, и в свою очередь изменяется при кипячении с кислотами, растворами оснований и даже одною водою, переходя последовательно чрез несколько малозвестных веществ и образуя окончательно *метапектиновую кислоту*. Если долго кипятить водный раствор пектина, то он теряет слизистый вид, густоту. Фреми называл вещество, получаемое при этом в растворе, *парапектином*¹⁾; но вода способна вести превращение и дальше. При обыкновенной температуре в водном растворе, при долгом стоянии, пектин переходит в метапектиновую кислоту. Это превращение, равно как образование всех промежуточных продуктов, значительно ускоряется, если раствор пектина находится в прикосновении с ферментом *пектазом*. Пектаз тоже находится в свекловице, а также в других корнях, напр. в моркови. Он может существовать в растворимом (в воде) и нерастворимом состоянии; но в обоих состояниях способен превращать пектин в выше указанном направлении. Если водный раствор пектина стоит с пектазом при 30°, то он скоро обращается в студень, вследствие выделения вещества, которое Фреми назвал *пектозиновой кислотой*. Это превращение совершается без выделения газов и может происходить в отсутствии воздуха²⁾. При дальнейшем стоянии с пектазом пектозиновая кислота переходит в метапектиновую кислоту легко растворимую в воде. Промежуточным продуктом между пектозиновой и метапектиновой кислотой является *пектиновая кислота*, $C_{28}H_{40}O_{26}$ по Ходневу³⁾. Различие между этими 3 кислотами, для которых описаны соли, в том, что метапектиновая кислота растворима в холодной воде, а пектиновая и пектозиновая нерастворимы, но пектозиновая легко растворима в горячей воде, в которой пектиновая очень мало растворима. Пектиновая и пектозиновая кислоты выделяются сильными кислотами из водных растворов их щелочных

¹⁾ Феленсберг (1915) считает парапектин Фреми тождественным с пектином других авторов.

²⁾ Кальдуель (Caldwell, 1917) извлекал из плодов пектин повторенным кипячением с водою, полученные отвары сгущал вымораживанием, лед отцеживал кисеей и к фильтрату прибавлял немного $CaCO_3$ для нейтрализации. В таком виде раствор долго сохранял способность образовывать студень.

³⁾ Пектиновая кислота дает слизиной кислоту при действии азотной кислоты (Браконно, Реньо). Эрлих (1917, ор. с.) получил при гидролизе «пектиновой кислоты» (пектина?) галактозу и d-галактуроновую кислоту (изомер гликуроновой кислоты мочи).

солей; пектозиновая кислота образует студень также при остывании горячего водного раствора. При действии воды, кислот, щелочей эти 2 кислоты переходят в метапектиновую. — Феленберг ¹⁾, на основании своих опытов на пектиновых веществах плодов, пришел к следующим заключениям. Пектоза Фреми, которую он предлагает назвать *протопектином*, находится в незрелых и зрелых плодах, но отсутствует в перезрелых и гнилых. Она нерастворима в воде и не образует студня при варке с сахаром. При нагревании с водой, спиртом или разбавленными кислотами пектоза переходит в пектин; едкий натр переводит ее на холоду в пектиновую кислоту (осаждаемую соляною кислотою) и метиловый спирт. Пектин, по Феленбергу, есть метиловый эфир пектиновой кислоты; он находится в зрелых плодах, образует с водою коллоидальные растворы, осаждаемые спиртом, но не свертываемые большинством растворимых солей. Пектин бывает причиною образования студней в соках растений; можно получить студень, нагревая водный раствор пектина с сахаром и кальциевою солью органической кислоты.

Метапектиновая кислота из свекловицы, составляющая окончательный продукт превращения ряда пектиновых веществ, была ближе исследована Шейблером ²⁾. Он получал ее из свежих свекловичных выжимок (сердцевин или мякоти), промывая их спиртом, кипятя с известковым молоком и осаждая метапектиновую кислоту из фильтрата уксусною кислотою и спиртом. По Шейблеру она имеет состав $C_{12}H_{22}O_{11}$ и тождественна с *арабиноювю кислотою*, представляющею главную составную часть аравийской камеди ³⁾. Это аморфное, камедообразное вещество, хорошо растворимое в воде в слизистую, клейкую жидкость с кислотою реакцией; с небольшим количеством воды разбухает. Имеет вращательную способность, большую частью правую, иногда левую. При действии сильных кислот образует 2 сахаристых вещества, из которых одно—арабиноза имеет, по Килиани, состав $C_5H_{10}O_5$. Шейблер замечает, что выход метапектиновой кислоты из свекловицы бывает очень различен: свекловица некоторых годов дает ее много, а других—мало. При извлечении сока способом диффузии некоторое количество метапектиновой кислоты может переходить в раствор. Так как ее кальциевая соль растворима в воде, то метапектиновая кислота не удаляется из сока при дефекации и может попадать в сахарный песок (Вахтель, 1879). Фоточек и Себор (1899) сообщили, что „арабиновая кислота“ из свекловицы не имеет кислых свойств и представляет смесь непостоянного состава из арабана, галактана и глюкозана; при чем возможно, что они частью соединены друг с другом.

В то время, как метапектиновая кислота получается из свекловичных выжимок или сердцевин нагреванием со слабыми растворами щелочей, при нагревании с разбавленными минеральными кислотами Рейхардт ⁴⁾ получил из того же материала другое вещество, которое он назвал *парарабином* и которому дал тот же состав, как метапектиновой кислоте, т. е. $C_{12}H_{22}O_{11}$. От метапектиновой кислоты Шейблера парарабин отличается тем, что не имеет кислой реакции, нейтрален; но тем не менее дает соединения с баритом и окисью свинца.

¹⁾ Feltenberg, Chemical Abstracts, 9, 488 (1915); 11, 2122 (1917).

²⁾ Scheibler, Ber. 1873, 612, или Ж. Хим. Общ. 1873, [2], 386.

³⁾ Это отрицают Фоточек и Себор (Votocek, Sebor, Ch. Centralbl. 1899, II, 1022).

⁴⁾ Rümpler, Nichtzuckerstoffe d. Rübe, 166 (1898).

Баритовое соединение имеет состав $2 \text{Ca C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{11} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Парарабин отличается от метапектиновой кислоты еще тем, что не образует арабинозы или какого-нибудь другого сахара при кипячении с разбавленной серною кислотою. Из раствора в 1%-ной соляной кислоте парарабин выделяется в виде студенистого осадка, который по промывке и высушиванию при 100° обращается в белый, легко растираемый порошок. В воде он быстро разбухает в студень, который растворяется при нагревании с разбавленною кислотою. Из кислого раствора парарабин осаждается щелочамп, следовательно, относится противоположно метапектиновой кислоте. При долгом прикосновении со щелочью или нагревании с нею парарабин переходит в метапектиновую кислоту, и тогда получает способность давать арабинозу при кипячении с разбавленною кислотою. Выход парарабина из свекловицы так же различен, как выход метапектиновой кислоты. Из одного образца свекловичных выжимок Рейхардт извлек едким натром $38,5\%$ метарабиновой кислоты и после того растворил нагреванием с соляною кислотою 54% парарабина. Таким образом, в этих выжимках на целюлезу и все прочее оставалось лишь $7,5\%$. Рейхардт нашел, что агар-агар, привозимый из Китая, состоит и парарабина.

Койдль и Стросс¹⁾ принимают, что в пектиновых веществах заключаются 2 ядра: одно принадлежит к ряду галактозы и способно образовать слизевую кислоту, а другое—к ряду арабинозы и способно давать фурфурол. Они даже основывают на этом количественное определение пектиновых веществ в продуктах свеклосахарного производства.—Шривер (Schryver, 1916) при исследовании пектиновых веществ, извлеченных из разных растений, пришел к заключению, что во всех исследованных растениях находится одно и то же вещество со свойствами кислоты, которое он назвал *пектиногеном*. Щелочи при обыкновенной температуре превращают его в пектин, способный образовывать студни и имеющий состав $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_{16}$. При перегонке пектиногена с соляною кислотою образуется фурфурол в количестве, показывающем 1 группу C_5 на C_{17} . Пектиноген получали так: части растения прессовались, жмых обрабатывался теплым $0,5\%$ -ным раствором шавелевокислого аммиака, и полученный при этом раствор осаждался спиртовым раствором кислоты. Пектин получался из 2%-ного раствора пектиногена, сделанного щелочным, при 12-часовом стоянии, откуда осаждался равным объемом крепкой соляной кислоты.

Состав сока свекловицы, как и всякого растительного сока, очень сложный и не вполне известный, несмотря на многочисленные работы над ним. Главные составные части этого сока—вода и сахар. Рейсер (1913) принимает в среднем содержание воды около 76% по весу свекловицы; Пайен находил в силезской свекловице $83,5\%$ воды (при $10,5\%$ сахара). По Визнеру (1873) содержание воды колеблется от 79 до 88% (при 18 — 9% сахара). Кормовая свекла более водяниста, чем сахарная.

Сахар корня свекловицы есть почти исключительно сахароза; довольно редко сопровождается она небольшими количествами обращенного сахара или рафинозы. В других частях растения встречаются и другие сахара, декстроза, левулоза. Описание сахарозы см. в предыдущей главе. Содержание ее в свекловице подвергнуто очень большим колебаниям, смотря по части растения или даже бурака, по разновидности свекловицы, ее возрасту, удобрению, способу посева,

¹⁾ Koydl u. Stros, Ch. Centralb. 1914, I, 1975.

климатическим условиям, погоде, большему или меньшему количеству света во время роста. По Жирару (Girard, 1886) в 1-й год жизни свекловицы в корне накапливается до 100 гр. сахара, а иногда и до 150 гр. Во 2-й год он употребляется для развития органов.—Штамер (Lehrb. 114; 1874) в 15 определениях, сделанных на разных свекловицах, выращенных в Германия, находил от 12,4 до 17,1% сахара. Он обращает внимание на то, что разные бураки, взятые с одного и того же поля в одно время, могут представлять очень большие колебания в содержании сахара. Приведенные числа относятся к 10 свекловицам, росшим рядом.—Выше (с. 151) были приведены средние содержания сахара в русских свекловицах. Богданов (Словарь, 1178) принимает содержание сахара в сахарной свекловице 10—20%, иногда немного более, в среднем же 13—16%. По анализам Лаборатории Всероссийского Общества Сахарозаводчиков русские свекловицы кампании 1909—1910 г.г. содержали 15,7—22,8% сахара при доброкачественности сока 85,7—91,5 (Труды Лаб., Киев 1913, 25). Брим (Briem, Ch. Centr. 1909, I, 1601) замечает, что производство свекловицы на столько усовершенствовалось, что, при хороших урожаях на гектар, содержания 23—24% сахара ныне не составляют редкости. Доводили же содержание сахара до 26% (Липман). Дикорастущая свекла тоже содержит сахар, но лишь 1—3% по Липману.

Связь между содержанием сахара в корнях сахарной свекловицы и разными условиями видна из следующих наблюдений. Мегей (Mehay, цитир. у Штамера) нашел, что сахар появляется очень рано в свекловице. Корень ее, посеянной 15 мая, содержал 4 июня в своем соке 2,65% сахара. Затем содержание сахара в соке с течением времени возрастало и достигла максимума 12,6% 11 ноября. Герцфельд¹⁾, начиная с конца июля анализировал бураки каждую неделю и нашел в них следующее содержание сахара:

Неделя.	Содерж. сахара.	Неделя.	Содерж. сахара.
1	10,0%	6	14,3%
2	11,4	7	12,8
3	13,1	8	13,8
4	13,9	9	13,9
5	14,9		

Из таблицы видно, что в первые недели содержание сахара возрастало, а потом представляло колебания. Понижение, наблюдаемое на 7 й неделе, может-быть, было вызвано дождливою погодою.—Пелле²⁾ изучал связь между содержанием сахара и содержанием некоторых элементов в свекловице. Между содержаниями сахара и фосфорной кислоты отношение довольно постоянно: на 100 ч. сахара 0,97—1,28 ч. фосфорной кислоты. На 1 ч. магнелии приходится около 75 ч. сахара, на 1 ч. извести 60 сах. Отношения между количествами сахара и кали, натра, азота непостоянны. Пелле заключил из своих анализов, что фосфор в удобрениях должен быть полезнее других зольных элементов для образования сахара; так как на 1 ч. его приходится наибольшее количество сахара, по сравнению с другими элементами золы; азотистых же удоб-

¹⁾ Herzfeld, 1900, в Schander, Handb. d. Zuck. 55.

²⁾ Pellet, Jahresb. f. Ch. 1880, 1347 и Wurtz Diction de chimie, 1-re Suppl. 1466.

рений много не требуется.—Бараль сообщил, что большое содержание азотнокислых солей в свекловице сопровождается уменьшенным содержанием сахара. У 4 образцов свекловицы сухое вещество содержало:

	Азотной кислоты.	Сахара.
I	13,89%	17,21%
II	11,39	12,92
III	0,64	31,75
IV	0,68	52,86

В виду этого должно быть осторожным с употреблением азотнокислых удобрений при выращивании сахарной свекловицы. С этим согласно наблюдение Урбана, что сильное удобрение чилийской селитрой уменьшает процентное содержание сахара в свекле. Меркер (Mägsker) тоже заметил, что сильное удобрение чилийской селитрой, хотя увеличивает урожай растения, но понижает качество его. Он приписывает это тому, что селитра замедляет созревание свекловицы. Но чилийская селитра в смеси с растворимыми фосфорнокислыми удобрениями действовала, по Меркеру, хорошо. Одна растворимая фосфорная кислота не оказывала никакого влияния на урожай и качество свекловицы¹⁾.—Рюмплер (1880) наблюдал, что после калийного удобрения получается свекловица с увеличенным содержанием сахара. Напротив того, по Кеннгу (ор. с. II, 352) калийные удобрения не увеличивают урожая свекловицы, понижая в то же время чистоту сахара, что уменьшает и выход его на заводе. Коренвиндер (1882) сообщил, что свекловица, растущая в почве, богатой гумусом, при прочих равных условиях образует больше сахара, чем свекловица, растущая в почве, бедной гумусом.

Паньюль (Pagnoul, 1869) нашел, что более плотный посев свекловицы выгоднее редкого. Вес собранных с гектара бураков получается больше при редком посеве, но содержание сахара и чистота сока больше при плотном. В его опытах свекловица плотного посева содержала 14,5% сахара, а редкого 11,9%; солей в первом случае было 2,2 гр., а во втором 7,9 гр. на 100 гр. сахара. Выход сахара с гектара 6960 к. при плотном посеве и 6640 к. при редком. Крупные бураки беднее сахаром, чем мелкие; в тех же опытах Паньюля свекловица, содержавшая 14,5% сахара, имела средний вес 420 гр., а содержавшая 11,9% сахара, весила в среднем 1,4 к. Этот результат подтвержден Жакемаром (Jacquemart), который нашел также, что мелкие бураки дают более чистый сок. См. также выше с. 161. Должно заметить, что не всегда крупный бурак беднее сахаром мелкого. Шгамер (I. с.) привел следующие примеры бураков одного сорта и собранных с одного поля.

Вес бурака.	Содерж. сахара.	Чистота.
586 гр.	12,4%	81,1
690 „	13,8	87,2
290 „	13,1	79,5
532 „	17,1	90,0

По исследованиям Лавенира (Lavenir, в словаре Бюрца) для каждой породы свекловицы существует известный вес бурака, соответствующий наибольшему содержанию сахара; если бурак имеет больший или

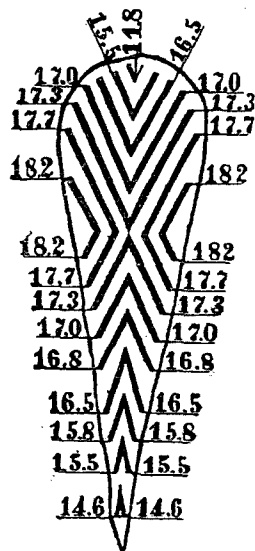
¹⁾ Barral, Jahresb. f. Ch. 1880, 1065, Urban, Wagner's J. 1906, II, 234; König. Ch. d. menschl. Nahrungsmittel, II, 352 (1880).

меньший вес, то содержание сахара уменьшается. Напр., свекловица вильморен белая имела наибольшее содержание сахара 17% при среднем весе ее 630 гр.

Дюрен (1889) сообщил, что если во время роста свекловицы лишить ее света, то накопившийся в корне сахар исчезает вследствие расхода его на дальнейшее развитие растения. С этим согласно показание Стракоша (1906), по которому, если во время роста свекловицы мало прямого солнечного света, то содержание сахара в ней получается уменьшенное, и в то же время увеличивается в соке содержание сахара. Штромер выращивал рядом свекловицу открыто на солнце и в тени дерева. В солнечных экземплярах сухое вещество корня содержало 75,02% сахарозы, а в затененных 69,16%. Штифт (1912) сообщил, что если во время роста свекловицы света мало, то сильно развиваются листья на счет корня, и вместе с тем образуется мало сахара.—Герке (1912) нашел, что при возрастании количества воды во время роста свекловицы увеличивается вес листьев и корня на 15—20%. Процент сахара понижается, но абсолютное количество его возрастает. Уменьшается количество вредного азота, качество свекловицы улучшается; она дает больший выход сахара и меньше патоки.—Сакс (1906) сделал наблюдение, что, чем богаче свекла сахаром, тем чище он бывает¹⁾.

Сахар в корне свекловицы распределен неравномерно. Головка обыкновенно беднее сахаром и чистота сока в ней меньше, чем в остальной части корня. Вследствие этого на заводах часто головку отрезают и не берут в работу. Но Штамер советует соблюдать в этом отношении осторожность, так как здесь имеет значение индивидуальность свекловицы, и иногда разница в сахаристости и чистоте с остальными частями корня не настолько велика, чтобы следовало бросать головки. Липман, на основании многих имеющихся в литературе анализов разных частей бурака, заключил, что содержание сахара в вертикальном направлении возрастает сверху вниз до некоторой средней части, за которой при дальнейшем движении вниз убывает до конца корня. В горизонтальном направлении содержание сахара возрастает от центра к периферии, достигает максимума на некотором расстоянии, за которым убывает по направлению к коже. Из клеток паринхимы наиболее богаты сахаром лежащие рядом с камбием сосудистых пучков. Шубарт (Schubart, 1906), на основании своих анализов дал схематический чертеж распределения в корне свекловицы процентного содержания сахара, представленный на рис. 832²⁾.

Рис. 832.



¹⁾ О связи содержания сахара в свекловике с разными условиями (кроме цитат, приведенных выше): Rümpler, Jahresb. f. Ch. 1880, 1334; Corenwinder, Comptes rendus 95, 1033 (1882); Pagnoul и др. в Wurtz Diction., 1 Suppl. 1467. Durin, Jahresb. f. Ch. 1889, 2108; Strakosch, Wagner's J. 1906, II, 234; Herke ib, 1912, II, 306; Sachs, Ch. Zeit. 1906, 434; Strohmer, Ch. Centralbl. 1911, I, 1065; Slift ib. 1912, I, 668.

²⁾ См. также Zlobinski, Wagner's J. 1903, II, 282.

В свежей свекловице обращенный сахар большею частью отсутствует; при хранении бураков количество его увеличивается. Герцфельд (Herzfeld) нашел в 1893 г. 0,05—0,06% обращенного сахара в диффузионной соке, 0,12 и 0,18% в соке 1894 г. ²⁾ По сообщению Зуева (Сахаристые вещества, 78; Киев 1908) содержание обращенного сахара в свекловице были следующие в разные сроки ее хранения: I) после 1-й недели 0,14%, после 2-й 0,16%, после 11-й и 12-й по 0,17%; II) 15 сент. 0,008%, 15 ноября 0,014%, 15 дек. 0,27% и 15 марта 0,4%. Пелле (Pellet, Сп. Abstr. 10, 983) находил в только что вынутых из почвы бураках 0,04—0,5% глюкоз, наичаще 0,05—0,08%; количество их остается довольно постоянным в течение всего периода роста свекловицы и не находится в какой-либо связи с содержанием сахарозы. В вынутой из земли свекловице содержание глюкоз не возрастает при лежании несколько часов на воздухе; при правильном хранении бураков 5—6 мес. содержание глюкоз увеличивалось не более, как на 0,18%. Герцфельд (1884) замечает, что в свекловице нередко принимали за обращенный сахар какие-то другие вещества, восстанавливающие Фелингову жидкость.

Рафиноза, $C_{18}H_{32}O_{16}$, была открыта, названа и снабжена верною формулой Луазо (Loiseau, 1876). Он нашел ее в свекловичной патоке. Потом существование ее было подтверждено многими другими химиками. Шейблер еще в 1870 г. заметил, что в продаже встречается сахарный песок с необыкновенно большою вращательною способностью и приписал это примеси декстрина. После называли эту сильно вращающую примесь в сахаре Pluszucker. Толенс (1885) показал, что это вещество есть рафиноза. Он же нашел, что рафиноза тождественна с госипозою, найденною раньше Ритгаузенем в семенах хлопчатника. Рафиноза была найдена затем в ячмене, и, по Шейблеру, она вообще распространена в растениях. Аннет (Annette, 1917) нашел ее в семенах джута; она встречается также в ростках пшеницы и в эвкалиптовой манне. Шейблер выделял рафинозу из патоки кипячением со стронцианом, с которым рафиноза дает труднорастворимое соединение, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2SrO$. В дальнейшем очищении пользовались трудною растворимостью ее в спирте. Рафиноза кристаллизуется с 5лями воды, которую выделяет при 80—105°; сладкого вкуса не имеет. Ее вращ. спос. +105°¹⁾. При действии азотной кислоты рафиноза дает 22—23% слизиной кислоты (Толенс, 1885). При действии верхних дрожжей рафиноза распадается на левулозу и меллибиозу ($C_{12}H_{22}O_{11}$); эмульзин разлагает рафинозу на галактозу ($C_6H_{12}O_6$) и сахарозу (Нейсег, 1907). Зуев (1911) нагревал рафинозу в 0,5%-ном растворе в воде в водяной бане и заметил, что при долгом нагревании она медленно разлагается, что выражается сперва в возрастании редуцирующей способности (уже после 1 часа), а потом (после 12 час.), и в небольшом понижении поляризации. Пелле (Pellet) и другие (1889) высказали мнение, что рафиноза не предсуществует в свекловице, что она искусственный продукт, образовавшийся от действия щелочей, извести или стронциана на сахарозу. Но Герлес (Herles, 1889) показал, что при действии извести на сахарозу рафиноза не образуется, а Липман выделил ее из первоначального свекловичного сока, действуя стронцианом на хо-

1) Rümpler, Nichtzuckerstoffe, 209.

2) Описание рафинозы и ее соединений помещено в Rümpler, op. c. 196, и в Lippmann, Ch. d. Zuckerarten, II, 1623 (1904).

лodu. Теперь считается установленным, что рафиноза находится в свекловице уже готовою. Однако она встречается в ней непостоянно, и при том всегда в малых количествах. Липман находил средним числом 0,02⁰/₀ рафинозы в свекловице. Поэтому в первом продукте сахарного песка она отсутствует и накапливается в патоке, где содержание ее может дойти до 3⁰/₀ ¹⁾. Замечено, что содержание рафинозы увеличивается, если свекловица подвергалась замерзанию (Герцфельд, 1889), а также при некоторых особенностях погоды во время роста свекловицы. По Герцфельду (1906) образованию ее содействует холодное лето. По тому же автору рафинозы бывает сравнительно много в свекловице, выросшей во влажном климате на почве, богатой питательными веществами. Что касается замерзания, то Герцфельд (1889) высказал следующее мнение. Замерзшая свекла по оттаивании легко загнивает; при этом пектиновые вещества клеточных оболочек переходят в раствор, и галактоза, образуемая из них, сочетается, под влиянием какого-нибудь фермента, с сахарозой. Сочетание галактозы с сахарозой и есть рафиноза ²⁾).

При оценке свекловицы обращается внимание не только на процентное содержание в ней сахара, но и на степень его чистоты, на количество других растворимых в воде веществ, называемых *несахаром* (Nichtzucker). Процентное содержание сахара в сухом остатке выпаривания свекловичного сока называется *чистотой сока, доброкачественностию сока* (Reinheit des Saftes, Reinheitsgrade, Reinheitsquotient des Saftes). Напр в 3 русских районах возделывания свеклы в 1889 г. чистота была от 78,9 до 85,2. По Богданову доброкачественность свекловичного сока бывает вообще от 70 до 90. Если свекловица содержит меньше 11 ⁰/₀ сахара и доброкачественность ниже 75, то, по тому же автору, в России считают невыгодным с нею работать. Несахар состоит из малых количеств большего числа веществ, частью минеральных, частью органических. Минеральный несахар есть растворимая в воде зола, состоящая преимущественно из солей калия и натрия.

Содержание золы в корнях свекловицы (с 79—88⁰/₀ воды), по Визнеру, от 0,5 до 1,2⁰/₀; 70—80⁰/₀ этой золы растворимы в воде. Таким образом большая часть минеральных веществ свекловицы в воде растворима. Брим (Brim, Wagner's J. 1878, 782) нашел в 49 образцах свекловичного сока 0,412—1,385⁰/₀ золы; чем больше было золы, тем больше было и несахара вообще. В золе свекловицы находятся обыкновенные составные части растений: калий, натрий, кальций, магний, железо, марганец, хлор, кислоты: угольная, фосфорная, серная и кремневая. Грандо (Grandeu, 1861) нашел в золе свекловицы рубидий, что было после подтверждено Липманом. Липман (Ber. 1888 г., 3492) находил в свекловице борную кислоту, ванадий, марганец, медь, цезий; последние 3 лишь следами, но ванадий иногда бывает в определенных количествах ³⁾. Растворимая часть золы свекловицы состоит из угле-

¹⁾ Штрומר замечает, что если в патоке наблюдается вращательная способность большая, чем соответствует содержанию сахара, то это еще не доказательство присутствия рафинозы; ибо в патоке могут быть продукты разложения сахарозы нагреванием, которые тоже имеют более значительную вращат. способн., чем у сахарозы.

²⁾ Herzfeld, Wagner's J. 1889, 939; Ch. Centralbl. 1906, II, 894; Neuberg, Ch. Repert. 1907, 46.

³⁾ Не попадает ли ванадий из фосфорнокислых удобрений?

кислых, сернокислых и хлористых солей калия и натрия; переходят в раствор тоже небольшие количества фосфорной и кремневой кислот (Штамер). В свекловице нет углекислых солей, и основания, соединенные с углекислотою в золе, находились в живом растении в соединении со многими органическими кислотами, частью иногда с азотною кислотою. В виду этого иногда вес золы в анализе показывают без углекислоты; высчитанная таким образом зола наз. *чистою золою* (Reinasche).

Ильенков¹⁾ нашел в свекловице, выросшей в 1859 г. в Тульской губ. на черноземной, удобренной навозом почве, следующий состав золы:

SiO ₂	9,00%	CaO	4,32%
P ₂ O ₅	11,10	MgO	5,00
SO ₃	3,02	K ₂ O	48,11
CO ₂	12,20	Na ₂ O	4,30
Cl	0,98	Fe ₂ O ₃	2,61
		Сумма	100,64 ²⁾

Параллельно с улучшением культуры свекловицы в течение ряда годов замечено уменьшение содержания золы в ней и изменение состава последней; между тем как сахаристость свекловицы в то же время возрастала. По числам, приведенным у Рюмплера³⁾, видно следующее. По анализам, имевшимся в литературе до 1871 г., вычислены средние содержания чистой золы в сухом веществе бураков 3,86% и листьев 17,58%.

В 100 ч. сухого вещества. В 100 ч. чистой золы.

	Бураки.		Листья.	
K ₂ O	2,127 ч.	5,007 ч.	55,11 ч.	28,48 ч.
Na ₂ O	0,386	2,576	10,00	14,65
CaO	0,207	2,576	5,36	14,65
MgO	0,291	2,634	7,53	14,98
Fe ₂ O ₃	0,036	0,172	0,93	0,98
P ₂ O ₅	0,424	1,213	10,99	6,90
SO ₃	0,147	0,912	3,81	5,19
SiO ₂	0,070	0,564	1,80	3,21
Cl	0,200	2,016	5,18	11,47

Соответственные средние содержания по анализам, сделанным в периоде 1870—1880 гг., были следующие:

В 100 ч. сухого вещества. В 100 ч. чистой золы.

	Бураки.		Листья.	
K ₂ O	1,858 ч.	3,175 ч.	49,33 ч.	24,78 ч.
Na ₂ O	0,258	1,693	6,85	13,15
CaO	0,283	3,293	7,46	23,90
MgO	0,320	1,054	8,49	8,90
Fe ₂ O ₃	0,059	0,019	1,54	0,25
P ₂ O ₅	0,549	0,370	14,46	3,32
SO ₃	0,208	0,672	5,05	5,04
SiO ₂	0,120	2,146	3,20	14,81
Cl	0,153	0,756	4,10	6,47

¹⁾ Ильенков, Исследование о возможности употребить молочную кислоту для извлечения углекислой извести из костяного угля. СПб. 1865, с. 44.

²⁾ Содержание золы в свекловичах с показанием содержания некоторых составных частей золы приведено в Stammer, Lehrb. d. Zusk. 116 (1874). О золе в соке русской свекловице и связи содержания сахара и золы, Бородулин, Ж. Хим. Об. 1873, [1], 327.

³⁾ Rümpler, Nichtzuckerstoffe d. Rüben, 15 (1898).

В высушенных бураках было 3,77⁰/₀ золы и в высушенных листьях 13,08⁰/₀ ее.

Средние содержания в сухом веществе по анализам, сделанным в 1892—1894 г.г., были:

Чистая зола.	Бураки.	Листья.
	2,73 ⁰ / ₀	14,94 ⁰ / ₀
K ₂ O	0,95	2,66
Na ₂ O	0,57	3,81
CaO	0,33	2,12
MgO	0,25	0,72
P ₂ O ₅	0,23	0,63
Cl	0,27	1,99

Согласно с показанным здесь уменьшением содержания золы в свекловице с течением времени, Герцфельд (1891) нашел в утфилых одного завода в 1872 г. 6,4⁰/₀ золы, в 1880 г. 4,67⁰/₀ и в 1890 г. 2,44⁰/₀. Прогрессивное уменьшение содержания золы наблюдалось лишь до конца XIX стол., потом содержание сделалось постоянным с небольшими колебаниями по годам. Фирма Кнохе (Knosche), занимающаяся культурой свекловичных семян, сообщила следующие средние содержания золы в свекловице по годам:

Год.	Зола.	Год.	Зола.	Год.	Зола.
1888	0,73 ⁰ / ₀	1896	0,53 ⁰ / ₀	1904	0,49 ⁰ / ₀
1889	0,74	1997	0,51	1905	0,45
1890	0,79	1898	0,43	1906	0,43
1891	0,68	1899	0,43	1907	0,41
1892	0,45	1900	0,47	1908	0,44
1893	0,52	1901	0,49	1909	0,54
1894	0,62	1902	0,45		
1895	0,53	1903	0,45		

Несмотря на достигнутое постоянство содержание золы, сахаристость свекловицы продолжала возрастать; напр. в 1900 г. содержание сахара было 17,7⁰/₀, а в 1909 г. 20,46⁰/₀¹⁾. Что касается состава золы, то средние результаты анализов свекловицы до 1871 г. при сравнении с позднейшими анализами показывают, что вместе с улучшением свекловицы (в смысле сахаристости) произошло уменьшение содержания щелочей и увеличение содержания кальция, магния и фосфорной кислоты. Достижение известного минимума золы, не понижающегося при дальнейшей культуре, показывает, что достигнутое содержание зольных составных частей есть наименьшее необходимое для жизни растения.

Шампион и Пелле нашли, что в среднем в цельной свекловице (с листьями) на 100 ч. сахарозы бывает 14,3 ч. минеральных веществ (без CO₂) и от 2 до 3,38 ч. азота. Выше (с. 165) упоминалось, что наблюдается постоянное отношение между содержанием сахарозы и содержанием фосфорной кислоты в цельной свекловице. Довольно постоянны также содержания извести и магнзии; но содержания N, K и Na непостоянны. Оказалось однако, что сумма эквивалентов кали и натра довольно постоянна на 100 ч. сахарозы; следовательно, калий и натрий могут замещать друг друга в свекле без вреда для накопления сахара. Бураки, выращиваемые в Силезии, содержат много-

¹⁾ Schander, Stohmanns Handb. d. Zuck. 67 (1912).

натра, а выращиваемые во Франции содержат больше кали; между тем богатство сахаром их одинаково. Пелле заметил также, что в Германии буракп содержат гораздо меньше азота, чем во Франции.

По количеству среди составных частей золы свекловицы кали занимает первое место и потому свекловица принадлежит к растениям, которые Либих называет калийными. Он заметил, что это, вообще, растения, образующие много углеводов. В опытах выращивания растений в горшках Гельригель (Hellriegel) нашел, что при незначительности содержания кали в почве, образование сахара чрезвычайно падает; весь калий, какой имеется, тогда оказывается в листьях, а корень представляет слабо развитый орган с очень водянистым соком¹⁾. Андрлик (Ch. Centr. 1909, I, 1587), сравнив многие анализы свекловицы, заметил, что в сахаристых корнях ее бывает больше кали и меньше натра. С увеличением содержания азота понижается сахаристость. Стоклаза (Ch. Centr. 1908, I, 747) нашел, что хлорофил свекловицы содержит 0,43% K_2O . Он полагает, что кали содействует каталитически в хлорофиле синтезу углеводов и что 1 гр. K_2O производит 25—27 гр. сахарозы. Матужек (Matousek, Ch. Centr. 1914, I, 1509) исследовал распределение калийных солей в свекловице микрохимическим путем. Он замораживал разрезы ее и помещал их в раствор двойной азотистой соли кобальта и натрия (натрио-кобальтгексанитрита); присутствие калия обнаруживалось желтым окрашиванием. Оказалось, что калий находится во всех частях растения, но в различных количествах. В корне содержание калия возрастало по направлению к головке. По микрохимическим исследованиям Стоклазы (ib. 1912, II, 1307) наибольшее количество калия находится в пластинке листа; его много во всех клетках паренхимы и в клетках устьиц, но остальные клетки эпидермиса беднее калием.

К минеральным составным частям свекловицы относятся некоторые вещества, не находящиеся в золе; таковы: свободная или растворенная углекислота, аммиак, азотная кислота в своих солях. Углекислота образуется в тканях свекловицы как продукт дыхания растения.— Аммиак встречается лишь в незначительных количествах; Иессер (Iesser, 1895) нашел в соке свекловицы только 0,006—0,008% NH_3 .— Азотнокислые соли бывают в свекловице иногда в значительном количестве. Особенно большим содержанием азотнокислого кали отличалась французская свекловица. Во Франции даже добывали селитру из осмотических вод, получаемых при переработке свекловичной патоки²⁾. Лепле (Lerlay, 1885) находил в 100 к. свекловицы 43—342 гр. селитры. В Германии никогда не встречали такие большие количества селитры в свекловице, что, по мнению Рюмплера, происходит от разного способа удобрения полей под свекловицу во Франции и в Германии. Дельвиль (Delville, 1878) наблюдал в Бельгии однажды столь большое содержание селитры в утфиле, что во время центрифугирования его произошел взрыв. В этом утфиле было 15—20% кристаллов азотнокислого кали. После взрыва содержимое обратилось в углистую массу, содержащую углекислые соли и азотистокислые кали. Зутер и Альвенс (Sutter, Alwens) находили в свекловице до 3,49% азотной кислоты по расчету на сухое вещество; по Целеру (Zöller) свекловица

¹⁾ Такое же полезное действие калия для образования сахара в свекловице наблюдал Stoklasa, Ch. Centralbl. 1912, II, 1307.

²⁾ См. во II т. Техн. X. с. 69 и 119.

содержит 0,324—0,926‰ азотной кислоты; Шульце нашел 0,013—0,285‰ ее и 0,0063—0,0285‰ аммиака в свекловичном соке¹⁾. По мере созревания растения содержание азотной кислоты понижается.

В свекловичном соке и продуктах его переработки найдено множество растворимых в воде органических веществ, азотистых и безазотистых, но они находятся лишь в малых количествах. Большая часть их не была выделена непосредственно из свежего сока, а получена из различных отбросов переработки этого сока на свеклосахарных заводах, преимущественно из патоки, представляющей последний маточный раствор кристаллизации сахара. Понятно, что растворимые вещества, находясь в соке в небольшом количестве, накапливаются в маточном растворе и чрез это делаются доступными для химического исследования. Но с другой стороны в патоке и других отбросах производства могут оказаться вещества, которых не было в первоначальном соке, но которые образовались из настоящих составных частей его при действии тепла, известия, ферментов и пр. Некоторые вещества могли образоваться в самой свекловице во время ее хранения²⁾.

Из органических кислот найдены: щавелевая ($C_2H_2O_4$), малоновая ($C_3H_4O_4$), янтарная ($C_4H_6O_4$), глютаровая ($C_5H_8O_4$), адипиновая ($C_6H_{10}O_4$), трикарбалиловая ($C_6H_8O_6$), аконитовая ($C_6H_6O_6$), гликолевая ($C_2H_4O_3$), глиоксиловая ($C_2H_2O_3$), яблочная ($C_4H_6O_5$), винная ($C_4H_6O_6$), лимонная ($C_6H_8O_7$), оксилимонная ($C_6H_8O_8$). Все кислоты при жизни растения бывают соединены с основаниями, преимущественно с кали. Щавелевая кислота частью соединена с известью.

Раньше всех кислот была замечена щавелевая кислота, найденная Пелузом в 1831 г. Вейсберг (1893) нашел в свекловице 0,0654‰ щавелевой кислоты в виде солей, растворимых в воде, и 0,062‰ в виде солей, растворимых в соляной кислоте; в свекле, анализированной Арбенцем (Arbenz, 1917), было 0,03‰ щавелевой кислоты по расчету на сухое вещество. Щавелевая кислота находится не только в корнях, но и в листьях свекловицы. Герцфельд (1894) находил в 100 к. листьев от 613 до 1355 гр. щавелевой кислоты, при чем часть ее была соединена с известью. Свежий сок корня свекловицы легко растворяет щавелевокислую известь (Шейблер). Так как чистые растворы сахара растворяют лишь незначительное количество щавелевокислой извести (Якобсталь, 1868), то должны быть в свекловичном соке другие вещества, которые растворяют эту соль. Щавелевокислая известь оказывается в растворе после сатурации свекловичного сока на заводе и потом выделяется во время выпаривания его. В этом случае растворению может помогать сахарат извести, так как, по опытам Рюмплера, щавелевокислая известь растворима в воде в присутствии известкового сахара. Например, водный раствор, содержащий 25,8‰ сахара и 2,993‰ извести, растворил 0,052‰ щавелевокислой извести $CaC_2O_4 + H_2O$ (Rümpfer, op. c. 68). Но возможно, что в сатурационном соке помогают растворению этой соли и другие вещества, в нем находящиеся. — В известковых осадках, выделявшихся в выпарных аппаратах свеклосахарных заводов, Липман (1878, 1891) находил кислоты щавелевую, янтарную, глютаровую, адипиновую, трикарбали-

¹⁾ König, Chemie d. menschlichen Nahrungs- u. Genussmittel, II. 246 (Berl. 1880).

²⁾ Органические вещества, найденные в свекловичном соке и продуктах его переработки, описаны с изложением способов выделения, в Rümpfer, Die Nichtzuckerstoffe der Rüben, 41—418, Braunsch. 1898.

ловую, гликолевую, глиоксилевую, яблочную и винную.—Относительно аконитовой кислоты Рюмплер (ор. с. 145) считает возможным, что она не предсуществовала в соке, а образовалась из лимонной кислоты, в нем бывшей, при долгом нагревании; так как известно, что лимонная кислота переходит частью в аконитовую при долгом кипячении в воду.

Пекло¹⁾ имел свекловицы, содержавшие очень много крахмала, но в остальных отношениях бывшие вполне здоровыми. Ткань имела много трещин, которые, по мнению Пекло, были причиною накопления крахмала. Можно вызвать искусственно появление крахмала в свекловице, если разрезанную свекловицу смочить водою или положить в сахарный раствор. Щели в тканях между клетками вышеупомянутой свекловицы могли произойти, по мнению того же исследователя, от чрезмерно большого содержания сахара.

В свекловичном соке могут находиться растворимые пектиновые вещества, происходящие от действия воды и других веществ на нерастворимые пектиновые вещества, находящиеся в стенках клеток свекловицы, где они составляют межклеточное вещество. Их называют иногда *пентозанами*²⁾. Кремерс и Штифт (1898) нашли в свекловичной резке на 100 ч. сахара 9,8 ч. пентозанов и в сгущенном соке 1,1 ч. В диффузионном соке их было так мало, что не могло быть доказано реакцией образования фурфурола. Во время диффузии только небольшая часть пентозанов резки переходит в раствор. При дефекации, сатурации и выпаривании они не разрушаются и накаплиются в утиле, в котором составляют около $\frac{1}{4}$ органического несахара; большая часть их остается в сахарном песке, а в патоке их бывает мало. Калабреззи (Calabresi, 1906) заметил, что в корнях свекловицы малому содержанию сахара обыкновенно сопутствует большое содержание пентозанов.—Липман (1887) выделил из дефекационного осадка *γ-галактан*, $C_6H_{10}O_5$, белое аморфное вещество с вращательною способностью $+238^\circ$, легко растворимое в воде, дающее при нагревании с азотною кислотою слизевую кислоту и переходящее при кипячении с разбавленными кислотами в галактозу ($C_6H_{12}O_6$).—Липман (Ber. 1887, 3201) нашел однажды в пене, полученной при уваривании свекловичного сока, фитостерин, олеиновую кислоту, глицеринофосфорную кислоту и бетанин. Он же (ib. 3298) нашел в одном свекловичном соке пирокатехин, $C_6H_6O_2$. Пирокатехин может быть причиною ошибки при определении сахара Фелинговою жидкостью, так как ее восстанавливает. Липман считает возможным, что пирокатехин бывает причиною пожелтения продажного белого сахара современем, ибо пирокатехин при окислении дает бурый продукт.—Иногда сахарный песок пахнет ванилью. Шейблер и потом Липман (1880) нашли, что это происходит от нахождения небольшого количества ванилина, $C_8H_8O_3 = C_6H_3(CH_3O)(OH).COH$. Он может быть продуктом разложения кониферина, $C_{16}H_{22}O_8$ (гликозида кониферилового спирта), который найден в свекловице Визнером (1867).—Рюмплер (Ch. Ber. 1903, 123) нашел в неомыляемой части свекловичного сока новый изомер холестерина, который он назвал бетастерином.—Липман (1898) выделил из свекловичного сока смолистое вещество, пл. около 278° , вращающее плоск. пол. вправо ($+65^\circ$), дающее при окислении азотною кислотою изофта-

¹⁾ Peklo, Ch. Centralbl. 1909, I, 1587.

²⁾ О пентозанах см. в VI т. Техн. X., стр. 305.

левую кислоту и при сплавлении с едким кали протокатеховую кислоту. Андрилик и Фоточек (1898) нашли в насыщенном осадке *свекло-смоляную кислоту*, $C_{22}H_{36}O_2$; спиртовый раствор ее вращает плоск. поляр. вправо (вращ. спос. $+74,4^\circ$), т. пл. $299-300^\circ$, с сернию кислоту и укусным ангидридом дает такое же окрашивание, как холестерин. Смоленский (1911) получил при нагревании диффузионного сока до $75-85^\circ$ осадок, который давал такую же цветную реакцию (красное окрашивание) с серною кислоту и укусным ангидридом, как свекло-смоляная кислота Андрилика и Фоточека. Оказалось, что здесь находится вещество состава $C_{28}H_{44}O_8$, представляющее сочетание свекло-смоляной кислоты с гликуроновою, так как обе кислоты были получены при гидролизе первоначального вещества кислотами или щелочами. По Коберту (1914) свеклосмоляная кислота $C_{22}H_{36}O_2$ принадлежит к сапонинам; сапонины находятся тоже в листьях и семенах свекловицы. Он полагает, что от присутствия сапонинов воды, спускаемые со свеклосахарных заводов, ядовиты для рыб¹⁾.

Мясо свекловицы иногда окрашено в красный цвет. Это красящее вещество мало исследовано²⁾. — Сок белой свекловицы на воздухе быстро делается сперва красным, а потом почти черным. Причина этой окраски еще не установлена, и о ней существуют разные мнения. По Бертрану (1896) быстрое потемнение на воздухе свекловичного сока происходит от окисления тирозина воздухом под влиянием диастатического фермента, тирозиназа. Тирозин в свекле был найден Липманом (1884); Бертран тоже выделил и нашел приблизительно в количестве 0,0005%, равномерно распределенным во всем соке. Е. Шульце (1907) нашел, что в тех свекловицах, которые он исследовал, почернение сока происходило не от тирозина или гомогентизиновой кислоты, из него образующейся. Но он допускал возможность существования свекловиц с большим содержанием тирозина и что в почернении сока такой свекловицы тирозин участвует. Гонерман (1908) высказал тоже, что потемнение свекловичного сока происходит не от гомогентизиновой кислоты, а от соединенного действия тирозиназа, солей закиси железа, пирокатехина и воздуха. Пирокатехин можно извлечь из свекловицы (см. выше стр. 174). Графе (1908) убедился, что в соке свекловицы, и в свежем, и в стоящем, нет гомогентизиновой кислоты, и потому потемнение сока нельзя приписывать ей. Тирозин, по его мнению, тоже не участвует здесь, и, если его прибавить, то после большую часть его можно извлечь без изменения. Он, подобно Гонерману, считает вероятным, что потемнение свекловичного сока происходит от пирокатехина. Если на слабый раствор пирокатехина подействовать в присутствии воздуха ферментом, извлеченным из свеклы, то вскоре раствор темнеет. По мнению Крутвига (1902) потемнение свекловичного сока происходит не от какого-либо особенного хромогена; бурый цвет патоки бывает следствием нагревания сахара с основаниями. Однако потемнение сока происходит еще до нагревания его с известью. Приписывали потемнение сока попаданию в него железа из инструментов, которыми режут свеклу. Но

¹⁾ Lippmann, Wagner's J. 1898, 835; Andrilik u. Votocek, Ch. Centralbl. 1898, I, 621, или Rümpler, op. c. 506; Smolenski, Ch. Centr. 1911, I, 1517; Kobert, ib. 1914, I, 1962 и 2186.

²⁾ О красящем веществе свеклы см. Rümpler, Nichtzuckerstoffe, 234 (1898); Reinke, Wagner's J. 1882, 746.

Вахтель (1879) убедился, что красящее вещество свекловичного сока не содержит железа¹⁾.

Азотистые органические вещества, найденные в свекловичном соке, принадлежат к белковым веществам, глицинам, амидам, аминам, ксантиновым и пиридиновым соединениям и энзимам.—Из аминов найдены: бетанин ($C_5H_{11}NO_2$) Шейблером (1866), холин ($C_5H_{15}NO_2$) Липманом (1887). В утилиях разных заводов Шейблер (1869) находил 0,291—1,351 ч. бетанина на 100 ч. сахара; в свекловице содержали бетанина было, по Шейблеру, 0,1—0,25⁰/₁₀₀. Он накапливается в патоке.—Из глицинов найдены: лейцин ($C_6H_{13}NO_2$, Липман 1884), изолейцин ($C_6H_{13}NO_2$, Эрлих 1903), тирозин ($C_9H_{11}NO_3$, Липман 1884), аспарагиновая ($C_4H_7NO_4$) и глютаминовая ($C_5H_9NO_4$) кислоты. Лейцин и тирозин находились в ростках проросших бураков и в патоке.—К амидам относятся аспарагин ($C_4H_8N_2O_3$) и глютамин ($C_5H_{10}N_2O_3$). Аспарагин был замечен в свекловице Дюбрэнфо в 1850 г.; Россьион (Rossignon) находил 2—3⁰/₁₀₀ его. Аспарагин во время обработки свекловичного сока на заводах постепенно разлагается с выделением аммиака. Это выделение бывает заметно во всех операциях, начиная с дефекации и до обработки утилия. Вследствие потери аммиака сок, имеющий после сатурации щелочную реакцию, делается при выпаривании сперва нейтральным, а потом даже кислым. По этой же причине в патоке, вместо аспарагина, накапливается аспарагиновая кислота, имеющая кислую реакцию. Глютамин и глютаминовая кислота найдены в свекловичном соке Е. Шульце. В свекловицах из одних местностей преобладает аспарагин, в других глютамин.—Липман (1896) выделил из патоки, после удаления из нее сахара, ксантин ($C_5H_4N_4O_2$), гуанин ($C_5H_5N_5O$), гипоксантин ($C_5H_4N_4O$), аденин ($C_5H_5N_5$), карнин ($C_7H_8N_4O_3$), которые принадлежат к ксантиновым соединениям, кроме того аргинин ($C_6H_{14}N_2O_2$), гуанидин (CH_5N_3), алантоин ($C_4H_6N_4O_3$), вернин ($C_{16}H_{10}N_8O_8$). Ксантиновые соединения получают при разложении нуклеинов, входящих в состав клеточных ядер. Возможно, что и здесь, по крайней мере частично, они происходят из ядер клеток свекловицы.—Андрлик (1911) нашел в свекловичной патоке гуанил-пентозид ($C_5H_8O_4 \cdot C_5H_5N_5O \cdot 2H_2O$). кристаллическое вещество с левою вращат. способностью.—Липман (1893) наблюдал осадок, выделившийся из свекловичного сока после сатурации, который оказался цитрациновою кислотою, $C_6H_5NO_4$, представляющею диоксипиридин-карбоновую кислоту, $C_5H_2(OH)_2(CO_2H)N$.—Из белковых веществ Михаэлис (Michaelis, 1855, 1857) нашел альбумин, легумин и растительный клей в свекловичном соке. В 1000 гр. его было 1,36—2,21 гр. альбумина, 2,02—2,25 гр. легумина, 0,65—1,16 гр. раст. клея (Rümpfer, op. c. 326).

К азотистым органическим веществам свекловицы относятся энзимы или растворимые в воде ферменты. Бертран (1896) нашел в свекловичном соке *тирози́наз*, обладающий способностью окислять кислородом воздуха органические вещества. Действию этого фермента приписывает Бертран потемнение свекловичного сока на воздухе (см. выше стр. 175). Он находится в сосудистых пучках свеклы и очень чувствителен к нагреванию (60—70° в течение 10 мин. его убивают), высушиванию и действию спирта. По Гонерману (Ch. Repert.

¹⁾ О потемнении свекловичного сока: Wachtel, Wagner's J. 1879, 714; Grafe ib. 1908, II, 205; Bertrand, Ber. 1896, [2], 561, и Ch. Repertorium 1896, 244; E. Schultze, Ch. Centralbl. 1907, I, 977; Gonnermanu ib. 1900, II, 984, и 1908, I, 421; Grafe ib. 1583; Krutwlg; ib. 1902, II, 1216.

1906, 155) тирозиназ очень сильный фермент. Он разлагает многие глюкозиды (напр. арбутин, амигдалин) и алкалоиды (напр. кокаин, морфин, атропин). Тирозин он обращает в гомогентизиновую кислоту. Тирозиназ встречается, кроме свекловичицы, в корнях других явнотрачных растений и во многих грибах¹⁾.—Бах и Черняк (1907) выделили из свекловичного сока *пероксидаз*, т.-е. эозим, способный переносить кислород из перекиси водорода на такие вещества, которые без действия этого фермента не окисляются ею. Они осаждали сок уксуснокислым свинцом, из фильтрата удаляли свинец содой и подвергали жидкость диализу. Таким образом, из 30 к. белой свекловичицы было получено 0,78 гр. легкого серобелого порошка, содержавшего 1,47% золы и 3,44% азота²⁾. Этот препарат обладал большою ферментною силою, показывал биуретную и ксантопротеиновую реакцию белковых веществ, но не давал Милоновой реакции их, при нагревании выделял пирил и пары со щелочной реакцией. Очищенный пероксидаз терял ферментную способность лишь после 18 минут кипячения его водного раствора, тогда как неочищенный терял ее уже после 3 мин. кипячения.—Матисен (1912) нашел в старых корнях свекловичицы (также в листьях и семенах) диастаз, тирозиназ, оксидаз, каталаз, инвертин; в молодых корнях только тирозиназ, оксидаз и каталаз. По Руланду (1912) инвертин находится во всех частях свекловичицы, кроме семян и вполне зрелого корня. Робертсон (1909) нашел инвертин в листьях и стеблях свекловичицы, в корнях же его не было.

Белковые вещества были получены Михаэлисом из свекловичного сока осаждением 10% NaCl и 2 $\frac{1}{2}$ % HCl. Осадок промывался эфиром для извлечения жиров (которых оказалось до 0,1% сока), кипящим спиртом извлекался растительный клей, аммиаком растворялся леугмин, в нерастворимом остатке был альбумин.—Пелле (1877) осаждал свекловичный сок и патоку танином и основным уксуснокислым свинцом, определял количества осадков и содержание в них азота. Танин осаждал азотистые вещества менее совершенно, чем основной уксуснокислый свинец.—Липман (1896) выделял из патоки азотистые вещества, перечисленные выше, по удалении сахара, фракционированным осаждением азотнокислого ртутия и фосфорновольфрамовою кислоту. Фосфорновольфрамовая кислота (предложенная для этого Шейблером) осаждала ксантиновые соединения, аргинин, вернин и гуанидин. Эти вещества, а также алантоин, осаждаются и азотнокислою ртутию. При малом содержании их в соке Липман мог разделить и характеризовать анализами эти вещества, лишь работая с большим количеством патоки на заводе в заводских приборах.—Штольценберг (1913) сообщил, что в свекловичном соке и свекловичной патоке бетаин находится в свободном состоянии и может быть извлечен спиртом. Можно осадить его тоже фосфорновольфрамовою кислоту, и этот способ совершеннее, чем извлечение спиртом.—Бреслер (1904), произведя анализ свекловичного сока, нашел, что из 100 ч. азота его приходится 4,95 ч. на азот ксантиновых соединений, а именно: 0,29 в гетероксантине, 1,58 в гуанине, 0,81 в ксантине, 0,66 в аденине, 0,91 в гипоксантине и 0,69 в карнине.—Штромер (1911) выращивал параллельно свекловичу

¹⁾ Об энзимах свекловичного сока см. Rümpler op. c. 348 (1898); Stoklasa, Wagner's J. 1904, II, 241; Bach u. Tscherniack, Ch. Centralbl. 1908, II, 615; Mathyssen ib. 1912, I, 1033; Ruhland ib. 1222; Ewart, Ch. Abstracts, 9, 630.

²⁾ Таким же малым содержанием азота отличаются некоторые препараты диастаза.

в тени и на прямом солнечном свете. Оказалось, что свет влияет на содержание азотистых веществ. Корни растений, росших на ярком свете, содержали 4,14% белковых веществ и 0,63% небелковых азотистых веществ, по расчету на сухое вещество; у растений, выросших в тени, было 3,89% белков. вещ. и 4,81% небелк. азот. вещ. Таким образом свет содействовал накоплению белковых веществ в бураках и мешал накоплению небелковых азотистых веществ, которые наиболее вредны для заводского производства, как содействующие образованию патоки. В листьях затемнение содействовало увеличению содержания и тех и других азотистых веществ: в листьях световых растений было 12,36% белков. вещ. и 6,22% азотист. небелков., в затененных 14,16 белк. вещ. и 11,45 азот. небелк., по расчету на сухое вещество.—Герке (1912) заметил, что при увеличении количества воды, падающей на свекловицу во время роста, понижается в ней содержание азота по расчету на сухое растение¹⁾.

Смоленский (1911) заметил, что свекловичная патока заводов долины Днепра содержит обыкновенно больше азота, чем патока западноевропейских заводов, и в сухое лето содержание азота в свекловиче увеличивается. Последнее согласно с наблюдением Герке²⁾. Смоленский нашел в свекловичном соке из приднепровских губерний вернин, алантоин, аспарагин, ксантиновые соединения и бетаин. Тирозина и холина не было. Смоленский (1912)³⁾ осадил сок, выжатый из русской свекловицы, основным уксуснокислым свинцем. Фильтрат с него осажден азотнокислою окисью ртути. В ртутном осадке оказались алантоин (0,005% сока) и l-аспарагин (0,01%⁰). Фильтрат от ртутного осадка осажден фосфорновольфрамовою кислотою; из этого осадка получен бетаин (0,2%⁰ сока). В ртутном осадке не было глутамина, тирозина и вернина, а в фильтрате с него холина, тригонелина, стахидрина и лизина. Алантоин составляет нормальную составную часть русской свекловицы. Из амидов встречается исключительно аспарагин, который заменяет здесь глутамин, находящийся в западноевропейских свекловичах. Раньше (1911) Смоленский нашел в диффузионном соке русской свекловицы большое количество вернина; в выжатом же соке его не оказалось. Поэтому Смоленский полагает, что вернин находится в свекловиче, вероятно, в виде нуклеопротеида, который при осаждении сока уксуснокислым свинцем идет в осадок. При диффузии же вероятно нуклеопротеид разлагается и вернин переходит в раствор. В диффузионном соке его было 0,05 гр. на л.—Душский, Минц и Павленко⁴⁾ нашли в свекловичах югозападных губерний 1909—1910 гг. всего азота около 0,17—0,24% (или 1—1,2%⁰ по отношению к сахару, в них бывшему). Белочный азот составлял около половины всего азота свекловицы. Вредного азота было от 1/3 до 1/2 всего азота. При диффузии остается в резке около 4/5 белочного азота. Белковые вещества, перешедшие в диффузионный сок, выделяются или разлагаются во время дефекации и сатурации почти вполне. Вредный азот переходит почти весь в диффузионный сок

¹⁾ Michaelis in Rümpler op. c. 326; Pellet, Wagner's J. 1877, 668; Bresler ib. 1904, II, 280; Herke ib. 1912, II, 306; Lippmann, Ber. 1896, 2646; Strohmeyer, Ch. Centralbl. 1911, I, 1065; Stolzenberg ib. 1913, I, 1105.

²⁾ Здесь можно заметить, что русская пшеница тоже бывает с большим содержанием азота, чем пшеница Западной Европы, как нашел уже давно Лясковский, и что подобное наблюдение сделал Тищенко для ячменя.

³⁾ Смоленский, Ch. Centralbl. 1911, I, 518, 1659 и 1912, II, 768.

⁴⁾ Ch. Centralbl. 1911, I, 598.

й из него в сатурационный. Продуктами разложения белковых веществ во время переработки сока могут быть лейцин, тирозин, аргинин, аспарагиновая и глютаминовая кислоты и аммиак¹⁾.

В вышележенном описывался, главным образом, состав корней свекловицы, о листьях упоминалось лишь в немногих местах. Здесь должно упомянуть, что сахара находится не в одних корнях. В них главный запас ее, накопленный для будущих надобностей растения; но сахара находится в небольших количествах также в листьях и стебле. В листьях она, может-быть, и образуется, или, по крайней мере, они служат местом образования глюкоз, сочетание которых производит сахарозу. Робертсон (Robertson, 1909) нашел в стебле и листьях свекловицы фермент, который в крепком растворе обращенного сахара производит синтез сахарозы; в его опыте 6% обращенного сахара перешли в сахарозу.

Об образовании сахаров в растениях из углекислоты и воды речь была в предыдущей главе (с. 13). Там же упоминалось, что по некоторым наблюдениям (с. 15, 81) в листьях растений может образоваться сахароза. Что касается свекловицы, то большинство занимавшихся этим вопросом, начиная с Ашара, принимало местом образования сахарозы листья. Неизвестно только, как она там образуется и как потом проходит в корень.

Жи́рар (1883) произвел ряд определений сахарозы и глюкоз в пластинках листа, черешках и корне свекловицы, при чем образчики брались одни в 4 часа вечера, а другие в 3 часа утра. Оказалось, что глюкозы находились в пластинках листьев в одинаковых количествах в дневных и ночных образцах; тогда как сахара постоянно получалась почти в вдвое большем количестве из пластинки, взятой в 4 часа вечера, по сравнению с пластинкой, взятой в 3 часа утра²⁾. Из этого Жи́рар заключил, что сахара образуется в листе под влиянием дневного света, но по мере образования уходит в корень. В черешках листьев и корнях содержание сахара оказывалось одинаковым в дневных и ночных образцах. Сравнение анализов, сделанных Жи́раром, показало ему, что количество сахара, находящейся в пластинках листьев, сильно зависит от света, действовавшего на растение: если день был солнечный, то к концу дня содержание сахара в них достигает иногда почти 1%; в пасмурные же дни оно меньше. Ночью исчезает из листьев обыкновенно половина образовавшейся днем сахара, иногда еще больше. Но после дождливого дня в октябре ночное исчезание сахара из листьев было гораздо меньше. Позже (1884) Жи́рар нашел, что солнечный свет вызывает образование сахара в пластинках листьев свекловицы не только у цельных растений, но и в оторванных листьях, если их подвергать действию солнечного света в сосудах, наполненных слегка солоноватой водою. Жи́рар еще заметил, что процентное содержание золы в листьях свекловицы остается в течении ее роста довольно постоянным, несмотря на то, что вес листьев увеличивается. Из этого следует, что должен быть непрерывный ток минеральных веществ из почвы, через корень, в листья, одновременно с нисходящим током сахара из листьев в корень.—Штрoмер (1906) подтвердил часть наблюдений Жи́рара. Он нашел тоже, что в

¹⁾ О содержании азота и разных азотистых веществ в свекловнице при разных условиях Rümpler, op. с. 365 (1893).

²⁾ Колэн (Colin, 1914) подтвердил, что ночью все содержание сахаров в листе свекловицы меньше, чем днем.

свекловице сахар образуется в листьях; вследствие этого должно избегать преждевременного отрывания листьев у свеклы. Штромер считает доказанным, что в листьях сперва образуется глюкоза и потом она переходит в сахарозу. Он наблюдал, что в листьях свеклы всегда одновременно с глюкозой встречается и сахароза; она и переходит потом в корень. Вивиен (1914) однако заметил, что чрезмерное развитие листьев вредно для накопления сахара в корне свекловицы. Он наблюдал это на растениях, получавших слишком сильное азотистое органическое удобрение.—Штромер (1911) подтвердил и другое наблюдение Жирара—образование сахарозы при действии солнечного света. Выращивая свекловицы рядом, одни открыто на солнце, другие в тени деревьев, он заметил, что у затененных сильно развивались листья на счет корня. Сухое вещество корня затененных растений было на 62—63 гр. меньше, чем у световых, и около $\frac{3}{4}$ этого дефицита приходилось на сахар. Штромер (1908) нашел, что свекловицы, получавшие меньше света во время роста, не только беднее сахаром имевших обильный свет, но и содержат больше сахара, следовательно имеют менее чистый сок¹⁾. Согласно с Штромером наблюдения над влиянием света на образование сахара сделал Штифт (см. выше с. 167).—Стракош (1908) делал определения сахаров в разных частях листьев свекловицы, отдельно в нервах и паренхиме (мезофиле). Оказалось, что декстроза образуется в мезофиле всего листа, и в мезофиле кроме ее не оказывается никакого другого сахара. Левулоза появляется в нервах из проникшей в них декстрозы; из обеих глюкоз образуется в нервах сахароза. Возможно, что декстроза переходит в левулозу и обе сочетаются в сахарозу под влиянием каких-нибудь ферментов. Образование крахмала в зернах хлорофила происходит позже образования сахарозы, лишь при некотором накоплении углеводов в мезофиле. Новые исследования Стракоша подтверждают прежнее мнение, что окончательным продуктом ассимиляции в листе свекловицы является сахароза и что она, как таковая, переходит в корень. Превращение глюкоз листа в сахарозу совершается при действии света; оно прекращается, если затенить лист. При затемнении листа глюкозы в нем не претерпевают никакой убыли. При освещении листа не бывает увеличения количества глюкоз, если оно достигло известной величины, которая скоро наступает. Это содержание не уменьшается заметно от ухода сахарозы в корень²⁾.—Пелле (1916) на основании своих анализов пришел к заключению, что в листьях свекловицы всегда, одновременно с сахарозой, находятся глюкозы, обыкновенно в количестве 3—4 ч. на 1 ч. сахарозы. Ночью уменьшение содержания сахарозы в листьях небольшое и сопровождается соответственной убылью глюкоз. Пелле принимает, что из листьев ночью переходят в корень одновременно сахароза и глюкозы и что последние превращаются в корне в сахарозу.

Либих ((*Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur*, II, 23; 1865) уже обратил внимание на богатство свекловицы солями калия и выска-

¹⁾ О влиянии света на образование азотистых веществ в свекловице по тем же опытам Штромера см. выше с. 178.

²⁾ Против мнения Стракоша о переходе сахарозы из листа в корень возражал Руланд, считающий метод наблюдения Стракоша неудовлетворительным. Он утверждает, что во всем листе свекловицы, как в пластинке, так и в черешке, преобладает из сахаров обращенный сахар. Полемика по вопросу о переходе сахарозы из листа в корень: Ruhland, Ch. Centralbl. 1912, I, 1222; II, 1979; Strakosch ib. 1912, I, 2038; II, 1979.

зал мнение, что калий играет какую-нибудь роль в образовании сахара в свекловице. Сделанные после того опыты Гельригеля, Рюмпеля и Стоклязы это подтвердили. См. об них выше с. 172¹⁾.

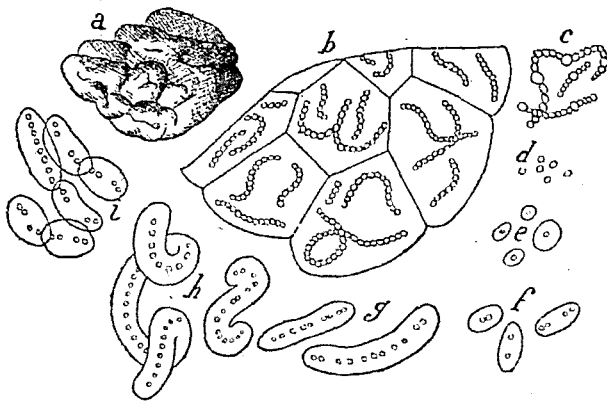
По Штримеру (Strohmer, 1912) сахар образуется в свекловице и во 2-ой год ее жизни, когда ее оставляют расти на семена; этот сахар накапливается не только в стебле, но и в корне.—Во 2-ой год жизни свекловицы, культивируемой на семена, сахароза, накопленная в корне, идет во время цветения в надземные части растения и дает материал для их развития. Штример (1908, I. с.) нашел, что в это время в стебле и ветвях находится больше обращенного сахара, чем сахарозы. Таким образом возвратный ход углеводов из корня вверх происходит, главным образом, в виде глюкоз. О роли в растениях сахаров вообще и сахарозы в частности см. выше с. 15. По мнению Де-Гробера (de Grobert) сахароза потребляется и в 1-ый год ее жизни, и возрастание содержания сахарозы в корне происходит лишь вследствие того, что приход ее превышает расход.—О том, что в корнях свекловицы сахароза может превращаться в крахмал, было сообщено выше (с. 174, наблюдения Пекло).

Говоря о составе свекловичного сока приходится упомянуть о веществе, образующемся в нем иногда в большом количестве после извлечения сока из растения, и образование которого наблюдалось на свеклосахарных заводах. Это безазотистое, студенистое, органическое вещество, известное на русских заводах под названием *клека* или *свекловичного студня* (Rübengallerte, Froschlauch; последнее значит „лягушечья икра“, на которую это вещество похоже). Первые литературные указания об этом студне сделаны Шейблером в 1874 г. Шейблер получил из этого студня после кипячения с известковым молоком нейтральное, камедистое вещество состава $C_6H_{10}O_5$, которое он назвал *декстраном*. Декстран растворим в воде, отклоняет плоскость поляризации вправо, с вращ. спос. $[\alpha]_D = +200,5^\circ$ по Бунге, и не восстанавливает Фелинговой жидкости. По исследованию Бунге свекловичный студень, полученный им с русского завода, по промывке водою имел состав $C_6H_{10}O_5$, представляя изомер целлюлозы. Доставленное ему вещество, по промывке водою и спиртом, представляло мелкие комочки, способные в воде разбухать, но не растворяться (отличие от декстрана). По сжиганию оно оставляло незначительную золу, при нагревании в пробирке распространяло запах жженой бумаги, легко растворялось при нагревании в слабой серной кислоте (отличие от целлюлозы), при долгом нагревании с нею давало сахар, возвращающий плоск. поляриз. вправо и восстанавливающий Фелингову жидкость. Свекловичный студень растворяется в водном едком кали уже на холоду (отличие от целлюлозы); не дает с иодом и серною кислотою синего окрашивания, получаемого с клетчаткой. Раствор в едком кали густой, клейкий и мутный, выделяет с кислотами студенистый осадок, растворимый в избытке кислоты. При долгом нагревании (несколько суток) с водным раствором едкого кали получается в растворе декстран Шейблера, упомянутый выше¹⁾. По Ценковскому образование клека в свекловичном соке вызывается бактериями. Материалом для изомера целлюлозы здесь бывает

¹⁾ Об образовании сахарозы в свекловице, кроме цитированного выше, см. Lippmann, Ch. d. Zuckerarten, II, 1799 (1904); Aimé Girard, Comptes rendus, 97, 1305 (1883) и 99, 808 (1884); Strohmer, Ch. Zeit. 1906, 420; Vivien, Ch. Centralbl. 1914, I, 898; Strakosch ib. 1908, I, 398; Strohmer ib. 1908, I, 1469, и 1911, I, 1065; Colin, Ch. Abstracts 9, 1405 (1915); Pellet, ib. 10, 984 (1916).

сахароза. Бактерия, производящая клек, называется *Leuconostoc mesenteroides*. На рис. 833 представлены клек в натуральную величину (а), разрез в увеличенном виде одного зерна вполне развитого клека (b) и увеличенные изображения последовательных стадий развития микроорганизма, вызывающего образование свекловичного студня (с—i). Здесь с—цепи бактерий, d—отдельные бактерии, а остальные фигуры—бактерии, окруженные студенистым веществом. Клек появляется в выжатом свекловичном соке и патоке. Замечательна быстрота, с какою иногда образуется клек. Дюрэн (Dürin) наблюдал, что около 50 гектолитров нейтрального раствора патоки с 10% сахара, влитые в деревянный чан, в котором перед тем находился свекловичный сок и на стенках которого остался тонкий слой бактериальной слизи, превратились через 12 час. в сплошную студенистую массу. Фельц (Feltz)

Рис. 833.



наблюдал на одном свеклосахарном заводе в Киевской губ., что иногда на прессах (в прессовом способе добытия сока) после начатия на них работы менее, чем в 1/2 часа, образовывались комки клека в огромном количестве. Ван - Тигем принимал, что при образовании 40—45 к. клека потребляется 100 к. сахара; из этого видно,

что появление клека представляет довольно неприятное обстоятельство в свеклосахарном производстве. Клековая бактерия выделяет из своей оболочки студенистое влагалище лишь в таких питательных жидкостях, которые содержат сахарозу или декстрозу; в молоке или бульоне, а также на разрезах картофеля и желатине она является в голой форме, в виде шарообразных кокк, диплококк и цепочек. По Лизенбергу и Цопфу, в присутствии влажности студенистая форма лейконостока или клековой бактерии убивается при 87—88°, голая форма при 83,5—86,5°; наилучшая температура для развития этой бактерии 30—35°; при 9—11° не развивается, при 40° прекращается рост, но не жизнь. Герцфельд считает достаточной температуру 50° (напр. при извлечении сахара из свеклы), чтобы избежать образование клека. Известь, по Винтеру, представляет неудовлетворительное средство против клековой бактерии; но очень действительны фтористый аммоний и фтористый натрий. По очищению завода смазывают стены и сосуды 1%-ным раствором фтористого соединения или вносят 0,5% NH_4F в свежий сок. Винтер (1904) заметил, что лейконосток, образующий клек, производит энзим, инверсирующий сахар, при чем ассимилируется микроорганизмом, повидимому, лишь декстроза. Тот же микроорганизм производит мо-

*) Эти наблюдения Бунге были потом подтверждены Винтером (Winter, Wagner's J. 1904, II, 239).

лочную кислоту, которая в свою очередь вызывает потерю сахарозы вследствие инверсии. На свеклосахарных заводах наблюдали в патоке еще другие виды бактерий, образующих студенистые массы. *Bacterium pediculatum*, исследованная Кохом (1894), тоже выделяет из своей клеточной оболочки студенистое влагалище, но не равномерно во все стороны, а лишь в одном направлении, отчего образуются студенистые стобельки. *Vacillus viscosus sacchari* и некоторые другие бактерии не производят разбухания своих оболочек, но выделяют энзим, превращающий вне клетки сахарозу в углевод $C_6H_{10}O_5$, образующий с водою студенистое вещество. Они тоже выделяют инвертин¹⁾.

Выращивание (культура) сахарной свекловицы. Это производство относится к сельскому хозяйству и здесь может быть рассмотрено лишь в общих чертах²⁾.

Сахарная свекловица требует умеренного климата и умеренного количества влаги. По Шандеру, при нормальных условиях, для роста свекловицы в 1-ый год ее жизни нужно 5—6 месяцев. Для нее одинаково вредны продолжительный сухой жар в летние месяцы и сырой холод весною. Северные области, в которых почва в апреле бывает замерзши или где осенью рано наступают морозы, негодны для выращивания сахарной свекловицы. Тоже должно сказать о землях с малым количеством дождей, если нельзя устроить искусственной поливки (ирригации). Должно заметить однако, что не всегда бывает легко определить зарнее, помешает или нет данный климат разведению свекловицы. Шандер сообщает, как в 60-х годах прошлого столетия знаток сельского хозяйства Грувен (Grouven) предсказывал негодность климата Познани для разведения сахарной свекловицы, а 10 лет спустя ввели культуру ее в этой провинции, и теперь здесь добывается большое количество сахара. Таким же образом считали в Европе невозможным производство свекловицы в штате Калифорния вследствие чрезвычайной сухости климата; теперь же там существуют большие свекло-сахарные заводы. Такие результаты объясняются частью большою приспособляемостью свекловицы к местным условиям, частью введением надлежащих искусственных приспособлений. Первое имело место в Познани, где только постепенно, в течение ряда годов, достигли успеха в выращивании свекловицы; а второе—в Америке, Испании, Египте, в которых справились с засухами посредством орошения.— В Зап. Европе разведение сахарной свекловицы идет успешно в средней Германии, Австрии, Северной Франции, Бельгии Голландии, Дании и Швеции. Колинс и Голль, (Collins, Hall, Ch. Centr. 1913, II, 1809) сообщили, что в Северной Англии на опытных полях получали свекловицу с 15,2⁰/₁₀₀ сахара; содержание сухого вещества в бураках было 22,9—26,8⁰/₁₀₀, золы в нем 2,78⁰/₁₀₀.—В Европейской России, по Рейсеру, свекло-сахарные заводы расположены между 45 и 53° северной широты и между 8° западной долготы и 18° восточной долготы по Пет-

¹⁾ Scheibler, Wagner's J. 1875, 790; Н. Бунге, ib. 1878, 179, Н. Бунге, Химическая природа свекловичной студени (отт. из Записок Киевского Отдел. И. Р. Техн. Общ. 1879); Н. Бунге, Ж. Хим. Общ. 1881, [1], 128; Цопф, Дробянки-бактерии, 87 (СПб. 1884); Liesenberg u. Zopf, Ch. Repert. 1892, 246; Winter, ib. 1893, 30; Lafar, Technical Mycology I, 208 (Lond. 1910).

²⁾ Более подробные сведения о культуре свекловицы можно получить в Сельско-хозяйственном Словаре Богданова, в Stammer Lehrb. d. Zuckerfabr., Schauder Stohmanns Handb. d. Zuckerfabr.; Stift u. Gredinger, Der Zuckerrübenbau u. die Fabrikation d. Rübenzuckers, nach den neuesten Erfahrungen d. Wissenschaft u. Praxis bearbeitet, Wien 1910. См. также литературу, приведенную выше на с. 154.

роградскому меридиану. Вне этих пределов есть еще свекло-сахарные заводы близ Минусинска в Сибири и близ Ташкента в Туркестане. Есть также завод в Манчжурии (Ашихе). Богданов сообщил, что в Европейской России обыкновенно считают выгодным выращивать сахарную свекловицу не севернее губерний Ковенской, Виленской, Минской, Могилевской, южных частей Калужской, Тульской, Рязанской и Пензенской. Кормовую свекловицу разводят несколько севернее этой полосы. Но на северной окраине производства сахарной свекловицы содержание сахара иногда опускается до 7%. По Глазенапу (1906), сахарная свекловица хорошо растет в Курляндии и южной части Лифляндии.—Рейсер принимает, что для вызревания сахарной свекловицы требуется 22—26 недель летней погоды; количество атмосферных осадков в это время должно быть около 310 мм. Как пример удовлетворительных климатических условий для роста сах. свекловицы он приводит губернии Харьковскую и Курскую со средней годовой температурой +7°, средней температурой января—8° и июля +21°, средним годовым количеством атмосферных осадков 500 мм.

При возрастании количества тепла и света, получаемых свекловицей во время созревания, в известных пределах, увеличивается ее сахаристость. Выше (с. 167 и 180) приводились результаты нескольких исследований, которыми установлено полезное действие света для накопления сахара в корне свекловицы. По Дюрэну, если света мало, то сахар, накопленный в корне, идет на развитие органов растения, а нового не образуется. Штифт заметил, что при недостатке света сильно развиваются листья на счет корня; а по Стракошу увеличивается содержание несахара в соке и следовательно понижается доброкачественность сока.—Возрастание количества воды около растения во время развития свекловицы до известного предела содействует увеличению массы листьев и корня на 15—20%; процентное содержание сахара в корне понижается, но абсолютное увеличивается; уменьшается содержание азота в сухом веществе, и в том числе количество вредного азота, отчего доброкачественность сока возрастает (Герке, 1912).

Почва для успешного выращивания сахарной свекловицы должна быть глубокая, рыхлая, не оказывающая большого препятствия для развития корня в глубину, суглинисто-черноземная с достаточным количеством извести. Подпочва не должна быть камениста, должна быть проницаема для воды; полезно в ней большое содержание извести. На полезность гумуса для сахаристости свекловицы обратил внимание Коренвиндер (Corenwinder, 1882). Гумус считается здесь полезным тем, что регулирует содержание свободной воды в почве: при избытке воды он ее вбирает в себя, а в засушливое время не легко испаряет в воздух. Кроме того, сообщая черный цвет почве, содействует поглощению ею тепловых лучей солнца. Однако содержание гумуса не должно доходить до сообщения кислотности почве, что способствует развитию некоторых сорных растений. При большом содержании гумуса может получиться большой урожай свекловицы, но с малою сахаристостью и с высоким содержанием несахара. Шандер советует выбирать из нескольких полей, находящихся в распоряжении владельца свекловицы, то, которое лежит горизонтально или имеет слабый наклон к югу или западу и содержит не более 10% камней. Он предлагает также прежде засеивания свекловицей большой площади делать пробные посадки ее в разных местах имения, при чем не только взвешивать урожай, но и определять содержание сахара в бураках.

При постройке нового свекло-сахарного завода должны быть принимаемы в расчет не только климатические и почвенные условия, но и другие местные обстоятельства, от которых зависит успех предприятия, в особенности качество и количество воды, наличие достаточного числа рабочих и пути сообщения. Возделывание свекловицы, как видно будет из дальнейшего описания, требует много ручной работы, а потому при недостатке рабочих оно может сделаться совершенно невозможным. Дежонг сообщает, что в С. Америк. Штатах успешное разведение свекловицы состоялось лишь благодаря приезду на заработки китайцев, японцев и русских. С недостатком рабочих пытаются тоже бороться применением сельско-хозяйственных машин, что однако не всегда удается.

Выше (с. 159) сообщалось, что в настоящее время выведено большое число сортов сахарной свекловицы. Одни отличаются большою сахаристостью и малою урожайностью, другие дают большие урожаи, но содержание сахара не велико. В отношении выхода сахара с 1 десятины те и другие могут оказаться приблизительно одинаковыми. Впрочем урожайные сорта часто отличаются не только малым содержанием сахара, но и малою доброкачественностью. Предложены также сорта, которые, будучи сахаристыми, в то же время урожайны. Сорт, дающий большое содержание сахара в бурке в той местности, где он выведен, может дать малосахаристую свекловицу в другой местности. Поэтому, приступая к возделыванию свекловицы на новом месте, должно определить опытом, которая из пород является наиболее подходящею для данных условий. Остановившись на известной породе, сельский хозяин, сам выращивающий для себя семена свеклы, должен делать при культуре ее отбор, пуская на семена те экземпляры, которые наиболее сахаристы. Избегают употреблять на семена экземпляры, бураки которых сильно разветвлены или имеют склонность делаться такими. Они менее выгодны, потому что при вырывании часть корней остается в земле и потому, что такие корни труднее обмываются, а при резании скорее тупятся ножи.

В севообороте ставят обыкновенно свекловицу после удобренных злаков, пшеницы, ячменя, также после пара. По Шандеру в 10-летнем севообороте должно возвращать свекловицу не более 3 раз, иначе происходит так называемое «свеклоутомление почвы», причинами которого могут быть истощение некоторых питательных составных частей ее и накопление в ней червей, вредящих корням свекловицы, нематод.

Вспашка почвы под сахарную свекловицу делается глубокая, так как свекловица имеет длинный корень. Она производится осенью на 7—8 вершков глубиной. Весною перед посевом рыхлят почву бороною и потом выравнивают катком; но избегают пахания в это время. В виду необходимости глубокой вспашки, Штамер находит здесь особенно уместным паровое пахание, производимое плугами, приводимыми в движение локомотивами.

Свекловица требует удобрений. На неудобренных полях она не отличается большою сахаристостью. Удобрение нужно также для возмещения почве взятых у нее ценных для растения составных частей, если отчуждается не один сахар, а также различные отбросы свекло-сахарного производства: листья, высланная резка, патока, сатурационная грязь. Но даже и при возвращении полю перечисленных отбросов должна происходить некоторая потеря кали, от уноса с гряз-

ною водою и от нахождения некоторого количества в сахарном песке, продаваемом с завода. Для суждения о потребности в минеральных составных частях у сахарной свекловицы могут служить следующие средние содержания их, вычисленные Штамером (Lehrb. 132):

	Корни.	Листья.
Кали	0,39%	0,65%
Фосфорная кислота . . .	0,08	0,13
Магnezия	0,05	0,27
Азот	0,16	0,30
Вся зола	0,7	1,81 ¹⁾

Из этой таблицы видно, что в листьях содержание и всей золы, и ценных для жизни растения составных частей больше, чем в бураках, и следовательно отчуждение свекловичных листьев на сторону не целесообразно. Их или оставляют на поле и потом запахивают, или употребляют на корм скоту, находящемуся при хозяйстве, в котором они получаются. По Шандеру (ор. с. 38), при урожае в 36000 к. свекловицы на гектар, удаляется из почвы 120 к. K_2O , 140 к. азота и 55 к. P_2O_5 .

Удобрение свеклосахарных полей не всегда давало удовлетворительные результаты. Это происходило от употребления удобрений в ненадлежащее время, или в ненадлежащем количестве, или когда удобрение было очень односторонне. Обыкновенно удобрение бывает смешанное, и только в исключительных случаях, когда почва богата всеми составными частями кроме одной, внесение одной последней поднимало урожайность или сахаристость свекловицы. Здесь употребляются удобрения фосфорнокислые, калийные, азотистые и известковые. Для поддержания гумуса в почве najlepiej служит навоз. Магnezия вносится в сатурационном осадке (Штамер ²⁾).

Наиболее доступное удобрение, навоз, богато органическими веществами и азотом. Навоз может возмещать почве потерю гумуса и азота, но содержание фосфора и кали в нем недостаточно. Еще в середине прошлого столетия заметили, что удобрение поля навозом непосредственно пред посевом вредно: хотя урожай бураков получают больший но они бедны сахаром и он трудно выделяется вследствие большого содержания азотистых органических веществ. Еще хуже действуют жидкости отхожих мест и овечий помет; их совсем не употребляют для удобрения под свекловицу, тогда как конский навоз и навоз крупного скота полезен при надлежащем способе применения. Его следует вносить раннею осенью в году, предшествующем посеву свекловицы, или удобряют навозом под растение (напр. озимое), предшествующее свекле в севообороте. Неблагоприятное действие навоза, поздно вносимого, объясняют тем, что его азотистые вещества должны сперва разложиться до аммиака, который затем окисляется почвенными бактериями в азотную кислоту, поглощаемую растением в виде солей ее. Между тем азотнокислые соли, попадающие в свекловицу, когда она достигла уже известной степени развития, замедляют созревание бурака для заводской переработки.

¹⁾ См. также содержание зольных составных частей, приведенные выше на с. 171.

²⁾ Магний, как видно из исследований Вильштетера, входит в состав хлорофила.

Фосфорнокислые удобрения вносятся чаще в виде суперфосфата, действующего лучше других. Реже употребляются фосфориты и Томасов шлак (об этом шлаке в III т. Техн. X., с. 726). Их применяют в кислых почвах. Но, по Дежонгу, более целесообразно в таких случаях обработать почву сперва известью (3000 к. негашеной извести на гектар) и уже потом удобрить суперфосфатом как обыкновенно. По тому же автору, суперфосфата, представляющего кислую фосфорнокислую известь с содержанием 15—17% фосфорной кислоты, берут 400—600 к. на гектар. Шандер считает достаточными 80 к. фосфорной кислоты на гектар, прибавляя, что избыток ее не вредит свекловице. При достаточном количестве азота в почве фосфорнокислые удобрения очень увеличивают сахаристость свеклы (ср. выше с. 165). Фосфорная кислота ускоряет созревание бураков, вследствие чего получается свекловичный сок более бедный минеральными веществами, и потому более чистый. Томасов шлак и фосфорит не везде оказывались полезными. Фосфорнокислыми удобрениями посыпают почву рано весной, незадолго перед посевом, замешивая их с почвою бороною.

Калийные удобрения во многих опытах увеличивали сахаристость свекловицы, напр. это наблюдали Рюмплер (1880), Штромер (1889). Затем калийные удобрения необходимы, когда много кали уносится с полей на сторону в патоке или в листьях. Напр. во Франции было довольно развито добывание калийной селитры из осмотических вод, полученных при извлечении сахара из патоки. В таких случаях калийное удобрение безусловно необходимо. Что касается увеличения сахаристости свеклы калийными удобрениями, то оно достигается лишь при существовании других необходимых условий. Упущение из виду этого обстоятельства бывало причиною неуспеха с калийными удобрениями, напр. когда внесли их в почву, сильно удобренную навозом и достигали лишь обильного роста листьев (Дежонг). Имеет значение время внесения калийных удобрений. По Шандеру их не должно вносить весной при посеве свекловицы; удобряют калийными солями раннею осенью, при взмете почвы, или еще лучше лишь пред тем растением, которое предшествует в севообороте свекловице. Необходимость раннего внесения калия объясняют тем, что внесенная растворимая соль его вступает в обменное разложение с солями других оснований почвы прежде, чем кали всосется корневыми мочками (повидимому, в виде углекислой и фосфорнокислой солей). Кроме того при этом могут образоваться вредные для растения соли, напр. хлористый кальций (Дежонг). Что касается того, какие калийные соли должно брать для удобрения, то мнения разделяются. Дежонг предпочитает брать сернокислый кали, напр. в виде каинита Стассфуртских копей (при чем вносится и сернокислая магнезия), и избегает хлористого калия, чтобы не иметь потом в почве хлористого кальция. Другие считают безразличным, с какою кислотою соединено кали, вносимое в почву, если удобряют заранее, как выше указано. Если берется хлористый калий с содержанием 40%₁₀, то Стоклаза находит возможным вносить не более 150 к. на гектар. Кали вносится также в виде осмотических вод по извлечении сахара из патоки или в виде барды, остающейся после брожения патоки и отгонки спирта. Для уменьшения расходов на перевозку барду выпаривают и остаток обугливают; в почву вносится тогда этот уголь. Но при этом теряются азотистые вещества барды, которые тоже полезны для удобрения. Поэтому Штамер советует только сгущать барду, не выпаривая досуха.

Азотистыми удобрениями могут служить навоз, зеленое удобрение стручковыми растениями, серноокислый аммиак, чилийская селитра, норвежская селитра (азотнокислая известь с примесью азотистокислой), кальций-цианамид $[Ca(CN)N]$. Внесение азотистых удобрений требует известной осторожности. Выше говорилось об этом по поводу навоза. Чилийская селитра, в противоположность фосфорнокислым удобрениям, задерживает созревание свекловицы; если селитра вносится поздно, то зрелые бураки не получают даже в ноябре. Усиленное азотистое удобрение может увеличить урожай, в смысле веса собранных с десятины корней и листьев, но свекла будет малосахариста и с большим содержанием несахара. Вследствие порчи свекловицы от ошибочного употребления чилийской селитры, одно время сахарозаводчики, заключая с сельскими хозяевами контракты на поставку свеклы, помещали условие, что бы не было удобрения чилийскою селитрою. Чилийская селитра действует вполне удовлетворительно, если ее вносят не одну, а с фосфорнокислым удобрением, берут не слишком много и присыпают ее не слишком поздно. По Шнейдевинду (Schneidewind, 1906) на гектар употребляется 400—500 к. чилийской селитры; если же удобряют навозом, то можно брать соответственно меньше селитры. Брим (Briem) вносит 300—400 к. чилийской селитры, при чем она разделяется на 3 равные доли; первая треть вносится до посева, в начале марта, две остальные— по выходе растения из земли, одновременно с 1-ым и 2-ым мотыжением. Во всяком случае внесение селитры должно быть окончено до 20 июня нов. стиля; более позднее внесение замедлит созревание бураков и понизит сахаристость их. По Богданову нормальными количествами удобрений под сахарную свекловицу считают 1—3 п. азота и $2\frac{1}{2}$ —5 п. растворимой фосфорной кислоты на десятину. Удобрение серноокислым аммиаком менее удовлетворительно для свекловицы, чем азотнокислым нагром (Гольрунг, 1906).

В некоторых случаях находят нужным удобрять поле под свекловицу известью. Шандер считает полезным нахождение в почве $0,2$ — $0,5\%$ СаО. Известь вносится как таковая или в виде дефекационной грязи; в последней находятся тоже фосфорная кислота и органические вещества.

Сахарная свекловица разводится семенами, а потому очень важно иметь доброкачественные семена, принадлежащие соргам с большою урожайностью и сахаристостью и приспособленным к данной местности. Существуют заграницей и в России много хозяйств, занимающихся специально производством свекловичных семян. В этих хозяйствах выведены и поддерживаются из года в год наиболее продуктивные сорта. Если в хозяйстве, производящем свекловицу для свеклосахарного завода не получают сами семян, то обыкновенно покупают их у известных производителей. При этом рекомендуется покупать у них непосредственно, а не через торговцев, и не очень увлекаться дешевизною семян¹⁾.

Свекловицу сеют весною по возможности раньше, как только позволит погода, потому что проростание ее семян требует много влажности и для созревания бураков нужно 22—26 недель. В России сев свекловицы большую частью производится в половине апреля, в более южных местах с половины марта. Если приходится почему-либо пересевать, то можно делать это еще в мае; при этом, для ускорения про-

¹⁾ Schander. Stohmanns Handb. (с. 25) приведены нормы свекловичных семян и (с. 23) список германских фирм, производящих семена. В Словаре Богданова (с. 1179) имеется список русских и заграничных производителей семян.

ростания, вымачивают семена сутки в теплой воде (35°) и из воды тотчас переносят в землю. Посев большею частью бывает рядовой и делается он или руками, или сеялками. Расстояние между рядами 8—14 вершков, тем шире, чем плодороднее почва; глубина заделки 1—2 дюйма. На десятину идет 1—4 п. семян. Шандер считает 25—36 к. семян на гектар.

После посева свекловицы большею частью проходят поле катком. Дальнейший уход состоит в удалении сорных трав, рыхлении почвы мотыжением и в разъединении скученных вместе растений. Свекловица всходит чрез 8—10 дней после посева. Вскоре после появления всходов делается первое мотыжение, что производится или ручною мотыгой (загнутою почти под прямым углом лопатою), или конной мотыгой проходящей между рядами всходов. При этом удаляются сорные растения и разрыхляется почва. Рыхление почвы действует очень полезно на накопление сахара, а потому производят мотыжение не менее 3 раз в первые 2 недели роста, а если можно, то и 6 раз. Землю при этом разрыхляют на несколько сантиметров. Когда растения будут иметь 4 листа кроме семядолей, и стебелек будет толщиною со спичку, делают прорывку (*Verziehen, démariage*). Она состоит в разъединении скученных растений. Выше (с. 156) упоминалось, что так называемые «семена» свекловицы состоят из нескольких сросшихся односемянных плодов, а потому в каждом всходе имеется пучек нескольких растений, которые при дальнейшем развитии будут мешать друг другу. При «прорывке» руками осторожно отодвигают их друг от друга на 20—30 с. м., большею частью на 4 вершка. Во время этой работы удаляют все слабые растения. Тотчас после прорывки делается 2-е мотыжение. Мотыжение производят лишь до тех пор, пока листья свекловицы не покроют промежутки между растениями. Все эти работы требуют много ручного труда и делают разведение свекловицы невыгодным, где труд дорог.

Сахар появляется в свекловице очень рано; в корне он находится, когда корень весит еще только несколько дециграммов. Содержание сахара и вес бурака возрастают до августа; затем бурак перестает возрастать в весе, но содержание сахара в нем увеличивается и после. Осенью в первый период роста свекловицы приступают к извлечению сахара из ее корней. При этом не дожидаются окончания периода роста, а начинают вырывать растения из земли, как только ближайший завод станет готовиться к работе. Не вырывают все бураки сразу, а только такое количество их, какое может переработать завод в ближайшем будущем; ибо сахар у свекловицы, сидящей в земле и имеющей еще живые листья, продолжает накапливаться до поздней осени. К уборке всей остальной свекловицы приступают, когда большая часть листьев завянет и зелень останется лишь в центре пучка. В России уборка начинается в конце августа или в сентябре. По мере переработки вынутой свеклы на заводе продолжают ее вынимать; всю же остальную нужно собрать раньше наступления морозов. В Германии кончают сбор к концу октября нового стиля. Вынимают свекловицу заступом, или двузубыми вилами, или конной машиной, при чем должно остерегаться повреждения корней, так как поранение их вызывает при хранении загнивание. Корни отряхают от земли, срезают листья, часто срезают и головку корня, как содержащую мало сахара¹⁾, и за-

¹⁾ Иногда срезание головки делается не при сборе, а уже на заводе, после промывки бураков.

тем, если не отправляют тотчас на завод, складывают в кучу и накрывают листьями для предохранения от дождя. Об укладке на более продолжительное хранение речь будет дальше. Некоторые свекловицы могут в первый же год выгнать высокий стебель с цветами и семенами. Этому содействуют слишком ранний посев, засухи и индивидуальные особенности растения. Корни этих растений могут быть переработаны с остальными на сахар, но семена их считаются плохими и выбрасываются.

Урожай сахарной свекловицы в России на десятину средний, по Богданову, 100—120 берковцев; часто бывает ниже, иногда выше. Рейсер (1913) называет средним урожаем бураков 80—110 берковцев 12-пудовых на десятину и количество получаемого сахара 125—150 п. с десятины; тогда как в Германии по тому же автору получается 140—150 берк. свеклы с десятины и 200—220 п. сахара¹). По сообщению в Ежегоднике Вагнера за 1911 г. (с. 278) в Германии в периоде 1870—1875 гг. средний годичный урожай свекловицы был 24600 к. на гектар, среднее содержание сахара 8,54% и все количество сахара 2093 к. на гектар в среднем. В периоде 1905—1910 гг. соответственные величины были: урожай 30000 к., содержание сахара 15,55% и все количество сахара с гектара 4669 к. Кениг в сочинении изд. в 1880 г., принимал урожай сахарной свекловицы 23500—35300 к. на гектар; позже получали урожаи выше этого.—Стоимость производства свекловицы («себестоимость») в юго-западных губерниях России в периоде 1888—1898 гг., по Рейсеру, была 118 р. на десятину, без арендной платы. Если принять арендную плату (или ренту) в 20 р. за десятину, то производство свекловицы с уплатою ренты обойдется в 138 р. При урожае бураков 1200 п. на десятину себестоимость 1 п. бураков 11,5 коп.

Свекловица может страдать от погоды (морозов, засухи) и от многих вредителей животного и растительного царств. Развитию свекловицы вредят сорные травы, паразитные грибы, личинки нескольких видов насекомых и черви, известные под названием нематод или свекловичных угриц (*Heterodera Schachtii*) и принадлежащие к круглым глистам. Это очень мелкие черви, поселяющиеся на корневых мочках свекловицы. Нематоды особенно распространены в Германии, где вызывают плохое развитие свекловицы, производя явление, называемое «свеклоугмлением почвы» (*Rübenmüdigkeit*); его приписывали прежде истощению почвы повторенными культурами свеклы Кюн (Kühn) показал, что уменьшение урожаев свеклы не всегда бывает последствием истощения в ней питательных веществ, но может происходить и от накопления в ней нематод. По Вильфарту и Вимеру (1904) нематоды особенно вредят свекловице, когда в почве мало кали²). Из растительных паразитов появляются на листьях свекловицы грибы *Uromyces betae*, *Peronospora betae*, *Helminthosporium rhyzoctonon*.

Семена свекловицы получают или из специальных хозяйств, занимающихся производством свекловичных семян, или в собственном хозяйстве. В последнем случае необходимо назначить для этого особое поле, удаленное по крайней мере на версту от всяких плантаций свеклы, в особенности кормовой, потому что опыление цветов малосахаристыми сортами может испортить возделываемый сорт. Для получения семян

¹) См. выше примечание на с. 150. Урожай в 150 берк. с десятины представляет приблизительно 27000 к. с гектара.

²) Литература по болезням свекловицы приведена в Lafar, Technical Mycology, I, 213—214 (Lond. 1910).

выбирают осенью лучшие экземпляры растений. При этом прежде всего руководствуются внешним видом листвы, когда растения находятся еще в земле. По вынимании их из почвы производят дальнейший выбор на основании внешнего вида корней, удаляя, напр., ветвистые корни. Затем выбирают наиболее сахаристые бураки, руководствуясь удельным весом бурака или его сока, выжатого из наибольшей вырезки корня, или измерением поляризации этого сока. Прежде определяли удельный вес всего корня, принимая, что сахаристость вообще возрастает с удельным весом его. Штамер считает этот способ неудовлетворительным, так как корень может иметь пустоты, содержащие воздух, и советует отрезывать кончик корня в 1—2 дюйма и, по очищении от земли, определять его уд. в. вывешиванием в воздухе и в воде на тонкой платиновой проволоке. Вильморен высверливал из корня цилиндр перпендикулярно оси его и по измельчении выжимал сок, удельный вес которого измерял, а сделанное углубление в корне засыпал пёском. Отобранные корни, самые сахаристые, называются *семенниками* (Samenpflanzen, Samenrüben, Mutterrüben, porte-graines). Их сохраняют с особую тщательностью; весной следующего за сбором корней года сажают их в почву, хорошо подготовленную. Иногда их сохраняют в ямах в 1½ ф. глубины и 4 ф. ширины, помещая корни стоймя. Очистка корней перед укладкой ограничивается удалением хвостика и большей части листьев без повреждения почки. Посаженный в почву корень образует стебель высотой 0,8—1,1 м., приносящий сперва зеленые цветы, а потом семена. Семена собирают осенью, когда они подсохнут. В России они созревают в августе или сентябре. Сухие ветки обмолачиваются цепами, семена сортируются, очищаются и высушиваются. Во второе лето корень свекловицы продолжает расти и образовать сахар; однако большая часть сахара идет на развитие воздушных частей растения, и ко времени созревания семян остается очень мало сахара, при чем корень принимает деревянистую консистенцию. Свеклы, богатые сахаром, образуют, по Бартосу (Bartos, 1909), сравнительно мало семян.—Андрилик (1909) заметил, что самооплодотворение свекловицы (когда ее выращивают изолированно) ведет к вырождению, наблюдаемому уже в 1-м поколении. Вырождение выражается в появлении цветных свеклович и в понижении содержания сахара.

Анализ свекловицы. Свекловицу приходится анализировать на свеклосахарных заводах и в селекционных хозяйствах, где занимаются разведением свекловицы на семена. На заводах нужен анализ прежде всего для того, чтобы контролировать производство. Необходимо знать, сколько сахара вносится в работу, чтобы потом, взвешивая добытый сахар, определять потери его в производстве. Затем для улучшения культуры свеклы полезно при покупке ее не ограничиваться взвешиванием бураков, но и определять содержание сахара и оплачивать сельскохозяйственный продукт в связи с этим содержанием, как это действительно делается в некоторых местах. Кроме сахара определяют в свекле воду, содержание сока и содержание в последнем золь и несахара. Из полученных данных вычисляют доброкачественность или чистоту сока. Делают пробу на присутствие обращенного сахара. ¹⁾

¹⁾ Подробности анализа свекловицы см. Post, Chem.-techn. Analyse; II. Егоров, Технический анализ, 2-ое изд. (Киев, 1914); Dejonghe, Technologie sucrière, I, 15, 45 (1910). Правила анализа, принятые в Германии Обществом свекло-

Так как отдельные свекловицы с одного и того же поля могут представлять большое различие в составе, а в одном и том же корне распределение сахара неодинаково; то при техническом исследовании свекловицы необходимы особые предосторожности для взятия средней пробы. Нельзя ограничиться анализом одного бурака, но необходимо брать их несколько. При этом для уменьшения массы анализируемого материала можно брать не целые бураки, а части их. Напр., разрезают каждый бурок вдоль по оси пополам или на 4 равные части и одну половину или четверть истирают в кашку. Измельчение производят или на машинке для рубки мяса, или на обыкновенной железной терке. Кашку тотчас же помещают в сосуд с притертой пробкой. Иногда на заводах берут пробы не от целых бураков, а в виде резки в то время, как она переносится непрерывно транспортером или элеватором из-под резательной машины. Напр., берут из транспортера по горсти резки чрез каждые 10 мин. в запираемый сосуд. Чрез каждые 3 часа, а иногда и через час, перемешивают содержимое этого сосуда и берут около килограмма резки из него и крошат в машинке для измельчения мяса. Тотчас затем берут из кашки навески для отдельных определений.

Одна навеска кашки служит для определения воды, для чего медленно сушат 20—25 гр. сперва при 70° 2 часа, а потом доканчивают при 105—110°. Другая навеска служит для определения содержания сахара в свекловице, третья—для определения количества сока и его доброкачественности.

При определении сахара в свекловице поступали таким образом, что из кашки добывали прессованием сок и в нем узнавали количество сахарозы наблюдением угла вращения плоскости поляризации, так наз. „поляризацией“. Принимали, что в свекловице 95% сока (по другим 96%), и на основании этого числа рассчитывали содержание сахара для всей свекловицы. Но содержание сока и мякоти (твердых, нерастворенных составных частей) не вполне постоянно. Сверх того из одной и той же свеклы можно извлечь разное количество сока, в зависимости от степени измельчения ее и силы прессования. Поэтому теперь предпочитают более прямой способ определения содержания сахара, извлекая его водою или спиртом из измельченной свекловицы.

Извлечение сахара спиртом было предложено Шейблером в 1878 г. В этом способе 20—25 гр. измельченной свекловицы (кашки) извлекаются крепким спиртом при кипячении с восходящим холодильником. Это может быть сделано в приборе Сокслета, употребляемом для горячего извлечения растворителями в техническом анализе. ¹⁾ Полученный спиртовой раствор сахара выливают в мерительную колбу в 200 куб. с. м., колбу экстракционного прибора обмывают 95%-ным спиртом, который льют в мерительную колбу, прибавляют 5 куб. с. м. свинцевого уксуса, доливают спиртом до черты, взбалтывают, дают постоять, процеживают и измеряют вращение в поляризационном приборе. Теперь при определении сахара в свекловице предпочитают делать водную, а не спиртовую вытяжку, находя, что при извлечении

сахарной промышленности в 1910 г., приведены в Schander Handb. d. Zuckerf. 778 (1912). Подробные наставления для определения достоинства свекловицы в Бельгии в Wagner's J. 1893, 844; в Германии ib. 849. См. цитированное выше (с. 154) соч. Фрюлингга. Saillard, Chemical Abstracts 11, 219 (1917).

¹⁾ Изображение стеклянного прибора Сокслета см. в VI т. Техн. X. с. 841.

водою и работа проще, и результат точнее. По Саксу (1906), при извлечении сахара спиртом получается точный результат, если работа ведется очень тщательно. Но в заводских лабораториях, где приходится делать ежедневно множество определений, на это рассчитывать трудно. А потому он находит для практики более подходящую водную вытяжку свекловицы. Гундерман (1904) при извлечении сахара водою получал на 0,2—0,3% больше его, чем при извлечении спиртом. В лаборатории Всероссийского Общества Сахарозаводчиков в Киеве тоже в водной вытяжке получали больше сахара, чем в спиртовой, но не в такой степени, а лишь на 0,07%. Геглунд (1905) заметил, что при процеживании спиртовой вытяжки из свекловицы чрез бумажный фильтр бывает небольшая потеря сахара вследствие поглощения его целлюлозою бумаги, отчего первые порции фильтрата обнаруживают более слабую поляризацию, чем следующие. Геглунд считает возможным, что и целлюлоза свекловицы, при известных условиях, может задерживать немного сахара из его спиртового раствора¹⁾.

Пелле (Pellet, Wagner's J. 1906, II, 268) предложил делать при анализе свекловицы водную вытяжку. Одни предпочитают извлекать сахар при обыкновенной температуре, другие при нагревании. За предпочтение водной вытяжки пред алкогольною высказался международный конгресс по прикладной химии в Риме в 1906 г. При горячей экстракции мерительную колбу с навеской кашки, небольшим количеством свиного уксуса и водою ставят в водяную баню, нагревают до 90°, и держат в ней $\frac{3}{4}$ часа; по охлаждению доливают водою до черты, процеживают и поляризуют²⁾. Штромер (Ch. Centr. 1909, II, 1020) нашел, что при извлечении свекловицы горячею водою переходит в раствор некоторое количество несахара, вращающего плоскость поляризации вправо. Подобное же наблюдение сделал Вильгельми (Wilhelmj, ib. 1667), заметивший, что из высушенной свекловичной резки, т.-е. промытой водою до извлечения всего растворимого, по высушивании ее образуются вещества, растворимые в холодной воде и действующие на поляризованный свет, из которых одни осаждаются уксуснокислым свинцом, а другие не осаждаются. Вильгельми высказал мнение, что эти растворимые вещества образуются из пектиновых веществ свеклы (об них см. выше с. 174). Холодную вытяжку, по описанию у Дежонга, делают так. В мерительную колбу в 200 куб. с. м. вносят навеску измельченной свекловицы (кашки). При работах с французскими поляризационными приборами отвешивают 16,29 гр. или двойное количество, т.-е. 32,58 гр. ее, наливают холодную воду и 3—4 куб. с. м. крепкого раствора свиного уксуса, удаляют пену одною или двумя каплями эфира, доливают водою до черты, после отстаивания процеживают и поляризуют. Если определяют вращение немецким поляризационным прибором, то навеску кашки берут 26 гр. Эти навески берутся для того,

¹⁾ О спиртовой вытяжке из свекловицы: Sachs, Wagner's J. 1906, II, 269; Gundermann ib. 1904, II, 276; Höglund, Ch. Centralbl. 1905, II, 1834; Труды Лаборатории Всерос. Общ. Сахарозаводчиков, Киев, 1913, 4.

²⁾ Другие видоизменения работы при горячей экстракции водою: Schander, op. c. 778; 779; Davoll, Ch. Centralbl. 1907, I, 133 (американский автор предложил видоизменение, в котором химик с 1 ассистентом и 1 служителем, может сделать в 10-часовой рабочий день 600—700 определений сахара); Sachs, ib. 1913, I, 849.

чтобы иметь меньше вычислений; приборы так градуированы, что при указанных навесках получают прямо процентное содержание сахара¹⁾.

Каким бы способом не готовился экстракт из свекловицы, к нему прибавляют небольшое количество свинцового уксуса (водного раствора основного уксуснокислого свинца). Это делается для осветления жидкости, для удаления мути и мутности окраски. Попутно окись свинца осаждает некоторые составные части сахара, и в том числе вещества оптически действующие, напр. аспарагиновую кислоту. Для того, чтобы жидкость цедила прозрачно чрез бумажный фильтр, должно дать жидкости постоять. Батес и Блэке (Bates, Blake, Ch. Centr. 1907, I, 1288) нашли, что прибавка основного уксуснокислого свинца к раствору сахара при его количественном определении поляризацией вызывает небольшую ошибку. Если уксуснокислого свинца прибавляется немного, то поляризационный прибор показывает содержание сахара меньше истинного, на 0,1° Вендце и более. При большем количестве уксуснокислого свинца ошибка получается с плюсом. Они полагают, что изменение вращения способности происходит от образования растворимого свинцового сахарата. Вилей (Wiley, ib. 1909, II, 1700) замечает, что основного уксуснокислого свинца должно избегать, если в анализируемой жидкости находятся глюкозы, потому что они частью тоже переходят в осадок.

В полученном из свекловицы водном или спиртовом растворе определяют содержание сахара измерением угла, на который поворачивается плоскость поляризации данным раствором. Об этих измерениях см. выше на с. 136, а также в цитированных раньше руководствах по техническому анализу. Зикель (Sickel), сообщил, что присутствие спирта в растворе не влияет на вращат. способность сахарозы. Но точность анализа может страдать от присутствия оптически деятельных составных частей свеклы. При нормальных условиях содержание их столь незначительно, что не влияет на точность технического определения содержания сахара. Другое дело, если свекловица испорчена или недозрелая. При таких условиях могут оказаться в растворе столь значительные количества обращенного сахара, декстрана, арабиновой кислоты, аспарагина, действующих на поляризованный свет, что определение выйдет неточным. Для избежания этого Зикель (1877) предложил делать наблюдение вращения плоскости поляризации в растворе в крепком спирте. Навеску измельченной свекловицы в мерительной колбе, по прибавлении небольшого количества свинцового уксуса, он обрабатывает на холоду абсолютным спиртом. Сахароза переходит в раствор, а декстран и арабиновая кислота не растворяются, аспарагин растворяется незначительно. Более влияет на точность поляризационного измерения присутствие в свекловице рафинозы (см. выше с. 168); она растворяется в спирте в присутствии сахарозы. Но рафиноза не представляет постоянной составной части свеклы.

Для определения количества сока употребляется способ, предложенный Шульце. Навеску измельченной свекловицы около 20 гр. разбалтывают с 200 куб. с. м. воды и после получаса стояния про-

¹⁾ Об определении сахара в свекловице посредством водной экстракции см. также Pellet, Ch. Centralbl. 1913, I, 745, и 1914, I, 296; Chappelle ib. 1912, I, 949; Strohmeyer, ib. 1913, I, 849; Saillard ib. и Sachs ib.; Труды Лаборатории Всерос. Общ. Сахарозав., 1—26 (Киев, 1913).

жеживают чрез войлочный фильтр, затем промывают холодной водою, извлекая все растворимое; осадок переносят на взвешенный бумажный фильтр, высушивают при 100—105° и взвешивают. Разница между найденным весом сухого вещества и взятой кашки представляет вес сока ¹⁾ Содержание сока бывает большею частию около 95%; поэтому в приблизительных расчетах нередко принимают эту величину, не делая весового определения. Пелле (Pellet, Wagner's J. 1887, 899) находит эту величину больше действительной, которая, по его мнению, лежит при 92—93%. Принимая величину 95% и вычисляя по ней содержание сахара в свекле (исходя из определения сахара в соке), фабриканты получали необъяснимую потерю сахара в производстве, доходившую до 0,5% (на 100 веса свекловицы).

Для исследования качества сока 800—1000 гр. кашки завертывают в сухое полотно и прессуют сильно. Количество сока и его качество зависят от степени измельчения свеклы и от силы во время выжимания; потому для получения сравнимых величин должно по возможности измельчать одинаково и употреблять одно и то же давление. Выпаривая навеску процентного сока на водяной бане до суха, высушивая при 105—110° и взвешивая остаток, можно узнать общее содержание нелетучих веществ в соке. Сжигая затем в тигле остаток, определяют содержание золы в соке. Так как зола здесь состоит преимущественно из щелочных солей, плавящихся во время сжигания остатка выпаривания и облекающих уголь, как стеклом; то для полного сжигания приходится извлечь золу водою, водный раствор выпарить до суха и взвесить остаток. Промытый уголь сгорает легко и дает остальную золу. Для сокращения работы Шейблер предложил смачивать несколькими каплями серной кислоты уголь, оставшийся по сжигании органических веществ сока, и затем осторожно выпаривать и прокалывать. Тогда уголь сгорает без предварительного извлечения водою; но основания получают не в виде углекислых, а в виде сернокислых солей. Чтобы перейти к углекислым солям, Шейблер делает поправку, вычитая из веса сернокислых солей одну десятую этого веса. Иногда впрочем в анализе дают непоправленный вес, отмечая, что зола взвешена в виде сернокислых солей. По исследованию Минца (1911) углекислая зола русской свекловичной патоки, вычисленная по весу сернокислой золы с вычетом 10%, не совпадает с непосредственно полученною углекислою золою.

Содержание растворенных веществ в соке иногда определяют косвенным путем, находя удельный вес сока посредством ареометра или Вестфалевских весов. Употребляются здесь ареометры Брикса, называемые сахарометрами; на их шкале, вместо удельных весов стоят соответствующие процентные содержания сахарозы, растворенной в чистой воде. Привимают, что в виду значительного преобладания сахара над всеми другими веществами, растворенными в свекловичном соке, процентное содержание всех растворенных веществ сока приблизительно то же, как сахарозы в чистой воде при том же удельном весе. Поэтому, если ареометр Брикса покажет в соке напр. 15°, т.-е. 15% сахара, то принимают, что все твердые вещества, растворенные в соке, составляют 15% последнего. Понятно, что такое определение содержания нелетучих веществ менее точно, чем осно-

¹⁾ Видоизменение этого способа определения количества сока описал Pellet, Ch. Centralbl. 1913, I, 745.

ванное на взвешивании остатка выпаривания сока. Определенное ареометром количество называют поэтому *кажущимся* содержанием нелетучих веществ ¹⁾.

Содержание всех твердых веществ в соке нужно знать для определения его доброкачественности. Под *доброкачественностью*, или *чистотой сока*, или *коэффициентом чистоты* подразумевается процентное содержание сахарозы в остатке выпаривания сока досуха. Иногда для этого определяют содержание сахара в соке поляризацией. Но зная количество сока в свекловице и определив вышеописанными способами содержание сахара во всей свекловице, можно также вычислить доброкачественность сока. Если, напр., сахара в соке $12\frac{0}{100}$ а все количество твердых веществ в соке $15\frac{0}{100}$, то доброкачеств. его $= 80\frac{0}{100}$. Соответственно истинному и кажущемуся содержанию твердых веществ в соке различают „истинную“ и „кажущуюся доброкачественность“ его, смотря по тому, которое из содержаний твердых веществ положено в основание вычисления. Иногда предпочитают вычислять не доброкачественность сока, а „доброкачественность свекловицы“, вычисляя процент сахара по отношению к весу всего сухого вещества свекловицы. Получение этой величины проще, потому что нет надобности добывать сок и достаточно только определить потерю веса при высушивании навески измельченной свекловицы. Понятно, что „доброкачественность свекловицы“ будет выражаться меньшим числом, чем „доброкачественность сока“ ²⁾.

Сохранение свекловицы. Если свекла не может быть тотчас же переработана, то сохранение ее представляет немалые затруднения. Корень свекловицы, вынутый осенью из земли, есть живой организм, потому что, посаженный весной в землю, дает зеленые листья и стебель с цветами. Поэтому корень при сохранении зимою непрерывно дышит, поглощая из воздуха кислород и выделяя углекислоту. Последняя образуется на счет сахара, вызывая непрерывную убыль его при хранении свекловицы. Понижением температуры можно ослабить дыхание, но прекратить совершенно нельзя. Поэтому стараются как можно скорее переработать весь запас свекловицы. По Шандеру в Германии, прежде свеклосахарные заводы кончали работу обыкновенно в марте; теперь же стараются кончить ее в декабре. В 70-ых годах прошлого столетия работа продолжалась средним числом 121 день, а в 1900—1905 г.г. она совершалась средним числом в 67 дней. Хранение свеклы затрудняется тем, что, с одной стороны, нужно избегать проростания бураков, а с другой—замерзания их; свекловица ухудшается, если совершенно прекращается вентиляция, но при слишком сильной вентиляции возрастает потеря сахара от окисления.

Марек (Marek, Wagner's J. 1882, 719) исследовал бураки в разные сроки их хранения, от 28 ноября 1880 г. до 28 марта 1881 г., и нашел, что в декабре воды в соке было меньше, а сахара больше, чем в начале; но с декабря удельный вес сока все понижался, а также уменьшалась чистота: 14 дек. уд. в. сока 1,075, поляризация соответствует $16,22\frac{0}{100}$ сахара и чистота сока $90,46$; 28 марта уд. в. $1,0575$.

¹⁾ Штромер (Strohmer) и др. (Wagner's J. 1908, II, 229) предложили определять содержание твердых веществ в соке по преломлению света в рефрактометре. См. также Stanek, Ch. Centralbl. 1913, I, 743; Труды Лаборатории Всерос. Общ. Сахарозав., Киев, 1913, 427; Schönrock, Wagner's J. 1911, II, 298.

²⁾ Об определении вредного азота в свекле Andriik, Ch. Centralbl. 1905, II, 418, и 1906, I, 1580.

поляр. 11,78%, чистота 83,7. По С. Левицкому (1909) потеря сахара в свекловице происходит и до декабря; по его наблюдениям при сохранении бураков обыкновенным заводским способом, со времени сбора до декабря убыло 15% первоначального содержания сахара.

Боденбендер впервые заметил, что свекловица всегда содержит свободную углекислоту. Гейнц нашел, что источник этой углекислоты дыхание свекловицы, и что оно составляет главную причину убыли сахара в ней. Штромер (1895) подтвердил, что совершенно неповрежденная свекла непрерывно поглощает из воздуха кислород и выделяет углекислоту. В его опытах всегда наибольшее образование углекислоты совпадало с наибольшим исчезанием сахара. Количество найденной углекислоты не соответствовало углероду исчезнувшего сахара, а было меньше. Свекла, выращенная на почве, сильно удобренной селитрой, сильнее дышит, чем свекла с других полей. Выделение углекислоты происходило и при сохранении свеклы в водороде, без доступа кислорода, при чем замечался спиртовой запах. Дыхание свеклы ослабевает при понижении температуры и при высыхании. Сравнительные опыты над 2 половинками одного и того же бурака показали Штромеру (1903), что при держании корня в углекислоте, при отсутствии плесени и гниения, потеря сахара больше, чем при держании в воздухе. Стокласа (1907), на основании своих исследований, пришел к заключению, что анаэробное дыхание замерзшей свекловицы есть ничто иное как спиртовое брожение ее сахара, под влиянием находящегося в клетках ее зимаза, который не убивается морозом¹⁾.

Дыхание свекловицы, как и всякого другого организма, сопровождается выделением тепла. Битман (Bittmann) убедился в этом, наблюдая температуру внутри куч бураков при сохранении их зимою. Во время зимнего хранения некоторые бураки большой кучи могут начать прорастать, повидимому в связи с особенностями их положения в куче и с погодой. В прорастающих бураках потеря сахара еще больше, чем в непроросших; потому что сахар в них потребляется не только для дыхания, но и на образование новых органов.

Корни свекловицы могут быть охлаждены до -1° без замерзания их; при 0° они могут оставаться несколько недель без какой-либо порчи (Штромер, 1903); но ниже -1° бураки замерзают. При 0° дыхание свекловицы наислабейшее; ферменты при этом не убиваются, и, по Штромеру, глюкоз может образоваться больше, чем сгорит их до углекислоты. Стокласа (1908) наблюдал, что и замерзшая свекловица продолжает еще дышать несколько дней. Процесс замерзания свекловицы, сам по себе, не сопровождается, по Штромеру (1904), ни разложением, ни образованием сахарозы; равным образом не появляется при этом и обращенного сахара. Но некоторые составные части свеклы (пектиновые вещества) переходят при замерзании в вещества, растворимые в воде с кислую реакцией. Поэтому, с одной стороны, увеличивается количество несакхара, а с другой—возрастают шансы образования обращенного сахара во время переработки свекловицы на заводе. Штромер (1904) в бураках, подвергавшихся замерзанию, всегда наблюдал понижение содержания сырой клетчатки (Rohfaser, см. в VI т.

¹⁾ Исследование над дыханием свекловицы: Strohmmer, Ch. Zeit. 1895, 1248; Wagner's J. 1903, II, 220; Ch. Centralbl. 1903, I, 471, и 1904, I, 595; Stoklasa, ib. 1907, I, 744 и 1908, I, 1072; Friedl, ib. 1912, II, 1994.

Техн. X., с. 311); он же нашел в них этиловый спирт. Подобные наблюдения сделал Селар (Saillard, 1915). В куче бураков, замерзших и потом оттаявших, был запах спирта, на поверхности их были вязкие капли с пузырьками газа. Кислотность сока была больше, а вязкость меньше нормального; много сахарозы оказалось замененною обращенным сахаром. Спирта было больше, чем соответствовало исчезнувшему сахару; так что в образовании спирта участвовали еще другие вещества. Замерзшие бураки могут быть переработаны на сахар, но с некоторыми трудностями. Они труднее очищаются от земли, остатки которой на корнях вызывают скорое притупление и порчу ножей в резательной машине; этому содействует еще то, что сама свекла в замерзшем состоянии трудно режется. Если же замерзшая свекла растает, то легко переходит в гниение и обращается в черную массу, совершенно негодную для добывания сахара. Здесь, повидимому, имеет значение быстрота таяния замерзшей свеклы. Шандер сообщает, что если оттаивание происходит очень медленно, то свекловица не погибает; если же оно быстро, то убивается протоплазма клеток и они теряют способность противостоять разрушительному действию бактерий. Медленность оттаивания помогает, если действие холода было не слишком продолжительно или сильно; в противном случае протоплазма клеток оказывается убитою. Герцфельд (1889) замечал, что в свекловицах, подвергавшихся замерзанию, значительно возрастало содержание рафинозы. Может быть, в связи с этим, по наблюдениям Герлеса (Herles, 1889) сок замерзших бураков сильнее вращает плоскость поляризации, чем незамерзших. Переработка замерзших свеклович, в особенности таких, которые успели оттаять, на сахар хотя и возможна, но считается вообще невыгодною. Брауер (Brauer, 1903) советует их высушивать и отдавать на корм скоту, для чего они вполне пригодны.

При сохранении бураков в них происходит также изменение среди азотистых составных частей, и при том к невыгоде для заводского производства, потому что увеличивается содержание так называемого „вредного азота“, принадлежащего соединениям, переходящим в патоку. Урбан (Urban) анализировал свекловицы в разные дни во время хранения их с сентября 1896 г. по март 1897 г. и нашел, что количество обращенного сахара возросло (с 0,005—0,008% до 0,4%), общее содержание азота осталось почти без перемены, но изменилось его распределение. Из 100 ч. азота в сентябре было 31,81 ч. в виде растворимых белковых веществ, 25,25 ч. в виде азотной кислоты и 34,84 в виде амидных соединений и аммиака; в марте соответственные числа были: 29 ч., 17,26 ч. и 45,57 ч., т.-е. уменьшилось количество белковых веществ и селитры и на их счет возросло содержание амидов и глицинов. Фридли (Friedl, 1912) подтвердил, что при хранении свекловицы возрастает количество вредного азота на счет белковых веществ, и что одновременно с понижением содержания сахара уменьшается его чистота.

Из вышеизложенного видно, какие условия нужно соблюдать при хранении свеклы на заводе, и что эти условия частью противоречат друг другу. Выполнение их в разных местах, в связи с климатом и другими обстоятельствами, производится различно. Обыкновенно бураки складывают длинными, узкими и невысокими кучами, которые называются у нас *буртами* или *какатами*. Их не делают высокими и широкими, чтобы избежать значительного самоагрегирования. Для предохранения от пожара и мороза покрывают кучи землею, утолщая покрывку

при наступлении больших холодов. Прежде покрывали бураки сперва соломой, и уже поверх ее насыпали землю. Теперь соломы не кладут, так как эта покрывка оказалась вредною. Она слишком задерживает тепло, а, вбирая в себя влагу, испаряющуюся из бураков, легко плеснеет. По Шандеру в Германии одна куча вмещает 10.000—16.000 к. свекловиц; земляную покрывку делают сперва в 30—35 с. м. и при наступлении холодного времени утолщают до 80—100 с. м. По тому же автору наилучшая температура, при которой следует держать свекловицу, 2—3°. Можно следить за температурою куч, втыкая в них термометры в железных трубках, внизу закрытых, и затыкая ватой верхнее отверстие. Иногда по краям куч выкапывают небольшие канавки для стока дождевой воды. Нередко под самой кучей бывает неглубокая канавка (в 0,3 м. глубиной), и, если почва легко проницаема для воды, бураки наполняют эту канавку, возвышаясь еще над нею. В других случаях канавка (глубиною в $\frac{1}{2}$ арш.) не заключает бураков, а прикрыта плетенками из прутьев, на которых лежит куча бураков. Для вентиляции иногда вставляют в кагат вертикальные трубы, сколоченные из деревянных планок; но верхнее отверстие затыкают соломой, открывая лишь временами. По описанию Богданова в России под кагатом вырывают канавку глубиною в 3 ф., шириною по дну 1—2 ф., а наверху около 6 ф. В нее кладут бураки так, чтобы куча поднималась над почвой на 3—4 ф.; покрывают кучу землею, сперва на 13—14 дюймов, а в ноябре до 3 ф.; в покрывке делают отдушины. Описаны и другие способы укладки. По Рейсеру для укладки 100.000 берковцев в кагаты шириною по 3—3 $\frac{1}{2}$ арш., с проходами между ними, требуется площадь около 10—11 десятин; 1 куб. саж. свекловицы средних размеров весит 8—10 заводских берковцев.

При укладке свеклы на хранение должно выбрасывать все пораненные корни, так как в пораненных местах обильно разрастаются грибы, уничтожающие сахар. Зуев заметил, что бураки, сложенные в бурты с головками и хвостиками, после 4—5 месяцев оказывались лучше сохранившимися, чем бураки с отрезанными головками и хвостиками. В первых вовсе не было гнили, а у вторых гниль заметно распространялась по бураку с пораненных мест. Для избежания вышеуказанных неудобств при хранении свеклы, неоднократно предлагали ее высушивать в печах и уже после этого резать для диффузии; но эти предложения не имели успеха до 1915 года. В этот год, во время войны, в Германии нашли полезным сушить свекловицу. Для этого ее режут на пластинки, более крупные, чем обыкновенная резка. По Клаасену (Claassen, Ch. Abstracts, 10, 128) печные газы, служащие для нагревания свекловицы, должны содержать много воздуха, так чтобы углекислоты в них было не более 5%; они выходят из печи с температурой не выше 800°, а оставляют сушитель с температур. 100—120°. Высушенные пластинки должны быть охлаждены до 60—80° и содержать меньше 10% воды, иначе они могут при упаковке разогреться и даже обуглиться. При сушке поляризация понижается на 1—1,5°. Клаасен находит, что в нормальное время сушка не представляет выгоды.

Подготовка свекловицы к извлечению сока состоит в доставке ее к аппаратам, в которых извлекают сок, в промывании бураков, отрезывании головки и вырезании попорченных мест корня, взвешивании и измельчении. Последнее производится различно, смотря по способу добывания сока, и потому будет рассмотрено при этом добывании.

На заводе должно быть крытое помещение, достаточное для складывания запаса бураков, несколько превышающего суточную потребность завода. Это помещение называется *бурачным магазином*, *бурачным отделением* или *бурачной* (Rübenhaus, silos) и представляет сарай, в котором имеются закромы для свекловицы, привозимой с плантаций или из кагатов. В закромах свекловица насыпается кучами в 3—6 м. высоты. Если из бурачной свекла доставляется дальше водяным транспортером, то к нему пол бурачной имеет наклон. Свекла засыпается с возов в закрома чрез люки в полу, по которому въезжают возы, или сыплот свеклу сквозь решетки, покрывающие закромы. При доставке на завод свекла взвешивается на десятичных весах, с точностью до 1 пуда. При этом иногда берется 25—50 к. средней пробы, которая очищается от листьев и моется в ручной мойке, после чего вновь взвешивается для определения чистого веса свекловицы; отдельно взвешивается тара с оставшейся в ней землей.

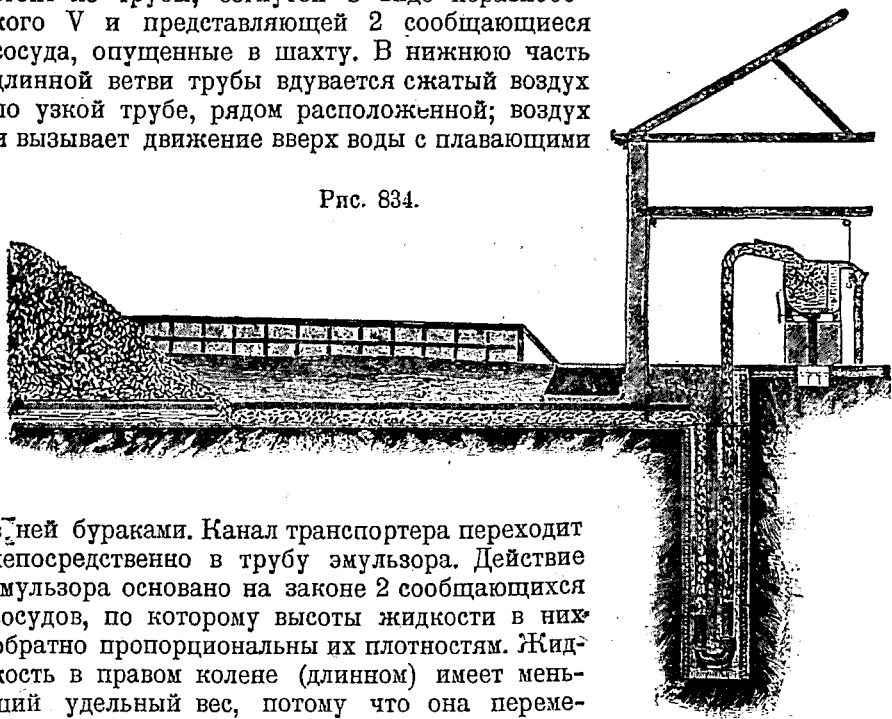
При небольшом производстве свекла доставляется в моечное отделение в тачках. Если приходится вести ее на большое расстояние, то делают это в вагонетках, ходящих по рельсам. На более значительных заводах доставка из одного отделения в другое производится транспортерами. Механические транспортеры чаще всего представляют бесконечное полотно, называемое пассом, в 0,3—0,4 м. ширины, перекинутое через 2 вращающиеся барабана, от которых получает поступательное движение и между которыми поддерживается роликами. Пассы бывают гуттаперчевые, веревочные или из металлической сетки; веревочные пассы смазывают дегтем, они выдерживают только 1 кампанию. Вместо механических транспортеров теперь на свеклосахарных заводах очень распространены водяные транспортеры (Rübenschwemme, transporteurs hydrauliques), в которых бураки переносятся в мойки по каналам струею воды. Эта система доставки была изобретена в Австрии Ридингером (Riedinger). По Васильеву в 1904 г. в России водяные транспортеры были на 199 заводах. Каналы транспортера делаются из бетона или кирпичей, оштукатуренных цементом. При 40 с. м. глубины и 35 с. м. ширины каналу дают наклон 13 м.м. на погонный метр по прямой линии и 20 м.м. на закруглениях ¹⁾). Преимущества водяных транспортеров заключаются в малой стоимости первоначального устройства, в малом ремонте, в малом числе рабочих для обслуживания и наконец в том, что в них попутно происходит некоторое обмывание бураков, вследствие чего уменьшается работа моечных приборов. Для получения достаточной струи в этом транспортере можно пользоваться водою из выпарных аппаратов. Так как вода в транспортере очень загрязняется от земли, листьев, корешков, то ее проводят в отстойники; после достаточного отстаивания осветленную воду можно спустить в заводский пруд, а накопившуюся грязь вынимают. Для отделения свекловиц от воды дно канала в конце иногда делают решетчатым, из параллельных железных полос. По этой наклонной решетке свекловица скатывается в элеватор. В водяном транспортере не должно допускать остановок; поэтому отстойные бассейны располагают как можно ниже. Если местность не позволяет этого, то делают механические приспособления для быстрого удаления воды из транспортера. По Клаасену свекла пребывает в воде транспортера от 1 до 6 мин., смотря по

¹⁾ Подробности устройства водяных транспортеров см. в Schander op. c. 90—97.

длине его и быстроте течения. При этом всегда бывает небольшая потеря сахара из пораненных мест бураков. Но если бураки здоровы, то потеря очень незначительна, обыкновенно 0,02—0,03%, самое большое 0,05%. Потеря гораздо больше, если переносятся замерзшие бураки; она бывает тогда 0,11—0,58% (Клаасен, 1891).

Бураки поднимаются к мойке элеваторами, Архимедовыми винтами¹⁾, подъемными колесами или эмульзорами (мамонтовыми насосами, Mашинтримпе, émulseur). Эмульзоры употребляются при существовании гидравлических транспортеров. Эмульзоры были изобретены Лораном (Laurent) в 1883 г.; 10 лет спустя они были вновь изобретены в Америке Поле (Pohlé), который назвал их «мамонтовыми насосами». На рис. 834 изображен водяной транспортер с эмульзором. Эмульзор состоит из трубы, согнутой в виде неравнобокого V и представляющей 2 сообщающиеся сосуда, опущенные в шахту. В нижнюю часть длинной ветви трубы дувается сжатый воздух по узкой трубе, рядом расположенной; воздух и вызывает движение вверх воды с плавающими

Рис. 834.



в ней бураками. Канал транспортера переходит непосредственно в трубу эмульзора. Действие эмульзора основано на законе 2 сообщающихся сосудов, по которому высоты жидкости в них обратно пропорциональны их плотностям. Жидкость в правом колене (длинном) имеет меньший удельный вес, потому что она перемещана с большим количеством пузырьков воздуха. Вследствие этого она поднимается вверх;

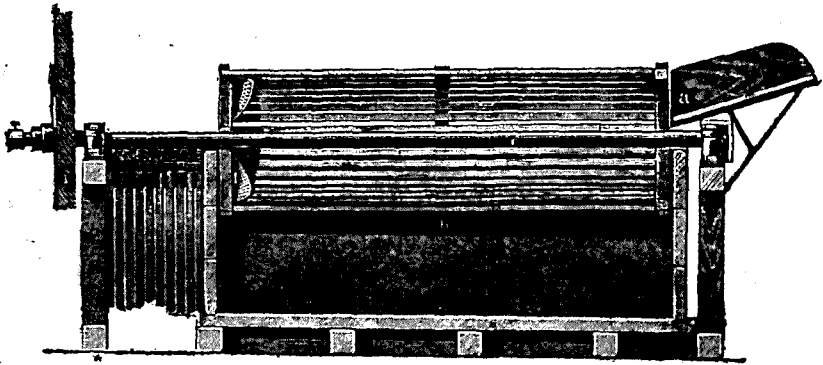
бураки попадают в мойку, а грязная вода стекает по трубе. Элеваторы представляют бесконечные цепи, перекинутые чрез 2 барабана, верхний и нижний; к цепям прикреплены ковши. Верхний барабан приводится в движение зубчатой передачей. На случай разрыва цепи на валу верхнего барабана насажено храповое колесо с собачкой, которая автоматически задерживает падение вниз нагруженной части элеватора при разрыве цепи. Цепи приходится время от времени менять вследствие уменьшения в них прочности. Элеваторы должны быть ограждаемы досками во избежание несчастий.

Промывка свеклы необходима для удаления приставшей земли, которая портила бы ножи при резании свеклы и загрязняла бы остатки корней, идущие на корм скоту. Мойка помещается чаще в первом

¹⁾ Часть Архимедового винта или шнека изображена ниже на рис. 836.

этаже завода на особом фундаменте. Иногда мойки ставят наверху, и тогда свеклу поднимают к ним каким-либо механизмом, как сообщено выше. Отличают барабанные и кулачные мойки; первые употреблялись прежде, теперь употребляются преимущественно вторые. В барабанных мойках вращается в воде решетчатый барабан с бураками, в кулачных—барабан или желоб, содержащий воду и бураки, неподвижен, а в нем вращается ось с билами или кулаками. На рис. 835 представлена барабанная мойка Шампонуа (Champonnois), употребляемая тоже при мытье картофеля. Она состоит из деревянного ящика с водою, в которую опущен почти до половины, наклонно поставленный решетчатый барабан, сделанный из деревянных планок, укрепленных на железных ободьях и крестовинах. Длина барабана около 3 м., диам. 0,6—1,0 м., ширина планок, образующих боковую поверхность, 1—4 с. м., промежутки между ними 1,5 с. м. Барабан вращается на оси *e*, приводимой в движение ремнем *f*; бураки валятся в мойку по желобу *a*, при вращении барабана трутся друг о друга и на нижнем конце барабана

Рис. 835.



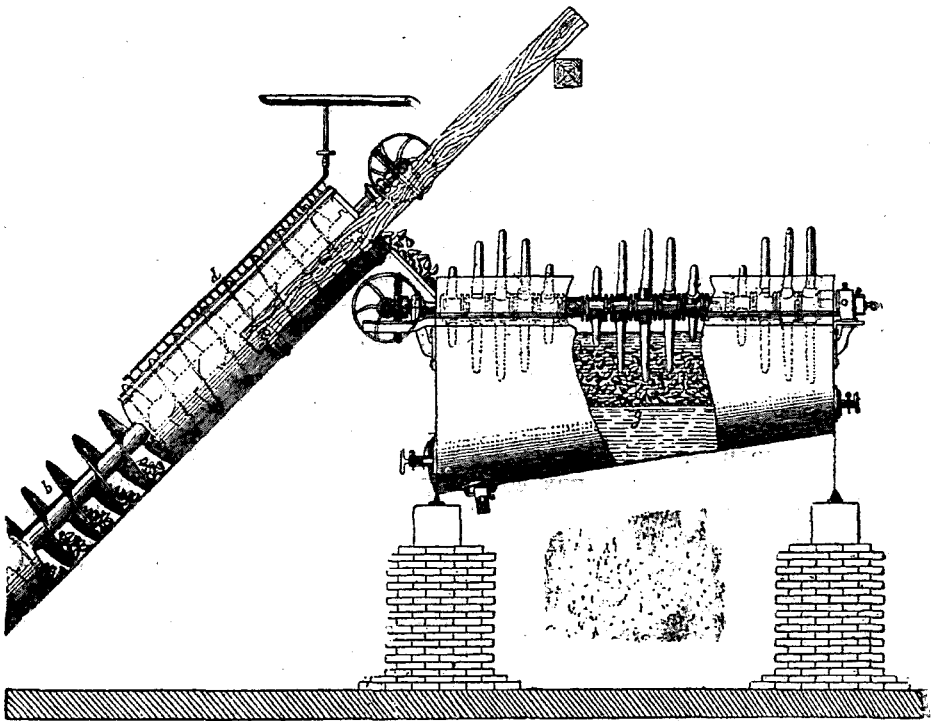
выбрасываются из него согнутыми железными крыльями *i*, при чем попадают на наклонную решетку *d*, по которой скользят вниз к элеватору или бесконечному полотну, переносящему их далее. Скорость вращения барабана должна быть не более 20 оборотов в минуту. При длине барабана 3 м. и диам. 1 м. он может обмыть около 150.000 к. бураков в 24 часа (Тавилдаров). Делались тоже барабанные мойки из продырявленных железных листов. Если со свеклой попадают камни, то за мойкой помещают камнеловитель (épierreur). Он состоит из небольшого желоба, наполненного водою до половины и имеющего горизонтальный вращающийся вал, на котором расположены по винтовой линии железные стержни, направляющие бураки, плавающие в воде, к выходу, тогда как камни остаются, падая вниз, откуда время от времени вынимаются ¹⁾.

Кулачная мойка представляет глубокий железный желоб с водою, вдоль которого проходит железный вал, а на нем насажены по винтовой линии стержни или лопатки, деревянные или железные. Винтообразное расположение стержней, при вращении вала, вызывает продвижение бураков к выходному концу, где они выбрасываются. Для

¹⁾ При доставке свеклы гидравлическим транспортером делают иногда в нем углубления, закрытые решеткой; в них собираются камешки.

того, чтобы грязь, собравшаяся на дне, не взмучивалась, стержни, насаженные на вал, далеко не достигают дна, и кроме того над сплошным дном ставится дно решетчатое. Подобная мойка представлена на рис. 836. На левой стороне рисунка видна часть винтового элеватора, называемого *шнеком* (от нем. Schneke, улитка), который при вращении около своей оси поднимает бураки к мойке. Здесь *d*—водопроводная трубка, из которой идут брызги на бураки для предварительной обмывки: *g*—мойка. Вода входит в нее с конца, у которого выбрасываются из мойки бураки, и уходит на противоположном конце. Во избежание несчастий с рабочими Васильев предлагает ограждать мойки стенками или барьерами не ниже $1\frac{1}{4}$ арш.

Рис. 836.



Потеря веса бураков после мытья, по Тавилдарову, сред. числ. 5%; но бывают случаи, когда сходит с них и 20% земли (по расчету на первоначальный вес).

Иногда обмытые бураки подвергают перед измельчением обрезыванию¹⁾. Удаляют остатки листьев, если это не было сделано удовлетворительно при вынимании свекловицы из почвы. Иногда срезают головку корня, как содержащую мало сахара. Вырезают испорченные места корней. Прежде эта работа производилась женщинами, стоявшими около вращающегося (кругом вертикальной оси) решетчатого, кольцеобразного желоба, называемого „каруселью“ (Karussel). При отсутствии этой машины вымытые бураки иногда направляют по наклонной плоскости, сделанной из железных прутьев, параллельно

¹⁾ Эта операция наз. по франц. *décolletage* или *étêtage*.

расположенных (secoueur, Schüttelsieb). Эта плоскость находится в сострягательном движении. При скольжении бураков по плоскости с них стряхивается большая часть воды. Так как эта вода довольно грязна, то удаление ее полезно; ибо уменьшаются шансы размножения микроорганизмов, могущих вредить в дальнейшем ходе дела.

Вымытую свекловицу, если мойка стояла в нижнем этаже, поднимают элеватором в верхний этаж завода, где полезно пропустить ее, пред измельчением, чрез автоматические весы¹⁾, чтобы знать точный вес чистого материала, поступившего на извлечение сока.

Извлечение сахара из свекловицы. Непосредственная работа извлечения сахара из свекловицы называется тоже *извлечением сока* (Saftgewinnung, extraction du jus). Оно совершалось из измельченных бураков или выжиманием сока, или извлечением его водою; иногда соединяли обе операции. Для выполнения их предлагались и частью применялись на заводах многие способы. Главнейшие из них следующие: прессование гидравлическими прессами, валками, фильтр-прессами, отделение на центрофугах, мацерация или холодная вымочка Шютценбаха, смешанный способ Валькгофа (сперва прессование, потом мацерация), мацерация высушенной резки, диффузия, обварной способ Стефена (Steffensche Brühverfahren), прессово-диффузионный способ Гироза и Рака (von Hyross, Rack).

Первоначально применялось только выжимание прессами растертой в кашку свекловицы. Это *прессовый способ*. Корни свекловицы нажимали на вращающиеся барабаны, покрытые пилообразными клинками²⁾. При зарождении свеклосахарного производства в начале прошлого столетия терочный барабан вращали рукой и корни нажимали на него толкачем (pousseur), тоже действуя руками. Позже для этих работ применили машинные двигатели. Мязгу или кашку разделяли на небольшие порции, которые завертывали в шерстяные салфетки, делая пакеты, и выжимали из них сок гидравлическим прессом. Раньше уже применялся гидравлический пресс для добывания сока из сахарного тростника. Брама (Bramah) употребил его для этого в 1796 г. Ашар в 1802 г. тоже выжимал сок из свекловицы гидравлическим прессом. В течение большей части XIX столетия прессовый способ был господствующим на свеклосахарных заводах; но он имел недостатки, которые заставляли трудиться над усовершенствованием его или даже заменой другими способами. Прессованием нельзя извлечь весь сок; часть останется в жмыхах (жоме). Можно уменьшить потерю, измельчая жом после первого прессования, снова завертывая в салфетки и делая 2-е прессование; но и при этом весь сок не извлекается. При однократном прессовании в жоме терялось 0,8—1,5% сахара (на 100 вес. ч. свеклы), при двойном прессовании (с разбалтыванием с водою жома 1-го прессования) терялось 0,7—1,0% сахара. Сок терялся и в салфетках. Прессовый способ связан с довольно большою тратою салфеток, требует большого расхода механической силы и сопровождается постоянно перерывами в работе. Но главный недостаток способа, основанный на необходимости большого количества ручного труда, обнаружился с течением времени в значительном возрастании цены труда

¹⁾ Описание нескольких систем их имеется у Дежонга и Шандера в цитир. выше их сочин.

²⁾ Такие терки употребляются тоже для измельчения картофеля в крахмальном производстве (см. в 27-й главе).

и даже в невозможности по временам находить достаточное число рабочих.

Усовершенствованием прессового способа была замена гидравлических прессов вальцевыми, очень распространившаяся в 70—80-х годах во Франции. В вальцевых прессах мязга свекловицы пропускалась без салфеток по полым валкам, имеющим решетчатую поверхность. Эта поверхность была образована металлическою сеткою, натянутою по скелету из металлических стержней, или состояла из латунных пластинок со щелями. Мязга нажималась на эти валки каучуковым валиком. Таким образом сок проникал во внутрь полых валков, из которых выводился наружу, а жом проходил по валикам дальше. В вальцевом способе добывания можно обходиться без салфеток; рабочих требуется гораздо меньше, чем на гидравлических прессах, и работа идет непрерывно. Однако и в этом способе есть какие-то дефекты, если судить по тому, что он не выдержал конкуренции со способом диффузионным.

В способе мацерации или холодной вымочки Шютценбаха обходятся без прессов, и мязгу свекловицы извлекают в ряде сосудов холодною водою при непрерывном размешивании мешалками. Чтобы не выпаривать слишком слабых растворов, поступают как в других случаях извлечения растворимых веществ в технике, т.-е. ряд сосудов загружают мязгою не одновременно, а поочередно, и пускают воду сперва на материал наиболее истощенный, при чем после всех жидкость проходит чрез сосуд со свежим материалом. Здесь устраняется надобность в большом числе рабочих, не нужны салфетки, работа ведется непрерывно и без большой механической силы. Недостатками способа являются значительная потеря сахара в выслащенной кашке и в последней воде и в большой наклонности полученного сока к декстрановому брожению (см. выше с. 181). Шютценбах предлагал высушивать мелко разрезанные бураки (ради долгого сохранения их на заводе) и затем извлекать их холодной вымочкой. Это было применено в Германии в 30-х годах, но затем оставлено, потому что не удавалось высушивать резку без порчи сахара.

Во всех способах, в которых сок извлекается из истертых бураков, в жидкость попадают мелкие волокна из тканей свекловицы и очень мешают дальнейшей обработке. Пектиновые вещества, находящиеся в этих волокнах, частью переходят под влиянием извести во время очистки сока в раствор, увеличивая количество несахара; вместе с тем они затрудняют промывку осадка и уваривание раствора. Поэтому волокна должны быть удаляемы раньше дальнейшей обработки сока. Это производилось в особых приборах, волокнуудалителях (Entfaserer), где волокна отцеживались от жидкости при помощи частых металлических сеток.

Все перечисленные способы извлечения сахара из свекловицы, за исключением способов Стефена и Гироза-Рока, были вытеснены диффузионным¹⁾. В Германии, по Штамеру, в 1871—1872 г.г. из 316 свекло-сахарных заводов работали прессовым способом 216, способом мацерации Шютценбаха 25, извлекали сок центрифугами 18 и диффузионным способом 52. В 1877—1879 г.г., по тому же автору, из 329 заводов 81 работали прессовым способом, 16 — мацерационным, 8 — цен-

¹⁾ Описание старых способов добывания свекловичного сока в *Stammer-Lehrb. d. Zuckerfabr.*, 151—376 (1874), и Тавилдаров, *Химич. Технол. сельско-хоз-прод.* I, 257—314 (1889).

трофугами и 224—диффузионным. Последний германский завод, работавший прессовым способом, исчез в 1892 г. (Шандер). В 1910—1911 г.г. из 358 свеклосахарных заводов Германии 346 работали диффузионным способом (в том числе 2 по способу Гироза-Рака); остальные 12 употребляли обварный способ Стефена (Шандер). — В России, как и в других государствах, первоначально работали прессовым способом; в последней четверти прошлого столетия он постепенно вытеснялся диффузионным. По сообщению Бунге, в 1894—1895 г.г. все заводы России работали диффузионным способом.

В настоящем сочинении будет описан только диффузионный способ извлечения сахара, как господствующий на заводах. Способы Стефена и Гироза-Рака, хотя кое-где употребляются, но практическое значение их еще недостаточно выяснилось¹⁾.

Способ Гироза и Рака (v. Nyross, Rask) был выработан ими в 1906—1907 г.г. в Австрии. В нем тоже происходит диффузия в закрытых сосудах в нагретой воде (70°), но резка не остается неподвижною, как в обыкновенном диффузионном способе, а проносится чрез несколько диффузоров при помощи винтовых транспортеров. В числе преимуществ его указывается то, что работа идет скорее и с меньшим числом рабочих, чем в обыкновенной способе диффузии. — В способе Стефена (Steffen), названном по нем Brühverfahren (обварный способ), свекловичная резка обваривается кипятком в закрытом сосуде и подвергается потом прессованию. После непродолжительного действия горячей воды (95—100°) сок получает способность легко отделяться от клеток свекловицы, но пектиновые вещества еще не успевают разбухнуть. Обваренная резка переносится вместе с водою, закрытым винтовым транспортером, под пресс, где сок отцеживается, а резка направляется дальше на высушивание. В этом способе сахар извлекается из свекловицы менее совершенно, чем в диффузионном способе. Напр., в параллельных опытах из свекловицы, содержавшей 15,3—15,5% сахара, диффузией было получено в очищенном соке 14,9%, а в способе Стефена только 12,55%; вылащенная резка диффузионного способа содержала 0,4%, а в способе Стефена 2,66%. Но Стефен считает именно преимуществом своего способа получение сахаристой отбросной резки, потому что она представляет более ценный корм. Способ Стефена возник в такое время, когда в Германии было перепроизводство сахара, и некоторые сахарозаводчики находили более выгодным производить ценный корм для скота, чем увеличивать добычу сахара. — Форстрейтер (Forstreuter, Wagner's J. 1908, II, 203), сделав обзор всех новейших способов извлечения сахара из свекловицы, дал такое заключение. Обыкновенным диффузионным способом можно достигнуть тех же результатов, как очень дорогими приспособлениями Стефена и Гироза-Рака, и что во всякой случае пока нет необходимости отказываться от диффузионного способа²⁾.

¹⁾ Описание способов Стефена и Гироза-Рака см. в пятир. раньше книгах Дежонга и Шандера. О способе Стефена также: Herzfeld, Wagner's J. 1905, II, 205; Scharffenberg, ib. 1906, II, 242; Neumann, ib. 243; Hansen, ib. 245; аноним. ib. 1907, II, 224; Steffen, ib. 1908, II, 201. Критика способов Стефена и Гироза Рака: Зуев и Шумилов, Записки по свеклосахарной промышленности, Киев, 1910.

²⁾ Пфейф (Lippmann, Ch. Zeit. 1905, 240) тоже находил, что правильно производимая диффузия лучше обварного и других новых способов извлечения сахара. Зуев и Шумилов произвели лабораторные опыты над новым способом,

В способах прессовом, вальцевом и мацерационном нередко приходилось иметь дело с быстрым развитием бактерии *Leuconostoc mesenteroides*, с образованием так называемого клека, вызывавшим потерю сахара в соке. Об этом явлении см. выше с. 181.

В начале этой главы упоминалось, что во Франции проводили свекловичный сок подземными трубами на большое расстояние для дальнейшей переработки. В 1874 г. общее протяжение труб было более 1000 километров. Эта система доставки сока связана с риском больших потерь ценной жидкости в случае течи в трубах.

Диффузионный способ извлечения сахара. Сущность его состоит в том, что свекловицу не разрывают в кашку, а режут на тонкие, плоские и узкие куски, которые обрабатывают нагретою водою, имеющею ниже 100°. Этот способ называют тоже *горячею вымочкою*. Возвышенная температура отличает его от всех видоизменений способа мацерации; от первоначальной же мацерации Шютценбаха диффузионный способ отличается сверх того резанием свеклы вместо растирания.

Диффузионный способ был изобретен в 1864 г. в Зеловице в Моравии австрийским фабрикантом Жюлем Робером (Robert), сыном француза Флориана Робера. Еще в начале XIX столетия Домбаль (Dombasle) и Гетлинг (Göttling) пробовали извлекать сахар из свежерезанной свекловицы горячею водою, но на заводе тогда это не удалось; и Робер достиг успеха лишь после 18-летних трудов. По Рюмплеру первые опыты Робера были сделаны в 1846 г., но они не удались от того, что извлечение сахара производилось кипящею водою. При столь высокой температуре пектиновые вещества свеклы разбухали и частью растворялись; с одной стороны затруднялось движение воды среди измельченной свекловицы и сахар извлекался несовершенно, а с другой—получались слизистые, трудно очищаемые растворы. Поэтому после Робер употреблял при извлечении сахара не столь высокие температуры. Робером были придуманы резалка для бураков и закрытые диффузоры, в которых измельченные бураки обрабатываются водою. Свекловичный сок, полученный Робером по новому способу, плохо очищался употреблявшимися тогда приемами очищения. Но эти приемы около того времени были изменены Йелинеком (Jellinek), при чем были также усовершенствованы фильтрпрессы. Робер воспользовался этими усовершенствованиями и, применив их на своем заводе, достиг полного успеха с диффузионным способом. Это вызвало быстрое распространение диффузии в Австрии, Германии и России; позже стали применять диффузионный способ во Франции. Теперь это господствующий способ извлечения сахара из свекловицы; но он известен во многих изменениях, выражающихся в разной форме сосудов и измельчающих приборов, в разных способах нагревания и разной температуре, в различном расположении диффузионных приборов и внутреннем их устройстве, в различном порядке работы и пр.¹⁾

Диффузионный способ представляет в сущности видоизменение и усложнение способа мацерации. В первоначальном мацерационном спо-

придуманном им и названном „дигестивно-центрофугальным способом извлечения сока из свеклы“. Эти опыты описаны в Записках по свеклосахарной промышленности 1910 г. и в Зап. Киев. Отд. И. Р. Техн. Общ. 1911 г.

¹⁾ В план настоящего сочинения не входит описание всех употреблявшихся или употребляемых способов. Описание их можно найти в специальных руководствах по свеклосахарному производству, некоторые из которых приведены выше (с. 154).

собе вода действовала на массу свекловицы, у которой большая часть клеток разорвана, и потому вода непосредственно вымывала содержимое клеток. В диффузионном способе вода действует на узкие полоски корней свекловицы, в которых поверхностные клетки разрезаны, но под ними несколько рядов цельных клеток, замкнутых со всех сторон. Из разрезанных клеток вода вымывает содержимое их, как при мацерации. А из глубже лежащих, цельных клеток сахар может проходить лишь посредством осмоса, проникая сквозь перепонки. Это обстоятельство и дало повод Робёру назвать новый способ *диффузионным*. Сквозь сплошные целлюлозные оболочки проходят в воду различные вещества с различною легкостью; соли щелочей большею частью скорее диффундируют, чем сахар, а сахар скорее коллоидальных веществ, и в том числе белковых. На скорость диффузии сквозь перепонки имеет большое влияние температура, с поднятием которой диффузия ускоряется, но в различной степени у разных веществ. Напр. у азотнокислого калия, хлористого калия и аспарагина скорость диффузии с возвышением температуры меньше увеличивается, чем у сахара; так что, по опытам Герцфельда, на 1 ч. сахара, проходящего сквозь перепонку при 60°, проходит этих веществ меньше, чем при 20° в то же время. При 20° на 1 ч. сахарозы проходило 5,6 ч. KCl и 4,6 ч. при 60°. Диффузия происходит лишь до тех пор, пока концентрация водного раствора по ту и по сю стороны перепонки не сделается одинаковою. Поэтому для возможно полного извлечения сахара из свеклы нужно вытеснять образовавшийся снаружи оболочек раствор водою или более слабым раствором. Это и делается в диффузорах, т.-е. в сосудах, в которых свекловичная резка обрабатывается водою; при чем, как и в способе мацерации, ведут обработку разом в нескольких сосудах, имеющих резку в разных степенях извлечения, пуская чистую воду на материал наиболее истощенный.

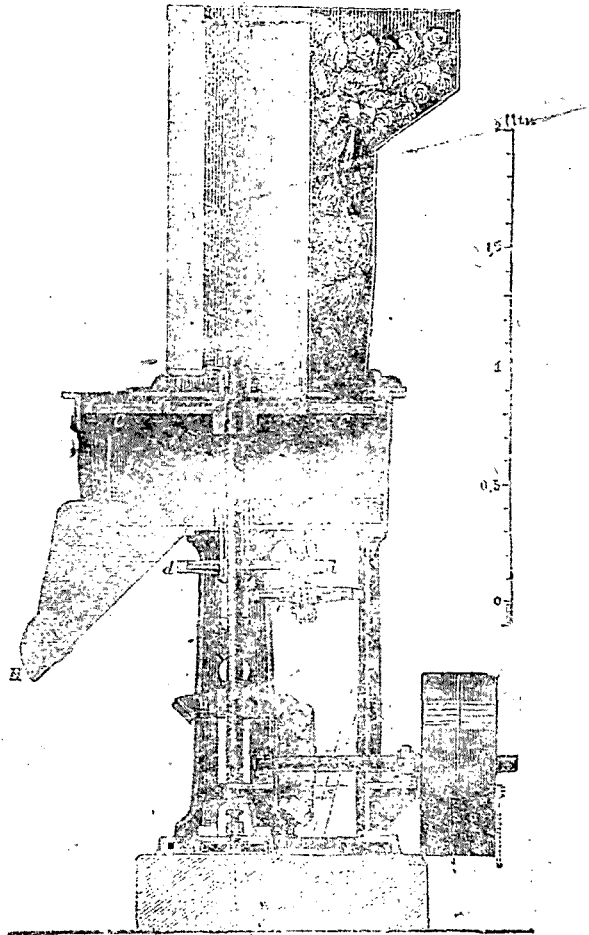
Живая протоплазма клеток свекловицы, прилегающая к внутренней поверхности целлюлозной оболочки их, препятствует уходу сахара из клетки, не мешая выходу воды из последней. Клаасен (Claassen, Ch. Zeit. 1906, 420) нашел, что вода не извлекает из неповрежденных клеток свеклы ни сахара, ни несахара до тех пор, пока не нагреют клетки выше 55°. По Кремеру (Kraemer) протоплазма клеток свекловицы убивается нагреванием несколько минут при 60—70°. Таким образом нагревание в диффузионном способе имеет двойную цель: ускорение диффузии и умерщвление протоплазмы, препятствующей выходу растворимых веществ из клеток. Большому поднятию температуры, выгодному для ускорения диффузии, полагается предел, как упоминалось выше, разбуханием и развождением пектиновых веществ. Растворившиеся таким образом вещества не удаляются потом известью при дефекации, переходят в сырец и делают его трудно обрабатываемым при рафинировании.

Полное извлечение сахара диффузионным способом в практике не достигается. Он извлекается тем полнее, чем больше употребляются воды, но с увеличением количества воды качество раствора ухудшается: он делается менее чистым, частью потому, что переходят в раствор из свекловицы труднорастворимые вещества, частью потому, что с увеличением массы воды увеличивается количество примесей, входящих с нею. В этом отношении важно содержание растворенных веществ в употребляемой воде. При выпаривании сока они концентрируются и содействуют образованию патоки. Поэтому должно стараться

употреблять воду, содержащую мало солей, и не увеличивать без меры ее количество¹⁾. Слишком большая масса воды вредна еще тем, что увеличивает издержки выпаривания. Для избежания большого накопления солей в выпаренном соке можно пользоваться при экстракции сахара из резки конденсационными водами, получаемыми на заводе и представляющими почти перегнанную воду. Для достижения обих указанных целей можно употреблять иногда для экстракции слабые растворы, получаемые на заводе при промывках.

Для извлечения водою в диффузионном способе свекловица крошится ножами, которые находятся в горизонтальных рамах, приподнимаясь из них под небольшими углами к горизонту, и быстро вращаются со своими рамами около вертикальной оси; свекла же надавливается на них сверху. Эти ножи врезаются в свеклу, как лезвие рубанка врезается в строгаемую доску. Отрезаемые кусочки проваливаются в отверстия, находящиеся под каждым ножом, вниз. Пластинки свекловицы, отрезаемые таким образом, называются *резкою* или *стружкой* (Schnitzeln, lamelles, cossettes). Резка имеет 8—16 с. м. длины, 5—8 мм. ширины и 1—2 мм. толщины, реже больше этого. Для того, чтобы диффузия происходила скорее, выгодно делать резку, как можно тоньше. Утончению полагается предел в том, что слишком тонкие пластинки свекловицы укладываются в диффузорах очень плотно, что в свою очередь замедляет диффузию. Толщина резки имеет еще влияние на чистоту сока. Герцфельд (1887.—1889), на основании своих опытов, нашел что чистота понижается, как при слишком малой, так и при слишком большой толщине пластинок; наиболее выгодна в этом отношении некоторая средняя толщина, которая в его опытах была 2—2,5 мм.

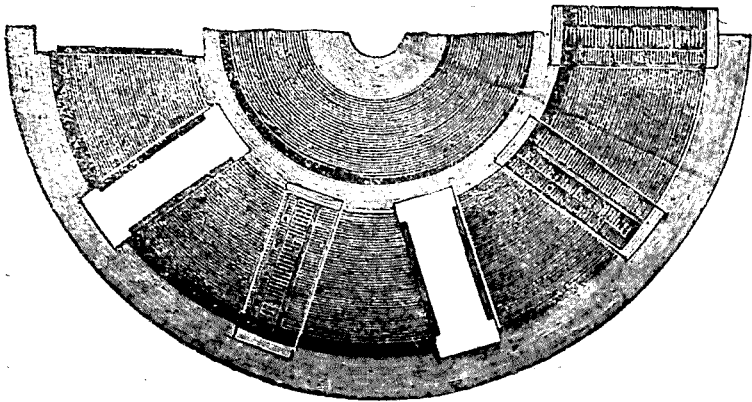
Рис. 837.



¹⁾ Шрейфер (Wagner's J. 1889, 885) однако находит, что большое содержание NaCl и CaSO_4 в воде не оказывает вредного влияния на кристаллизацию сахара,

Машины, которыми режут свекловицу на пластинки, называются *резальными машинами, резалками, свеклорезками* (Schnitzelmaschine, содре - racines) ¹⁾. Эти машины известны в нескольких видоизменениях; они различаются и по общему устройству, и по форме ножей. Общее понятие о них может дать рис. 837. Здесь *A* высокая воронка, по которой падает свекловица на ножи. Горизонтальный круг с ножами виден в разрезе *CC*; *D* вертикальная ось, на которую насажен этот круг; она приводится во вращение зубчатыми колесами *b b'*, горизонтальной осью *E* и шкивом *a*. *F* цилиндрический железный сосуд, в который проваливается резка сквозь щели резательного круга, сосуд *F* имеет в дне широкое отверстие, от которого идет вниз лоток. Резка скользит по лотку и у *H* попадает в подставленный вагончик, или на бесконечное полотно транспортера, или прямо на пол, откуда сдвигается граблями, сидящими на бесконечном ремне, к верхним отвер-

Рис. 838.



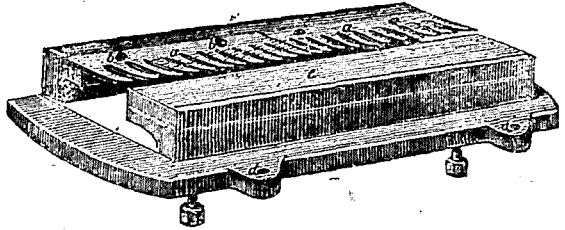
стиям диффузоров. Конец лотка *H* подвижный, соединенный шарниром; его можно приподнимать и этим задерживать выпадение резки. Движение резки из сосуда *F* помогает гребло *f*, которое вращается по дну сосуда *F*. Гребло *f* насажено на полуось, обхватывающую ось *D*, и вращается при помощи зубчатых колес *cc'* и *dd'*. Питательная воронка у этих машин должна быть высокою и постоянно наполненною до верха бураками, потому что тяжестью своею бураки нажимают на двигающиеся ножи; высота ее 1,2—1,5 м. — На рис. 838 изображен вид сверху резального круга (Schneidescheibe) в большем масштабе, чем предыдущий рисунок. Это чугунный или стальной диск с радиальными прорезами, в числе 6—12; в прорезы вставлены сверху рамы с ножами; рама лежит на 2 узеньких полосках, прикрепленных к нижней поверхности диска. Диаметр резального круга бывает 1,2—2 м. и делает 100—150 оборотов в минуту. Гребло *f* (рис. 837) вращается медленнее этого. По Штаммеру такая машина изрезывает до 100000 к. бураков в 20 часов.

Первоначально ножи резальной машины представляли простые, плоские, стальные пластинки с заостренным краем, подобные железке

¹⁾ На некоторых заводах называют эти машины „резкам“; название неудобное, так как раньше то же слово употреблялось в другом значении.

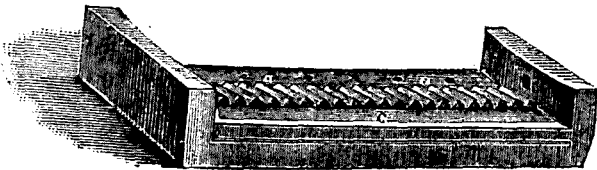
рубанка. Потом стали давать лезвею различную другую форму, с целью получения резки, легко извлекаемой водою. Ножи с прямолинейным краем заменили сперва „пальцевыми ножами“ (*lames à doigts, Finger-messer*), которые, вонзаясь в бурак и отрезывая от него узкие полоски, делают в бураке ложбинки. Пара таких ножей в раме представлена на рис. 839. Здесь рама устроена иначе, чем на предыдущем рисунке: она вставляется в прорез резального круга не сверху, а снизу, и привинчивается к нему винтами, что менее удобно при перемене рам. Полоски резки, производимой этими ножами, имеют такую же ширину, как у их зубьев. Теперь наичаще употребляются ножи, у которых лезвие изогнуто зигзагом. Рама с подоб-

Рис. 839.



ными ножами изображена на рис. 840. Цель, употребления таких ножей в получении полосок резки изогнутых желобчато. Резка этой формы представляет большую поверхность прикосновению с водою и в то же время ложится в диффузоре довольно рыхло; по этим причинам извлечение сахара происходит скорее, чем из резки с простым прямоугольным поперечным сечением. Кроме описанных форм лезвев предложены и употребляются также другие. Ножи вообще бывают 135—165 мм. длиной и 75—90 мм. шириной. В раме, на стороне

Рис. 840.



противолежашей ножу, укрепляется стальная планка (с напредыдущих 2 рисунках). Между лезвием и планкой имеется щель, в которую проваливаются отрезанные полоски свекловичи. Ширина этой щели, а также высота края ножа над планкой, определяют толщину резки. Возвышение лезвев над планкой делают от 0,5 до 4,5 мм., а расстояние между ними от 1,5 до 6,5 мм. При установке ножей в раме наблюдают при помощи надлежащих линеек, чтобы ножи стояли совершенно правильно, как по радиусам резального круга, так и по высоте лезвев над ним. Так как от тяжести бураков и ударов ими лезвия могут чрез некоторое время сгибаться вниз, то приходится положение их посля работы проверять и исправлять. Для получения резки правильной формы резальную машину после 2—3 часов работы останавливают, ножи промывают и подтачивают. Если на корешках свеклы остается земля, то она быстро портит ножи, вследствие чего и избегают очень ветвистых бураков. Подтачивание производят или ручною работой, или на точильных машинах. Точка ножей резалки обходится сравнительно дорого. Бодэ (Beaudet, 1892) изобрел электрический прибор для то-

чения, действующий дешевле. Магэн (Maguin, 1889) предложил заменять широкие ножи узкими пластинками, стоящими гораздо дешевле и которые, вместо точки, можно заменять новыми, как только они сделаются негодными.

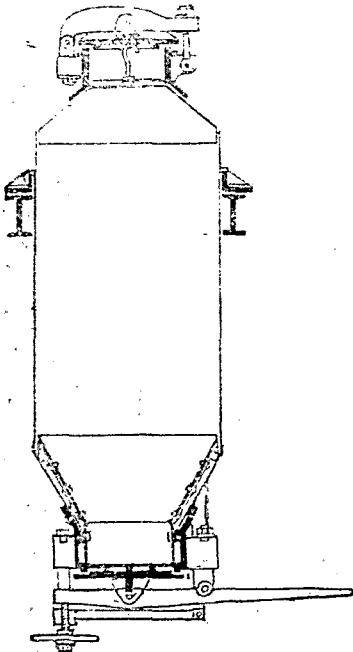
Резалка, кроме форм ножей и их установки, различаются и другими своими частями. На рис. 837 резалка имеет нижний привод для движения; есть резалки, у которых он верхний. Воронка для подачи бураков на рис. 837 занимает лишь половину площади резального круга; на другой же половине находится отверстие, закрытое откидной крышкой. Через это отверстие можно вынимать рамы с ножами из резального диска. У некоторых машин воронка шире и занимает всю площадь резального круга. Есть и другие особенности резальных машин.

Железные сосуды, в которых резка обрабатывается водою, называются *диффузорами*. Их бывает от 6 до 16; собрание их, действующих одновременно, составляет *диффузионную батарею*. Емкость диффузора от 600 до 10000 л.; наиболее обыкновенные размеры, по видимому, 1200—2500 л. Диффузоры делаются из котельного железа в 6—10 мм. толщины. Соседние диффузоры соединены друг с другом перепускными трубами, начинающимися выше одного диффузора и открывающимися в верхней части другого. Кроме того диффузоры сообщаются трубами с баком для воды и другим баком, в который отводится полученный в батарее сок перед его дефекацией и сатурацией.

Особенностью способа диффузии, как мы видели, является извлечение сахара нагретою водою. Первоначально Робер достигал нагревания помещением парового змеевика в самом диффузоре. После предпочли нагревать сок паровым змеевиком в особых открытых чанах, поставленных над батареей. Обыкновенно ставили 2 таких чана, и сок, в известный момент прохождения по батарее, перепускали в один из чанов. Сок, а в начале работы батареи воду, нагревали до 75—90°, смотря по данным условиям, и переводили нагретую жидкость в диффузор с резкою пенонагрею. От смешения их получали температуру около 50°. Затем стали нагревать воду и сок в закрытых чанах (решоферах). От них перешли к трубчатым нагревателям на перепускных трубах; эти нагреватели называются *калоризаторами* и представляют теперь обыкновенный способ нагревания сока при диффузии. Он нагревается в то время, как течет из одного диффузора в другой, чем, понятно, упрощается работа и уменьшается число соединительных труб.

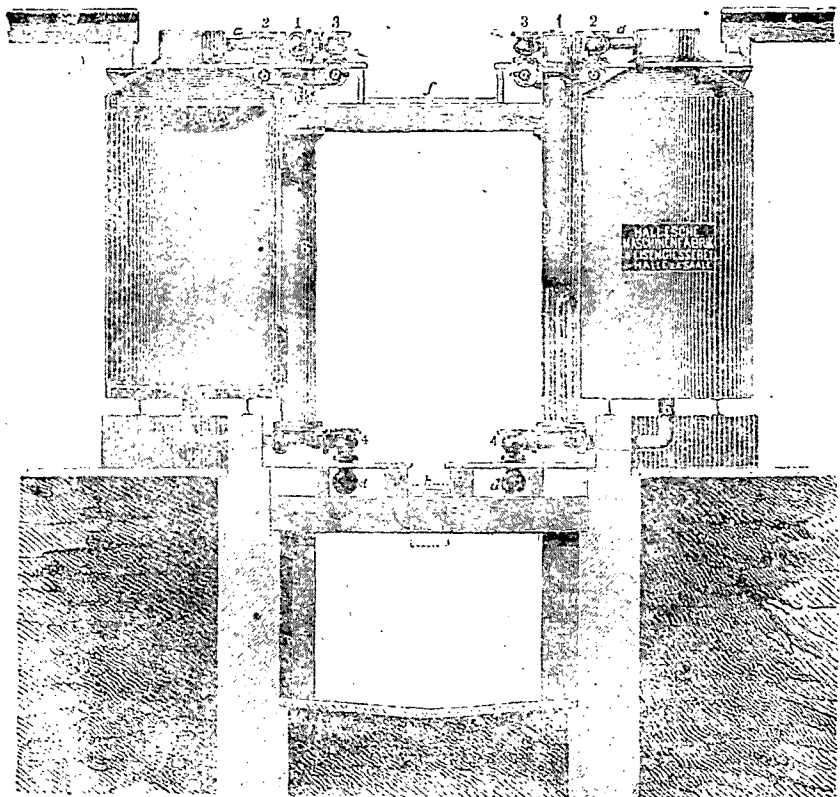
Диффузоры представляют обыкновенно стоячие цилиндры, с усеченно-конической частью, или только наверху, или наверху и внизу. Они или стоят на горизонтальной платформе, или висят приклепанными лапами на железных балках;

Рис. 841.



та или другая установка зависит от устройства нижней части диффузора. Каждый диффузор имеет 2 лаза, один сверху, другой внизу; чрез верхний лаз вносится резка, а чрез нижний выгружается по извлечении из нее сахара. Верхний лаз всегда находится в верхнем основании усеченно-конической части диффузора. Нижний лаз помещается различно. Прежде его помещали сбоку, тогда низ диффузора был цилиндрический, и диффузор стоял основанием цилиндра на платформе. Потом низ диффузора стали суживать конически и лаз поместили на нижней плоскости диффузора, который повесили на балки.

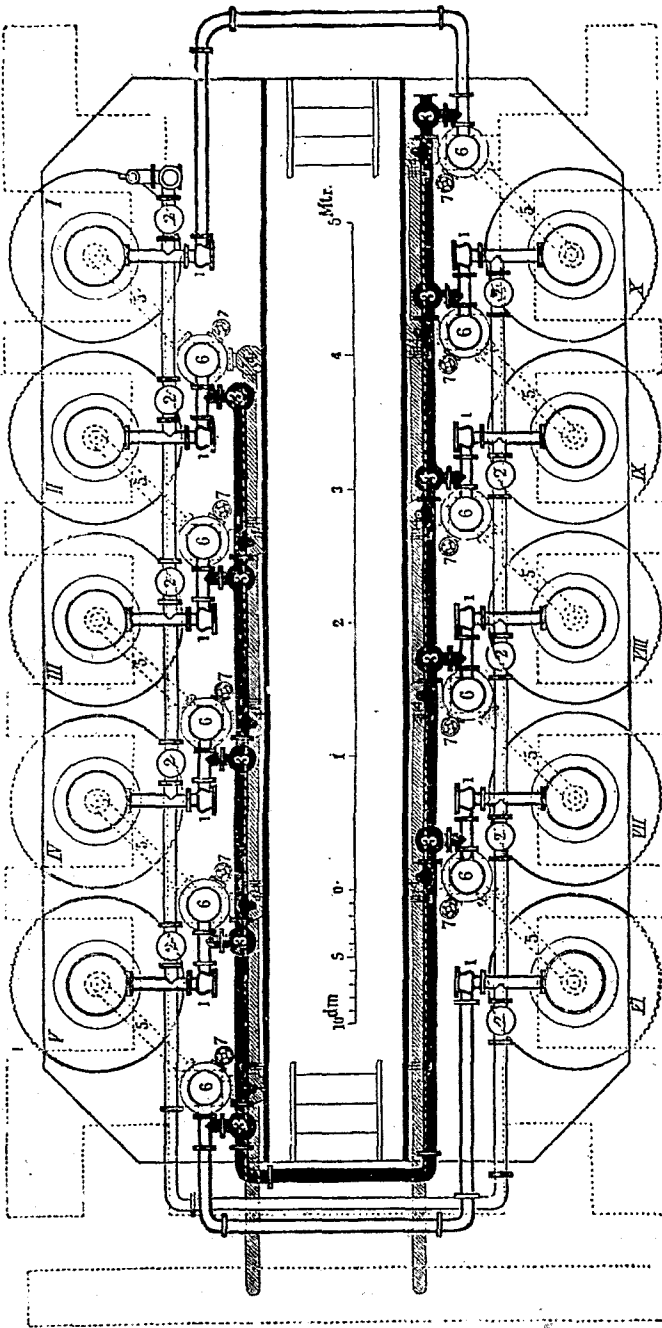
Рис. 842.



Такой диффузор представлен на рис. 841. Эта перемена имела целью уменьшить работу при опоражнении диффузора и ускорить самое опоражнение; так как при боковом лазе приходилось извлекать вылащенную резку кочергами, а при помещении лаза в основании диффузора резка сама вываливалась в подставленную тележку или на транспортер. Крышки лазов или горловин должны плотно заператься, чтобы не было течи; под крышки кладется каучуковая прокладка. Даутценберг предложил делать прокладку из каучуковой трубки, помещаемой в неглубокий желобок на краю горловины так, что половина ее выдается из желобка. По наложении крышки нагнетают в каучуковую трубку воду, которая растягивает каучуковые стенки и

заставляет их плотно прилегать к горловине и крышке.—В диффузоры помещают 2 металлические сита, одно внизу под резкою, другое на-

Рис. 843



верху надрезкою. Нижнее препятствует попаданию резки в перепускную трубку, верхнее служит для равномерного распределения вливаемой в диффузор воды. Нижнее сито, представляющее железный

лист с отверстиями, имеет иногда коническую форму, при чем часть сита откидывается вместе с крышкой при открывании диффузора.

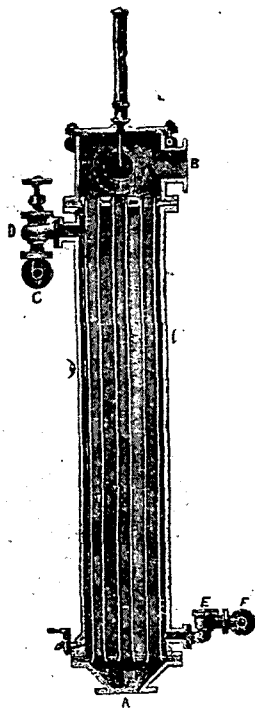
Диффузоры располагаются в батареею чаще в 2 параллельных, прямолинейных ряда, реже в один ряд или кругом, полукругом. При круговом расположении резалку помещают в центре над батареей.

О расположении диффузоров и их работе могут дать понятие рис. 842 и 843. Это диффузоры старого устройства, но с калоризаторами. На рис. 842 представлены 2 диффузора одной батареей; из них один в продольном разрезе. Здесь *a* перепускная труба, открывающаяся в голове диффузора; она проходит из соседнего диффузора чрез калоризатор, обозначенный *b* и запирается клапаном *1*: Под верхнюю горизонтальную часть перепускной трубы

лежат водопроводная труба *b* и труба *c*, по которой отводится сок из диффузоров на дефекацию. Водопроводная труба лежит ближе к диффузору, чем труба, отводящая сок; она начинается у диффузора I (см. план, рис. 843), приходя от высоко расположенного водяного бака, и проходит около всех диффузоров, сперва от I до V, потом перегибается к другому ряду, идя от VI до X диффузора. Труба для отвода сока *c* (в плане на рис. 843 зачерненная) начинается у калоризатора, находящегося между диффузорами I и II, проходит тоже перед всеми диффузорами, сперва до V, после которого перегибается к другому ряду батареей и проходит до X диффузора, откуда направляется в чан для дефекации (не показано на плане). Водяная и соковая трубы сообщаются у каждого диффузора с его перепускною трубою и имеют запорные клапаны, *2* у водяной трубы и *3* у соковой. Вода, оставшаяся в диффузоре по извлечении сахара, выпускается чрез нижнее колено перепускной трубы (*5*) в горизонтальную трубу *d* (рис. 842), проходящую перед диффузорами. На плане она зачерчена косыми линиями. Этих труб 2; одна проходит перед диффузорами I—V, другая перед диффузорами X—VI. У каждого диффузора имеется на этих трубах клапан *4*, посредством которого она приводится в сообщение с нижним коленом перепускной трубы и чрез нее с низом диффузора. Калоризаторы представляют широкие трубы, по которым течет пар (впускается чрез клапаны *7*), а внутри их помещены параллельные, узкие трубы, по которым течет сок или вода. В верхней части каждого диффузора ставится воздушный кран, служащий для выпускания газов, если они образуются при диффузии, а также для выхода при наполнении закрытого диффузора водою.

На рис. 844 представлен один калоризатор. Сок входит в него внизу чрез *A*, проходит вверх по латунным или медным трубкам и уходит в соседний диффузор у *B*. Пар протекает по трубе *C*, чрез клапан *D*; конденсационная вода уходит чрез клапан *E*. В верхнюю часть калоризатора вставлен термометр. Поверхность нагрева в калоризаторе принимают около 0,5 кв. м. на гектолитр емкости диффузора.

Рис. 844.



Работу диффузионной батареи начинают с нагревания воды в калоризаторах первых 3 диффузоров, наполнив водою диффузор I и заставляя ее (давлением воды из бака, поставленного на высоте) медленно течь по перепускным трубам и калоризаторам в диффузоры II и III. При этом нагревание доводят в калоризаторе I до около 65°, во II до 75—80° и в III до 85—87°. Наполнение водою и нагревание начинают за 2—3 часа до начала диффузии. К резанию свекловицы приступают лишь при самом наполнении диффузоров резкой. Прежде всего наполняют резкой диффузор IV и за ним постепенно остальные. Когда диффузор IV наполнен резкой, вводят в него снизу (из диффузора III) горячую воду напором воды на диффузор I¹⁾, и затем переводят последовательно жидкость из IV в следующие диффузоры. Прежде, чем наполнят резкой последний диффузор батареи (X в плане рис. 843), водяной кран у диффузора I запирают, а открывают у II; из диффузора же I воду выпускают и диффузор наполняют резкой. На дефекацию можно направлять сок уже из диффузора VI, после чего продолжать движение жидкости по батарее через диф. VI в VII, и т. д. Когда диффузор I будет наполнен резкой, переводят в него сок из диффузора X и продолжают работу, как выше, наполнив и диффузор II резкой. Диффузоры, содержащие резку, наполняют жидкостью обыкновенно снизу; так как при наливании сверху задерживается между полостями свекловицы воздух, препятствующий соприкосновению их с водою. Источенная (выслащенная) резка выбрасывается чрез нижние лазы и направляется механическим или гидравлическим транспортером к прессу для выжимания из нее воды, после чего идет или на высушивание нагреванием, или на сохранение ее во влажном виде. Если резка не будет сушиться, то до прессования она должна остыть, так как в нагретом состоянии легко портится. Перед наполнением диффузора свежей резкой, после выбрасывания источенной, диффузор чистят, если нужно, спуская в него рабочего, и промывают водою. Во время опоражнивания и наполнения резкою диффузора его калоризатор должен быть холодным.

С целью уменьшить на заводе расход воды, иногда вытесняют слабый сок из диффузора, перед опоражниванием, не водою, как описывалось выше, а давлением воздуха. Для этого нужен насос-компрессор и воздухопроводная труба с ответвлениями к каждому диффузору. При выбрасывании выслащенной резки давлением воды выбрасывается из диффузора количество воды, составляющее полуторный вес свекловицы. Если не употребляется сжатый воздух, то на диффузию 100 к. бураков, по Тавилдарову, расходуется всего от 245 до 300 л. воды²⁾. Ее расходуется тем меньше, чем больше сахара можно оставить в резке. Напор воды в баке должен быть достаточен, чтобы заставлять жидкость протекать сквозь резку по всей батарее и соединительным трубам; но он не должен быть слишком силен, ибо тогда струя приводит резку в движение и, сбивая ее в некоторых местах, может повредить полному и быстрому извлечению сахара. По Дежонгу, на каждый слой резки в 1 м. требуется напорная высота воды 0,3 м. На соответственной высоте и помещают водяной бак. Иногда вместо высоко-стоящего бака делают напор воды центробежным насосом.

¹⁾ Для этого пользуются перепускною трубою и надлежащими положениями клапанов на верхних трубах, т. е. запирая одни и открывая другие из них.

²⁾ См. также выше с. 152.

На 100 к. резки обыкновенно получают 110 л. сока на дефекацию; 100 к. резки занимают объем в 200 л.; при правильной работе успевают в 24 часа переработать 200 диффузоров, а на некоторых заводах даже 300 (Дежонг). По Тавилдарову наполнение диффузоров резкой при установившемся ходе батареи делается в 50—80 мин (при 10 диффузорах); в Австрии работали быстрее. На русских заводах считают, что во время диффузии сахар подвергается действию воды и ферментов от 1½ до 2 часов. Рейсер (1913) принимает, что диффузор с нижней выгрузкой и емкостью в 30 гектолитров (240 ведер) весит, без резки и воды 1890. к. (115,2 п.), противовес у нижней крышки 170 к. и калоризатор 380 к.; диффузор нагруженный и со всеми принадлежностями весит 5497 к.

Температуры в диффузионной батарее устанавливают различно в отдельных диффузорах на разных заводах: на одних повышают ее от первого диффузора до последнего, на других повышают лишь до одного из средних, а затем понижают до конца (работа по способу Шульца). Напр. на одном заводе в калоризаторе между диффузором с наиболее истощенною резкою (к которой притекает вода) и следующим температура была 30°, а в калоризаторе из последнего диффузора, содержавшего наиболее свежую резку и из которого сок шел на дефекацию, 80°. На другом заводе у 1-го калоризатора было 38°, у 6-го и 7-го по 81°, у 9-го (последнего) 56° (Тавилдаров). Янковский (Wagner's J. 1893, 789) находит, что для получения чистого сока нужно выпускать его из батареи с температурой не выше 25—30°. Чем быстрее желают работать, тем сильнее нагревают в диффузорах. Быстрая диффузия была выработана в Австрии под влиянием формы налога; но она имеет свою выгоду и независимо от налога, так как при хранении свеклы уменьшается в ней содержание сахара. Кроме того высокая температура в диффузорах убивает микроорганизмы, которые могли бы вызывать потерю сахара вследствие брожений. Температуру во время диффузии устанавливают также в зависимости от качества свекловицы. Если бураки богаты и тверды, то средние 4—6 диффузоров нагревали во Франции до 80°; если бураки бедны и мягки, то не переходили за 70—75° ни в одном диффузоре. Ворызек (Wohryzek, 1914) считает температуру 80° с небольшим совершенно безопасною для здоровых бураков, но при 90° может произойти обваривание и разбухание резки, склеивание ее друг с другом, и пр. Работа в диффузорах не может вестись непрерывно во всю кампанию. Бывают остановки вследствие необходимой чистки выпарных аппаратов, а также в воскресные дни. В Германии (по Шандеру) обыкновенно прерывали действие диффузоров в 6 час. утра в воскресенье и возобновляли в тот же день в 6 час. вечера. При этом не оставляют сок в батарее, а заблаговременно опоражнивают один диффузор за другим, не загружая их резкой.

Продуктами диффузии являются: свекловичный сок, вылацненная резка и спускная вода.

Сок, извлеченный из свекловицы, первоначально почти прозрачен и мало окрашен. На воздухе он принимает бурожелтый цвет; затем темнеет больше и больше, под конец делается почти черным (см. выше с. 175). Одновременно с этим жидкость мутнеет и наконец выделяет черные хлопья. Под влиянием воздуха в соке развиваются ферменты, обращающие сахарозу в глюкозу. Может произойти молочное брожение сахара, иногда развивается слизистое брожение, пре-

вращающее сок в тягучую жидкость. Изменения сахарозы начинаются еще до извлечения сока, и свекловица, позже взятая в работу, дает меньше сахара и больше патоки, чем свекловица, обработанная тотчас по выниманию из почвы. Для уменьшения разложения сахара сок как можно скорее подвергают очищению, называемому *дефекацией*.

Содержание сахара в диффузионном соке различно, в зависимости от количества воды, которым обрабатывали резку. Штамер (1874) нашел в 2 образцах заводского диффузионного сока, идущего на дефекацию, 9,09 и 9,69% сахара; в тех же образцах были соответственно: 10,07 и 10,98% всего остатка выпаривания и чистота 90,2 и 88,2. Если брать образцы сока из отдельных диффузоров батареи, то оказывается, что одновременно с понижением в них содержания сахара (вследствие разбавления по ходу работы) уменьшается его чистота. Если принять, что для кристаллизации сахарозы нужна чистота сока 60, то в вышеприведенных 2 случаях, исследованных Штамером, получался сок, негодный для кристаллизации в 11-м и 9-м диффузорах после того, из которого сок шел на дефекацию. В I опыте чистота сока 11-го диффузора была 59, а во II в 9-м диффузоре 54. В 11 случаях, исследованных Штамером, диффузионный сок, шедший на дефекацию, мало отличался по чистоте от сока, выжатого из свежей резки, до внесения ее в диффузор; иногда он был немного чище отжатого сока, иногда несколько грязнее. Диффузионный сок в тех же опытах был разбавленнее первоначального свекловичного сока; на 100 ч. последнего в батарее прибавлялось от 40 до 72 ч. воды. По Тавилдарову, диффузионный сок, идущий на дефекацию, имеет плотность от 8 до 12° Брикса. На 4 русских заводах в 80-х годах прошлого столетия, по тому же автору, диффузионный сок содержал 6,69—9,6% сахара и чистота его была от 79,1 до 85,8; разбавление первоначального сока на тех же заводах составляло 24,4—44,7 ч. воды на 100 ч. сока. Рейсер (1913) принимает для диффузионного сока уд. в. 1,059. В среднем за год на одном русском заводе он нашел для диффузионного сока 17° Брикса, 14,71% сахара и чистоту в 84,1. На 100 к. свекловицы, взятой в работу, по тому же автору, получалось 105—130 к. диффузионного сока и 80—90 к. вылащенной резки (жома) ¹⁾.

Если для вытеснения диффузионного сока из батареи не употребляется сжатый воздух, то при выбрасывании из диффузора истощенной резки выпускается с нею и вода стоявшая в диффузоре. Эта вода редко содержит более 0,1% сахара, обыкновенно 0—0,1% (Штамер). Она может быть бесцветна, бывает и красновата; сладкий вкус обыкновенно незаметен. Количество ее около 150 к. на 100 к. свекловицы (Штамер).—Истощенная или вылащенная резка составляет по весу от 70 до 100% свежей резки. В ней всегда остается некоторое количество сахара, различное в зависимости от способа работы. Штамер принимает среднее содержание 0,15% от веса истощенной резки или 0,12% от веса свекловицы, взятой в работу. По словарю Вюрца (1-ге Suppl. 1471) содержание сахара в вылащенной резке бывает 0,2—0,5%. Какое количество сахара оставлять в резке, вполне зависит от способа работы, напр. от количества воды, которое пускается по батарее до перевода сока на дефекацию. В каждом частном случае.

¹⁾ Подробности состава диффузионного сока по Андрику и др. в Wohryzek, Ch. d. Zuckerindustrie, 295 (1914).

должно рассчитать, до какого содержания сахара в истощенной резке выгодно работать. Истощенная резка даже по стеканию с нее жидкости содержит еще много воды. Штамер принимает содержание ее около 94%. Визнер исследовал ее под микроскопом, и нашел, что после диффузии резка сохраняет то же строение, как и до нее. Разорваны только крайние клетки, по которым шел разрез, а внутренние клетки совершенно целы, и межклеточное вещество не разбухло. Оно разбухает лишь при варке с водою. Микрoхимические реакции обнаруживают в истощенной резке сахара, но дубильная кислота еще находится в клетках. О дальнейшей переработке и об употреблении высушенной резки см. дальше в этой главе.

Диффузионный способ требует непрерывного и бдительного надзора, больше чем другие способы добывания сока. Зато при нем требуется меньше рабочих, и этот способ дешевле. По Тавилдарову при диффузионной батарее бывает в смену 10—12 рабочих, считая в том числе людей при резалке и при прессе для высушенной резки. Выход сахара в диффузионном способе больше, чем в прессовом. По словарю Вюрца (1-ге Suppl. 1469) на 1000 к. свекловицы теряется сахара в твердых остатках прессования на гидравлических прессах 15—20 к., на непрерывных прессах (вальцевых) 10—12 к., в диффузорах 3—5 к.

Для контроля диффузии необходимо знать количество полученного сока, высушенной резки и спущенной из последнего диффузора воды, а также содержание в них сахара. Для определения количества сока жидкость перед дефекацией направляют из диффузионной батареи в мерительный сосуд, представляющий ящик, в котором до известной метки помещается сок из одного диффузора. Сок из батареи направляют в этот ящик до тех пор, пока он не дойдет до метки. Тогда запирают общий клапан в трубе, отводящей сок из батареи, и открывают клапан в другой трубе, по которой сок течет из мерительного сосуда в дефекационный котел, и вместе с тем отмечают в журнале, что выпущен из батареи такой-то объем сока.

Всякий раз по наполнении мерительного сосуда определяют удельный вес жидкости ареометром и содержание сахара поляризацией. Для облегчения работы контролирующего техника, в особенности в ночное время, ставят автоматические контрольные приборы. Для записывания объемов сока, прошедших чрез мерительный сосуд, в последнем помещается поплавок, а на нем карандаш, который чертит кривую на графленой бумаге, накрученной на барабан, вращаемый непрерывно часовым механизмом. Есть также подобный указатель удельного веса, при чем карандаш помещен на ареометре ¹⁾. При отмеривании сока для анализа приходится принимать предосторожности против плавающей на нем пены ²⁾ Пробы для анализа из мерительного сосуда смешивают в особой склянке и делают определение сахара каждый час, или по крайней мере 4 раза в смену (Шандер). Кроме сахара определяют кислотность титрованием с фенолфталеином; делают качественные пробы (если нужно, и количественное определение) на присутствие обращенного сахара и свертывающихся от на-

¹⁾ Изображение и описание этих приборов в Schander Hanbb. d. Zuck. 253 (1912).

²⁾ Приспособление, устраняющее пену, описал Штамер (Ergänzungsband, 198; 1881).

гревания белковых веществ¹⁾. Выслащенную резку взвешивают по отжиманию в ней воды. Взяв затем среднюю пробу, определяют в ней содержание сухого вещества и сахара, поступая как при анализе свекловицы. В спускной воде делают те же количественные и качественные определения как в диффузионном соке. Так как содержание сахара в этой воде очень мало, то отклонение ею плоскости поляризации наблюдают в длинных трубках, в 400 и даже в 600 мм. (Шгамер). А потому полезно иметь 2 поляризационных прибора: один для крепких, другой для слабых растворов.

В диффузорах во время работы может выделяться горючий газ. По анонимному сообщению в Ежегоднике Вагнера 1877 г. (с. 663), газ оказался водородом и выделение его было приписано брожению свекловицы. Кнауер (Knauer, *ib.* 1879, 718) сообщил, что в одном диффузоре произошел взрыв, когда рабочий спустился в диффузор с зажженной свечой и стал ворошить резку; рабочий при этом был убит. Кнауер замечает, что горючий газ не появлялся при диффузии на холоду, а только при совершении ее при 70°. Милло и Макенъ (Millot, Maquenne, *Jahresb. f. Ch.* 1879, 1011) наблюдали, что появление взрывчатого газа в диффузорах сопровождалось сильной кислотной реакцией в их содержимом. Если такую жидкость перегнать со слабой серною кислотой, то в дистилате получаются уксусная и масляная кислоты и немного масляного эфира. По их мнению водород мог происходить из 2 источников: вследствие брожения и от действия кислотной жидкости на железные стенки диффузора. Шеврон (Chevron, *ib.* 1883, 1733) анализировал газ диффузора в разные моменты после наполнения его резкой. Через 20 мин. по наполнении газ не был горюч и состоял только из углекислоты (28,30%) и азота, а через час газ оказался горючим и содержал 39% водорода и 35,8% углекислоты. Шеврон приписывает выделение водорода действию кислот на железо. По Дюбосу (Dubos, 1902) выделение углекислоты и водорода бывает, когда диффузоры грязно содержатся. Класен (Klaassen, Wagner's J. 1903, II, 233) признает выделение большого количества газа в диффузорах редким явлением. Но, по Шандеру, выделение газа при диффузии происходит постоянно. Если наполненный диффузор стоит закрытым без движения жидкости, то может появиться в нем порядочное давление. Выделение углекислоты представляет последствие дыхания протоплазмы клеток свеклы; при нагревании растворенная в клеточном соке углекислота выделяется.

В диффузионном соке находили аммиак; на 100 гр. сахара Пелле (Pellet, 1896) нашел 0,083 гр. NH₃²⁾. В диффузионном соке может находиться обращенный сахар (Эккель, 1896). Выше упоминалось, что слишком высокая температура во время диффузии вызывает растворение пектиновых веществ в соке. При нормальной же работе большая часть их остается в резке, и в соке бывает мало пентозанов (Кремерс, 1898). По Вейсбергу (1908) в диффузионном соке бывает не более 0,1—0,12% пектиновых веществ, и они вполне выделяются при дефекации или основным уксуснокислым свинцом при анализе. Вильгельми (Wilhelmj, 1909) заметил, что при высушивании (нагреванием)

¹⁾ На свеклосахарных заводах удельный вес различных растворов обыкновенно определяют специальными ареометрами Валинга и Брикса. См. выше с. 128. Об определении обращенного сахара в диффузионном соке Pellet, Ch. Centralbl. 1914, I, 297.

²⁾ О кислотах в диффузионном соке Claassen, Wagner's J. 1903, II, 202.

вылащенной резки образуются вещества, растворимые в холодной воде, не осаждаемые основным уксуснокислым свинцом и действующим на поляризованный свет. С этим обстоятельством нужно считаться при определении сахара в истощенной резке. Указанные вещества, после действия свиного уксуса, вращают плоскость поляризации влево и, следовательно, вызывают показание сахара меньше истинного. Растворимые азотистые вещества свекловицы почти вполне переходят в диффузионный сок, представляя в нем так наз. «вредный азот», под которым подразумевается азот, не удаляемый дефекацией. Андрлик и Урбан (Ch. Centr. 1906, I, 1581) находили на одном заводе на 100 ч. сахара в свежей резке 0,65—0,68 вредного азота, а в диффузионном соке 0,72—0,74. Из азотистых веществ находится в диффузионном соке также белковые вещества (Душский, 1911) ¹⁾.

В диффузионном соке всегда встречаются бактерии и другие микроорганизмы, попадающие с водою и со свекловицей. Эти организмы, питаясь сахаром, разлагают некоторое количество его. Но Класен (1912) утверждает, что таким образом разлагается лишь ничтожное количество сахара, составляющее сотые доли процента от веса свекловицы. К тому же результату пришли в Киеве в лаборатории Всерос. Общ. Сахарозаводчиков. Шене (1906) заметил, что температуры, употребляемые в диффузорах, вполне достаточны для убивания большей части микроорганизмов, могущих попадать в диффузоры. Действию бактерий, находящихся в диффузорах, приписывают образование газов, о котором говорилось выше. Лакса (Laxa, 1902) сообщил, что в диффузионном соке встречается микроорганизм, который прежде называли *Clostridium gelatinosum*. Лакса относит его к молочным бактериям. Этот организм инвертирует сахарозу и превращает ее в спирт, молочную и летучие кислоты, газы, при чем образуется большое количество студия, представляющего разбухшее вещество клеточных стенок ²⁾.

На заводах, принужденных пользоваться для передвижения и мытья свекловицы загрязненной водою, наблюдали образование влека в диффузионном соке. Об этом образовании, производимом бактерией *Leucanostoc mesenteroides*, см. выше с. 182. По Рюмплеру, клек образуется преимущественно в подогревателях, где диффузионный сок нагревается пред дефекацией. Клек может вызвать большую потерю сахара, так как для образования 1 к. лейконостока потребляется 600 гр. сахара. Кроме того здесь получается кислота, которая вызывает инверсию сахарозы (Вингер). О присутствии лейконостока узнают по слизистой консистенции диффузионного сока и светлосерому цвету. Рюмплер избавлялся от клека тщательной очисткой всей посуды и применением дезинфекционных средств, формалина и др. ³⁾.

Во время диффузии замечались некоторые потери сахара. При правильной работе они очень незначительны. Герман (1904) находил ее в 0,1—0,2%. По Класену (1893) на одном заводе в течение 3 лет

¹⁾ Об азотистых веществах диффузионного сока по анализам Душского и др., см. выше с. 176.

²⁾ О микроорганизмах диффузионного сока: Wehmer, Ch. Zeit. 1903, 169; Classen, Wagner's J. 1903, II, 233, и 1912, II, 311; Schöne, ib. 1904, II, 240 и 1906, II, 242; Neide, ib. 1906, II, 242 (по Нейде в 9 диффузорах потеря сахара, произведенная бактериями, была от 0,19% до 10,23%); Труды Лаборатории Всерос. Общ. сахарозав. 75 (Киев, 1913).

³⁾ Rümpler, Nichtzuckerstoffe d. Rüben, 182 (1898). Об употреблении формалина при диффузии Friedrich, Wagner's J. 1904, II, 231 (он вносил C_2H_2O в диффузор вместе с резкой).

имели при диффузии потерю сахара в 0,5—0,6%. Пеле (1905) считает большую часть замеченных в диффузии потерь кажущимися, происходящими от неточного определения веса свеклы, взятой в работу, и ошибок в поляризации; если контроль ведется тщательно, то получаются потери лишь в 0,01—0,02%. Тоже признал после и Клаасен (1912). Потери заметно увеличиваются, если диффузия затягивается при низкой температуре, вода употребляется зараженная и бураки дурно вымыты; тогда размножаются микроорганизмы и разлагают сахар (Герман). По Клаасену (1893) потеря возрастает также при употреблении незрелых бураков. Штример (1906) оставлял измельченную в кашку свекловицу на 4 часа при температуре, благоприятной для действия ферментов, и никакого изменения не произошло, но если она стоит сутки, то изменение замечается; таким образом время, в течение которого проходит вода по диффузионной батарее в нормальных условиях работы, недостаточно для произведения разложения части сахара. Нейде (1906) оставлял стоять сок, взятый из диффузоров, 1½ час. при 28° и 1¾ часа при 72—75°; в обоих случаях происходили потери сахара, частью значительные. Повидимому, они были тем больше, чем больше было в жидкости зародышей бактерий. На одном киевском заводе, вследствие употребления резки свеклы, сильно загрязненной землей, и грязной воды для диффузии, развилось довольно сильное брожение. Тем не менее потеря сахара была невелика (Труды Лаб. Всер. Общ. сах. 1913, 107) 1).

Работа диффузионной батареи неоднократно была предметом подробного изучения. Герцфельд (1889) замечил, что при диффузии из свекловичной резки идет, вместе с сахаром, много солей, находившихся в клеточном соке в растворе. Одновременно с этим переходят в раствор минеральные и органические вещества, бывшие в клетках в твердом состоянии. Поэтому, чем дольше нагревают в диффузионной батарее, т.-е. чем больше диффузоров нагрето, и чем медленнее движется по батарее сок, тем грязнее он получается. По исследованиям Андрилика (1903), смотря по условиям работы, в диффузионный сок переходят от 96 до 98% сахара, бывшего в свекловице; из 100 ч. чистой золы ее бывает 66—71% в диффузионном соке при обыкновенной работе; чем выше температура, тем больше золы переходит в сок. Из составных частей золы больше всего диффундируют в сок K, Na, Cl, затем следуют кислоты фосфорная и серная и еще меньше магний. Только незначительная доля Al и Fe, бывших в свекле, переходит в сок. Из 100 ч. безбелочного азота диффундировали 15—23 ч. и из 100 ч. небелочного N 92,3 ч. 2).

Предложено несколько видоизменений обыкновенного способа диффузии, описанного выше. Есть целая группа способов, называемых жарячею диффузиею (heisse Diffusion). В них сравнительно сильно нагревается диффузор, только что наполненный резкой. Для этого резку приводят в прикосновение с соком, нагретым до 95—98° (способ Гареза), до 80—85° (способ Ноде). Предполагается, что от такой

1) Claassen, Wagner's J. 1893, 813 и 1912, II, 311; Herrmann, ib. 1904, II, 230; Pellet, ib. 1905, II, 206, и Ch. Centralbl., 1905, II, 362, 795; Strohmeyer, Ch. Centr. 1906, I, 1855; Neide ib. II, 918.

2) Исследование над диффузионным способом: Stammer, Lehrb. d. Zuckerfabr. 323 (1874); Herzfeld, Wagner's J. 1889, 882 и в Rümpler, Nichtzuckerstoffe, 422—433 (1898); Andriik, Wagner's J. 1903, I, 226; Schnell, ib. 1908, II, 221; Wohryzek, Chemie d. Zuckerindustrie, 227—263 (1914).

температуры свертываются белковые вещества (следовательно, задерживаются в резке) и убивается протоплазма, отчего ускоряется диффузия. Первое обстоятельство не имеет на практике существенного значения. По Шандеру ускорение диффузии достигается, но с значительным риском сварить резку и тем вызвать ее разрушение. Во всяком случае до 1912 г. эти способы не распространились¹⁾. Пфейфер (1905) и другие предложили способы диффузии, в которых совершенно устраняются спускные воды из диффузоров. В этих способах в диффузорах поддерживается температура 65—75°. Вода, спускаемая из диффузоров, а также отжатая из высушенной резки, освобождается от суспендированных веществ (Pülpe) и снова направляется в диффузионную батарею для извлечения сахара. Кроме уменьшения количества сточных вод, при этом достигаются некоторые другие выгоды: уменьшается потеря сахара на 0,5% и сберегается топливо, так как в батарею возвращается нагретая вода. Клаасен (1906) подтверждает своим заводским опытом пользу возвращения спускаемых из диффузоров вод обратно в диффузионную батарею. Однако не на всех заводах находили это выгодным²⁾.

Очищение свекловичного сока. Свекловичный сок, полученный диффузионным или другим способом, не подвергается непосредственно выпариванию для выделения сахарозы, но предварительно очищается. Это необходимо по той причине, что в соке находится много веществ, мешающих кристаллизации сахарозы. Употребляемыми в настоящее время приемами эти вещества удаляются не вполне; но содержание их все-таки уменьшается значительно, чем предупреждается переход большого количества сахара в патоку. Кроме указанной цели, при очищении сока стремятся также получать сахар по возможности белый, разрушая или удаляя красящие вещества. В каком виде получается сок в диффузионной батарее, см. выше с. 220.

Способ очищения свекловичного сока был до некоторой степени заимствован от очищения сока сахарного тростника. Последний очищали в Америке еще в XVII столетии кипячением с небольшим количеством извести, золы и квасцов и снятием пены, образовавшейся при этом. Свекловичный сок стали очищать кипячением с известковым молоком, без золы и квасцов. Однако Ашар употреблял раньше другой способ: к соку прибавлялось немного серной кислоты, жидкость нагревалась до кипения, и удалялась пена, образовавшаяся от свертывания белковых веществ. Этот способ рискован, так как при малейшем избытке кислоты можно потерять всю сахарозу вследствие инверсии. А потому способ Ашара употребляется только на французских заводах, перерабатывающих свекловицу на спирт; там берется 2,5 гр. H_2SO_4 на л. сока (Дежонг). На заводах же, добывающих сахар из свекловицы, повсюду очищение сока производится нагреванием с известью.

¹⁾ Описание нескольких способов горячей диффузии в Schander Handb. 214—223 (1912). В способе Нуде (Naudet) ускоряют циркуляцию раствора действием центробежного насоса. О горячей диффузии: Andriik, Wagner's J. 1903, II, 230 (о способе Мелихара-Черни); Dostal, ib. 1908, II, 201; Ruhnke, ib. 203 (о способе Келера).

²⁾ О возвращении спускных вод в батарею: Schander op. с. 230; Pfeiffer, Wagner's J. 1906, II, 240; Claassen, Heicke, ib.; Zscheje, ib. 241, Emmerich, ib.; Herzfeld ib. 1911, II, 281. О способе Гирса-Пака, см. выше, с. 206. О возвращении вод в батарею и новых способах диффузии вообще Wohryzek, Ch. d. Zuckerindustrie, 263—284 (1914).

В прежнее время очищение свековичного сока состояло из 3 операций: 1) *дефекации*, состоявшей в нагревании с известью, 2) *сатурации*, состоявшей в обработке углекислотою жидкости, отделенной от известкового осадка, и 3) *фльтрации*, представлявшей процеживание через косяной уголь. Теперь этот способ изменен таким образом, что, большую частью, обходится без процеживания через уголь, а дефекацию и сатурацию делают часто в одном котле, повторяя обе обработки 1—2 раза. С начала прошлого столетия и до настоящего времени предлагались другие способы очищения сока. Липман насчитал 620 рецептов очищения, которые были предложены до 1909 г.; но, несмотря на эти многочисленные предложения, известь продолжает считаться наилучшим средством, соединяющим дешевизну с целесообразностью. Некоторые вещества употребляются после действия извести, таковы сернистая кислота, гидросернистый цинк. Употребление их впрочем далеко не всеобщее. Изменение в прежнем способе очищения, о котором упомянуто выше, может быть, произошло отчасти вследствие улучшения культуры свекловицы, ибо в последней четверти прошлого столетия стали получать ее с большей чистотой. Ожидание, что диффузионный сок будет значительно чище от белковых веществ, чем выжатый сок, не оправдалось; но он чище от суспендированных волокон, которые могут вести к загрязнению сока пектиновыми веществами.

Дефекация и сатурация. Очищение свековичного сока нагреванием с известным молоком наз. *дефекацией*; а *сатурация* есть последующая за дефекацией обработка жидкости углекислотою тоже при нагревании¹⁾.

Очищающее действие извести при нагревании свековичного сока основано частью на осаждении некоторых составных частей сахара, частью на разложении их известью. Кроме того, известь стерилизует свековичный сок и делает в нем невозможными инверсию и другие разложения сахарозы микроорганизмами. В общем процесс при дефекации сложный и не вполне выясненный. Некоторые вещества удаляются из раствора механическим поглощением, абсорпцией, производимой объемистыми осадками, образующимися при дефекации и сатурации. Процесс усложняется тем, что многие нерастворимые в воде соединения извести более или менее растворяются в присутствии сахарозы, напр. щавелевокислая известь. Известь может осаждать из сока кислоты угольную, серную, фосфорную, щавелевую, лимонную, янтарную, глютаровую, адипиновую, трикарбалиловую, некоторые пектиновые вещества, красящее вещество, окислы железа и магния. Однако осаждение почти всех этих веществ может быть неполным, вследствие нахождения в жидкости сахарозы. Большая или меньшая полнота осаждения зависит от температуры и концентрации раствора и величины избытка извести. Некоторые вещества не осаждаются известью непосредственно, но переходят в осадок, когда, по прибавлении извести, жидкость обрабатывают углекислотою. Известь выделяет аммиак из аспарагина, глютамина и аммиачных солей. Кипячение с известью вызывает разложение обращенного сахара и перевод его в органические кислоты (ср. в предыдущей главе с. 47, 134). Одно нагревание сока уже достаточно для свертывания части белковых веществ сока. Вследствие осаждения красящего вещества известью,

¹⁾ Французы называют эту операцию *carbonatation*.

сильно окрашенный, свежловичный сок после дефекации значительно светлеет; даже почти черный сок после дефекации делается светло-желтым. Должно заметить, что сам хромоген, дающий при окислении воздухом эту краску, известью не осаждается. Кроме того, при дальнейшей обработке сока могут появляться другие окрашенные вещества, попадающие потом в сахар-сырец и патоку.

Известь и углекислоту обыкновенно получают на самом свежлосахарном заводе, в одной операции, состоящей в обжигании известняка. Здесь употребляются непрерывно-действующие, известеобжигательные печи с коротким пламенем. Топливом служит кокс; ископаемые угли не годятся, потому что из них получается углекислота, загрязненная органическими продуктами сухой перегонки, которые, в свою очередь, будут загрязнять сок. Известеобжигательная печь, дающая одновременно известь и углекислоту, отличается от обыкновенных известе-обжигательных печей тем, что колошник ее (верхнее отверстие шахты) запирается крышкой, и газы из печи непрерывно высасываются насосом, через боковые отверстия печи. Такая печь, называемая *французскою* или *бельгийскою* (также печью Керна) была описана во II т. Техн. X. (с. 396—397). Сделанное там описание следует дополнить указанием, что между кирпичною кладкою и железным кожухом должно оставить некоторый промежуток (не менее 0,1 м.) для свободного расширения кирпичей и что на разной высоте делаются отверстия, чрез которые наблюдают за степенью накаливания содержимого во время действия печи. Эти отверстия закрываются глиняными пробками и замазываются. Если обжигается мел, то ставится более крупная печь для того, чтобы высыхание его происходило медленно. При быстром выделении воды мел рассыпается в порошок, и печь заглушается вследствие прекращения тяги. Печь ставится в закрытом помещении, потому что тогда меньше теряется тепла и сама печь дольше служит. Но при этом необходимо заботиться о хорошей вентиляции, ибо при неисправном действии печи около нее могут накапливаться ядовитые газы. По той же причине ставят всю печь на поверхности земли и не делают под нею ямы для выбрасывания обожженной извести. При обжиге известняка должно избегать избытка кокса, и не только потому, что происходит непроизводительная трата, но и во избежание порчи сатурационного газа, так как при избытке кокса легко примешивается к углекислоте окись углерода. В печи Керна (Kerna) расходуется 9—12% кокса по весу известняка (Шандер)¹⁾.

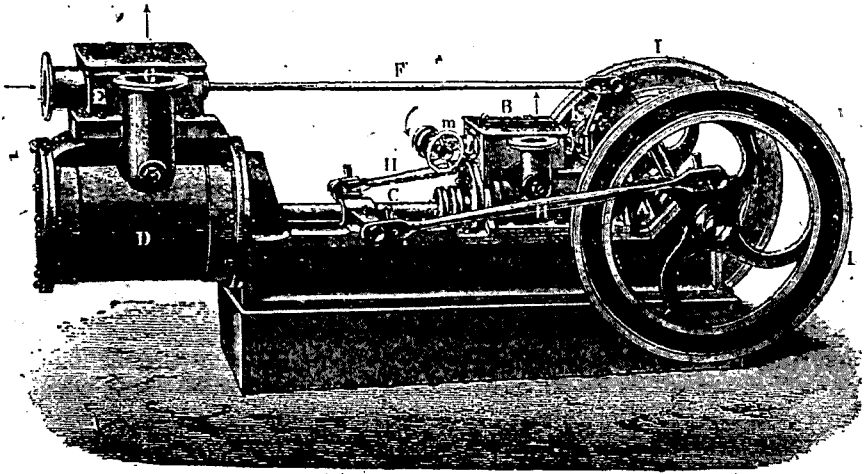
Известь, употребляемая для дефекации, должна быть по возможности чиста. Вредными примесями считаются растворимые соли, гипс и большое количество глины; примесь глины обыкновенно влечет за собою примесь растворимых солей. Иена (Jena) допускает в известняке, как наибольшие содержания: 0,5% CaSO_4 , 0,3—0,5% щелочей и 10% нерастворимого в кислоте. По Крюгеру (1895) известь, употребляемая для дефекации, должна содержать не более 0,5—1,0% MgO , иначе сок трудно очищается. Поэтому необходимо испытывать известь, назначаемую для дефекации, или известняк, из которого она получается. Для быстрого определения содержания действующей извести в твер-

¹⁾ Дальнейшие подробности о бельгийской печи и работе с нею см. Schander, op. с. 474. Там же описаны другие известеобжигательные печи, применяемые на свежлосахарных заводах. Употреблялись тоже печи, в которых обжиг делался генераторным газом (напр., Кульмица).

дой извести или в известковом молоке употребляется способ Шейблера, основанный на получении сахара извести и титровании его нормальной серною кислотою. Для этого растворяют навеску извести в растворе сахара, процеживают, разбавляют до черты, берут отмеренный объем и титруют серною кислотою с лакмусом. Качественные признаки хорошей извести следующие. После гашения она имеет чисто белый цвет, приведенная в состояние теста, на ощупь нежна и жирна; раствор в соляной кислоте не дает сильной реакции на серную кислоту. Известь, окрашенная в синий цвет, нехороша, потому что содержит сернистые соединения. В коксе вредна примесь серы, как вызывающая при обжиге известняка образование серноокислой извести.

Прежде, когда на свеклосахарных заводах употребляли сравнительно мало извести, ее на них не добывали, а покупали готовую.

Рис. 845.



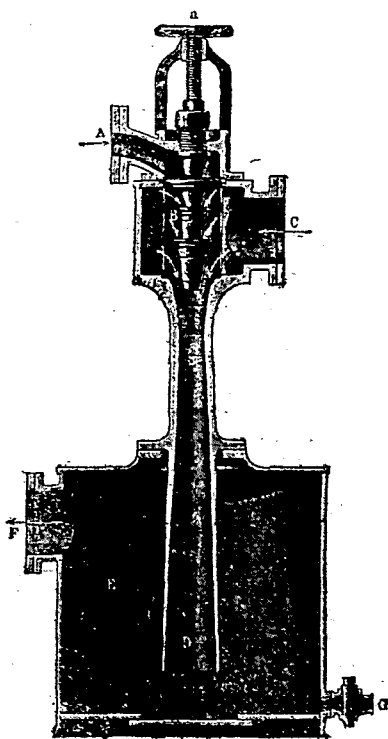
Тогда, следовательно, не было для них источника углекислоты в виде известеобжигательных печей. В то время получали углекислоту горением кокса или древесного угля в небольшой шахтовой печи, чрез которую протягивали воздух высасывающим насосом. Это была печь Киндлера (Kindler). На некоторых русских заводах производили сатурацию углекислотою дровяных топок паровых котлов. В Германии, где паровые котлы нагреваются обыкновенно ископаемыми углями, считали невозможным производить сатурацию продуктами горения их. В топки для полноты горения всегда вводится избыток воздуха, а потому полученный в них газ содержит не только весь азот, бывший в воздухе, но и некоторое количество кислорода. Таким образом в продуктах горения печи Киндлера и других находилось лишь 12—15% углекислоты. По Штамеру печь Киндлера давала газ самое большее с 16% CO_2 . В вышеописанных печах можно получать более богатый углекислый газ, потому что в них углекислота не только образуется чрез горение кокса, но и выделяется из известняка. Этот газ при правильной работе содержит 30—32% CO_2 (Шандер)¹⁾. По

¹⁾ О заводском получении углекислоты см. I т. Техн. X., с. 450—451.

словарю Вюрца (III, 48); газ, служащий для сатурации, должен содержать не менее 25% CO_2 ; обыкновенно он содежит 25—30%, иногда до 35% CO_2 .

Газ высасывается из печи насосом. Большею частью употребляются поршневые насосы, подобные воздуходувкам металлургических заводов (см. в III т. Техн. X., с. 85). Распределение газа в них бывает или золотниковое (как в паровых машинах), или посредством опускающихся клапанов. На рис. 845 представлен один из таких насосов двойного действия с золотниковым распределением. Здесь *A* — паровой цилиндр, *B* — золотниковое распределение пара при нем, *C* — шток парового поршня и вместе с тем поршня насоса, *D* — цилиндр насоса, *E* — золотниковое распределение при насосе, приводимое в движение стержнем *F*. Газ всасывается в отверстие у золотникового распределения *E* по направлению стрелки, а выталкивается через трубу *G*. Шток *C*, при помощи кривошипов *H*, вращает маховые колеса *J*, на оси которых находятся эксцентрики *K*; вращение последних производит движение взад и вперед золотниковых стержней. При *m* находится паровой клапан, посредством которого можно ускорять или замедлять ход парового поршня. Употребляется также, но реже, для высасывания углекислого газа из печи, пароструйный эжектор Кертинга. Он представлен на рис. 846. Пар входит в эжектор при *A* и вылетает через 3 конические надставки *B*, где всасывает углекислый газ, притскающий через трубу *C*, как показано стрелками. Пар с газом проходит по трубе *D* в сосуд *E*, где остается большая часть конденсационной воды, которая выпускается краем *G*, а газ уходит у *F*. Эжектор помещают между 2 промывателями газа, как показано на рис. 847, где буквы имеют то же значение как на рис. 846. Приток пара в эжектор регулируется клапаном *a*. Эжектор стоит дешевле поршневого насоса и меньше занимает места, но по видимому расходует больше пара, чем последний; по крайней мере поршневые насосы более употребительны. Эжекторы ставят в помощь поршневым насосам, когда это требуется.

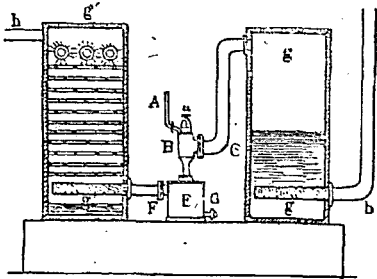
Рис. 846.



Углекислый газ, вытянутый из печи, промывается водою перед входом в насос. Газ выходит из печи с температурой 200—500° и несет много пыли. Раньше входа в насос он должен быть охлажден и освобожден от пыли, чтобы не вредить насосу. Пыль вредна и для свекловичного сока, так как в ней могут быть растворимые щелочные соли, а нерастворимая пыль будет увеличивать количество грязи при отцеживании. Газ ведется из печи железными трубами, и если газопровод длинен, то уже в нем происходит значительное остывание;

дальнейшее охлаждение делается водою. Для выделения наиболее крупных частиц, полезно газ по выходе из печи спустить вниз в широкий сосуд, опущенный нижним концом в воду, и вместе с тем заставить газ переменить направление движения подобно тому, как это делается при очищении колошникового газа от пыли у домен (Ш т. Техн. X., с. 443).

Рис. 847.

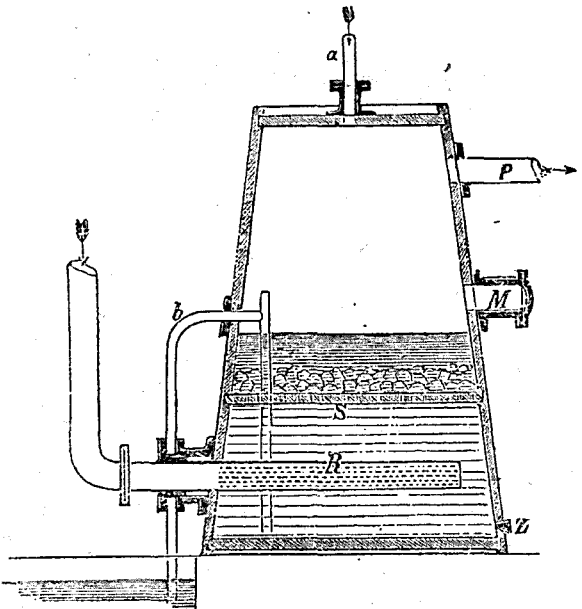


В промывателях, называемых также *лаверами* (от франц. *laveur*) газ идет навстречу непрерывно текущей воде. Один из промывателей представлен на рис. 848. Это деревянный сосуд усеченноконической формы, высотой 5—6 м., с верхним диам. 1,25 м. и нижним 1,75 м. На $\frac{1}{3}$ высоты его имеется решетчатое дно *S*, на котором лежат куски известняка. Вода притекает непрерывно по трубе *a*; избыток ее уходит по сифону *b*, опущенному нижним концом под воду,

чтобы избежать проникание воздуха в промыватель. Сифонная труба должна быть довольно высока, иначе насос, вытягивающий газ, будет всасывать и воду. Газ входит в промыватель внизу по горизонтальной трубе *R*, имеющей множество отверстий, и уходит в насос по трубе *P*.

В *M* лаз для чистки, а в *z* отверстие для выпуска всей воды с осадками при опоражнивании ¹⁾. Так как углекислота в присутствии воды довольно сильно разъедает железо, то промыватели не делают железными; они бывают из дерева, или из чугуна, или из кирпичной кладки с покрывкою порландским цементом. Ставят обыкновенно 2 промывателя, заставляя газ проходить последовательно чрез оба. Струя воды должна быть настолько медленною, чтобы вытекать из промывателя нагретою; потому что в теплой воде углекислота менее растворима, чем в холодной. Газ не должен увлекать слишком много воды, а потому по выходе из промывателя пропускают

Рис. 848.



¹⁾ Описано несколько других промывателей; некоторые устраиваются подобно колонным перегонным приборам. Промыватели, отличные от вышеизображенного, описаны в *Stammer Ergänzungsb. z. d. Lehrb. d. Zuck.* 205 (1881) и в цитир. выше соч. Тавилдарова, Держонта и Шандера.

его чрез пустой закрытый сосуд, где оседают капельки воды, механически уносимые. Но не следует и совершенно высушивать газ, так как замечено, что сухой газ, содержащий мелкую пыль, засаривает поршень насоса.

За составом сатурационного газа необходимо следить, определяя, по крайней мере, содержание углекислоты; но полезно обращать внимание и на окись углерода. Присутствие последней обыкновенно обнаруживается запахом газа, так как одновременно с окисью углерода появляется сероводород, образующийся на счет серы, находящейся в коксе. Для количественного определения углекислоты в сатурационном газе употребляется способ Штамера. Газ набирают в бюретку со стеклянным краном, емкостью 50 куб. с. м., опустив открытым концом в воду. Отчитав, при одинаковом уровне жидкости внутри и снаружи, 50 куб. с. м. газа, вводят в воду, оставшуюся в бюретке, кусочек едкого кали. Заткнув отверстие бюретки пробкою, взбалтывают; затем, вынимая пробку под водою и установив на один уровень внешнюю и внутреннюю жидкость, отчитывают происшедшее сокращение объема газа. Кроме углекислоты и окиси углерода, иногда определяют в сатурационном газе содержание кислорода. Для этих 3 определений могут служить приборы для газового анализа Гемпеля или прибор Орса (Техн. X., I, 781). Определение углекислоты дает возможность судить о богатстве сатурационного газа его действующею составною частию, а определение CO и O позволяет контролировать снабжение воздухом известеобжигательной печи и, сообразно результатам анализа, изменять скорость движения поршня насоса.

При ежедневных работах с большими количествами углекислоты должно считаться с ее ядовитостью. На свеклосахарных заводах неоднократно бывали случаи удушения рабочих от попадания их в атмосферу углекислоты, напр., при чистке сатурационных котлов, в которых случайно не закрыт клапан газопроводной трубы* для углекислоты или которые не были проветрены после сатурации. А потому перед спуском рабочего в такой котел должно испытывать горящую свечью его атмосферу.

Перед дефекацией свекловичный сок обыкновенно измеряется и подогревается; для первого собирается в мерителе, как упоминалось выше а для второго пропускается чрез подогреватель.

Кроме того освобождают его от суспендированных частиц, представляющих мелкие обрывки тканей свекловицы, называемые „мякотью“. Эти частицы содержат много пектинового вещества, которое при нагревании с известковым молоком переходит частию в растворимую в воде арабиновокислую известь. Для удаления мякоти служат небольшие, закрытые, цилиндрические сосуды, помещаемые между диффузионною батареей и мерником, или между мерником и подогревателем. Приводящая сок труба открывается в середине дна этого сосуда и встречает сетчатый колпак (или 3 колпана, с разной величиной отверстий, вставленные друг в друга); сок проходит сквозь сетку, а суспендированные частицы задерживаются на сите и, по мере накопления, удаляются ¹⁾.

Подогреватели сока, называемые также *решоферами* (с франц. *réchauffeurs*), устраиваются в таком роде, как калоризаторы при ди-

¹⁾ Этот прибор по своему устройству напоминает дегтевыделитель Пелуза и Одуена, употребляемый при очищении светильного газа (Техн. X, V, 335).

фузорах. Они представляют большую часть закрытые цилиндрические сосуды, внутри которых 2 решетчатых днища. Соответственные отверстия этих днищ соединены узкими, латунными трубками. Сок поднимается по этим трубкам снизу вверх, а пар для нагревания проходит между трубками. Здесь не берут прямой пар из парового котла, а пользуются паром, выделяющимся в выпарных аппаратах из свекловичного сока при его сгущении. Есть тоже открытые наверху подогреватели; но закрытые лучше, потому, что в открытых бывали случаи падения рабочих в горячий сок при чистке трубок с досок, положенных на подогреватель (Васильев) ¹⁾.

Относительно температуры, до которой нужно доводить сок перед внесением извести для дефекации, мнения несогласны. Повидимому, большинство склоняется к тому, что сок нужно предварительно нагревать; но есть техники, которые предпочитают начинать работу дефекации при невысокой температуре. Фельц (Feltz, 1870) вносил все количество извести в сок на холоду и затем нагревал до 60—65°. Олар (Aulard, 1903) тоже предпочитает смешивать известковое молоко с соком на холоду и затем медленно нагревать до 70—75°. По замечанию Дежонга (1910) во Франции большинство принимает, что внесением извести на холоду достигается более совершенное очищение сока, потому что тогда пектиновое вещество, могущее находиться в соке, переходит в нерастворимую пектиновокислую известь. С другой стороны Зибек (Siebeck, 1892) советует нагреть сперва сок до кипения и уже потом вносить известь, чтобы кипячением вызвать свертывание белковых веществ. Их можно отцедить и прибавить к высушенной резке, как питательное вещество, когда резка идет на корм скоту. На это возражают, указывая, что в диффузионном соке (в отличие от сока, полученного прессованием) содержание белковых веществ небольшое. Однако и это небольшое количество, повидимому, может причинять некоторые неприятности при дефекации. По крайней мере, Карлик (Karlik, 1889) заметил, что вспенивание сока во время дефекации сильнее, когда сок не нагревался пред внесением извести, чем в том случае, когда был сперва нагрет до 75° и уже затем обработан известью. Позже (1896) он советовал нагревать сок предварительно еще сильнее, не ниже 81°. Липман в 1904 г. писал, что на многих заводах диффузионный сок нагревают до прибавки извести ²⁾. По сообщению Ворызка (Wohryzek, op. s. 306), отцеживание свернувшихся при нагревании белковых веществ на свеклосахарных заводах нигде не употребляется. Влияние температуры и количества извести при дефекации на степень очищения сока было предметом изучения в лаборатории Всерос. Общ. Сахарозаводч. в Киеве. Лаборатория нашла, что наилучший результат получается при 2—2¹/₂% СаО (по весу свекловицы); при меньшем количестве осадок хуже цедится. При предварительном нагревании очищение шло лучше, чем без нагревания. Большой разницы в действительных температур от 75 до 90° не было, наилучшая температура около 85°; при 95° результат уже заметно хуже. Если дефекация велась без предварительного нагревания, то сатурация требует больше времени и процеживание идет медленнее.

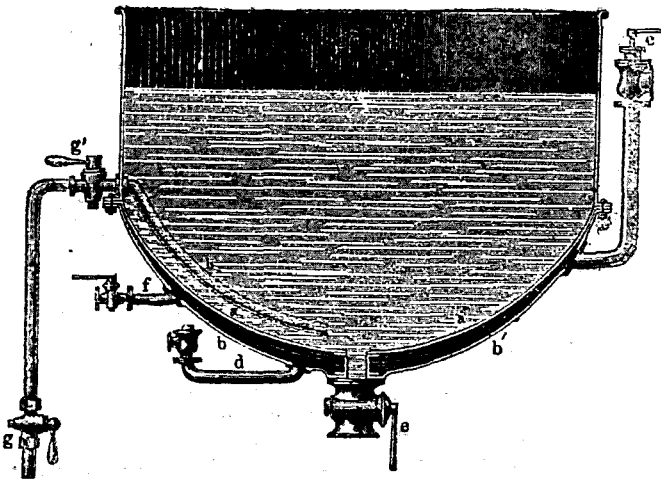
¹⁾ Описание нескольких систем подогревателей сока, одних с вертикальными трубками, других с горизонтальными, имеется в Schander op. s. 339.

²⁾ Feltz, Wagner's J. 1870, 391; Siebeck, ib. 1892, 720; Karlik, ib. 1896, 784; Aulard, ib. 1903, II, 240. Karlik, Jahresb. f. Ch. 1889, 2759. Lippmann, Ch. Zeit. 1904, 80. Dejonghe, op. s. 142 (1910).

Нагревать достаточно 10—15 мин. Холодная дефекация применялась во Франции и Бельгии, а в России горячая ¹⁾. Если сок идет на дефекацию холодным, то смесь его с известковым молоком пускается по подогревателям.

На рис. 849 представлен котел, употреблявшийся прежде для дефекации свекловичного сока. Это открытый, полушаровидный котел с двойным дном; второе дно называется тоже кожухом (jacket—по англ.). В промежуток между днами впускается пар для нагревания жидкости. При котле имеются: сифон *gh* для выливания сока, клапан *e* для спуска грязи, паропроводная труба для кожуха с клапаном *c*, труба для выпуска конденсационной воды из кожуха *d* и небольшой кран *f* для выхода воздуха в начале впуска пара в кожух. Принимают, что на 1 кв. ф. нагревательной поверхности кожуха сжигается около 0,6 фунта пара в час при разности температур 1° Ц.

Рис. 849.



До 80-х годов прошлого столетия очищение свекловичного сока вели таким образом. Нагревали сок до 80°, после чего вносили известь и продолжали нагревать. Известки брали значительно меньше, чем теперь, 0,5—1% CaO от веса свекловицы, а теперь 2—3%. Все же количество извести было такое, что после кипячения оставался небольшой избыток ее. Нагревали в котле до тех пор, пока жидкость не закипала около стенок и весь осадок не поднимался кверху. Тогда, прекратив нагревание, спускали сифоном горячую жидкость в другой котел, а поднявшийся кверху осадок, вместе с остатком жидкости, выпускали через кран *e* рисунка 849 и процеживали чрез полотняные фильтры. После этого производили сатурацию, процеживали чрез фильтры с костяным углем, выпаривали до 50° Б. и еще раз процеживали чрез костяной уголь. Так как обработка углем обходилась дорого, то стали стараться уменьшать количество его и заменять

¹⁾ Труды лаборатории Всерос. Общ. Сахарозаводчиков, 121 (Киев, 1913). Здесь под „холодной дефекацией“ подразумевается дефекация без предварительного нагревания, а под „горячею“—с предвар. нагреванием.

часть угля механическим процеживанием до пропускания чрез уголь; наконец стали обходиться совсем без угля. Но при этом пришлось изменить самую дефекацию употреблением большего количества извести и произведением повторной сатурации (двойной, тройной) с процеживанием между сатурациями. Повидимому, в новых способах очищения сока механическое осаждение (абсорбция) разных веществ углем заменено таким же действием свежесажженной углекислой извести. Это мнение высказано было Вейлером в 1864 г. (Wohryzek, op. c. 369). Но еще раньше было известно, что осадок углекислой извести, получаемый при сатурации, увлекает с собою некоторые органические вещества. Употребление большего количества извести вызвало и получение большего количества осадка, вследствие чего прежние способы процеживания сделались недостаточными. Этому помогли изобретением фильтпрессов. Дефекацию большим количеством извести и соединении дефекации с сатурацией предложили впервые Перье и Посоц в 1862 г., показав, что расход костяного угля значительно уменьшался чрез это, составив лишь $\frac{1}{8}$ или $\frac{1}{10}$ прежнего. Удачные результаты способа Перье и Посоца были подтверждены во Франции и Германии. Фрей и Йелинек в 1864 г. тоже стали употреблять избыток извести (1,5—5% от веса сока) и соединять дефекацию с сатурацией; они расходовали при этом для окончательного обеззвечивания $\frac{1}{3}$ того количества костяного угля, какое употреблялось раньше. Перье и Посоц вносили известь постепенно, а Йелинек вносил всю ее сразу и тотчас же начинал пропускать углекислоту, медленно нагревая жидкость с 45 до 90°¹).

Избыток извести после дефекации в 1-й половине прошлого столетия, приблизительно до 1850 г., удаляли разбавленную серною кислоту. Кульман предложил в 1833 г. заменить ее углекислотою; но только в 1848 г. удалось Руссо (Rousseau) осуществить это на заводе. Он обрабатывал сок $\frac{3}{4}$ —1% извести при 85—95°; по сливании прозрачной жидкости и процеживании остатков чрез холщевые мешки, обрабатывал ее углекислотою. Перье и Посоц показали, что углекислоту не должно пропускать до полного удаления извести из раствора, так как тогда часть осадка растворяется снова. Остаток извести извлекался после костяным углем при процеживании.

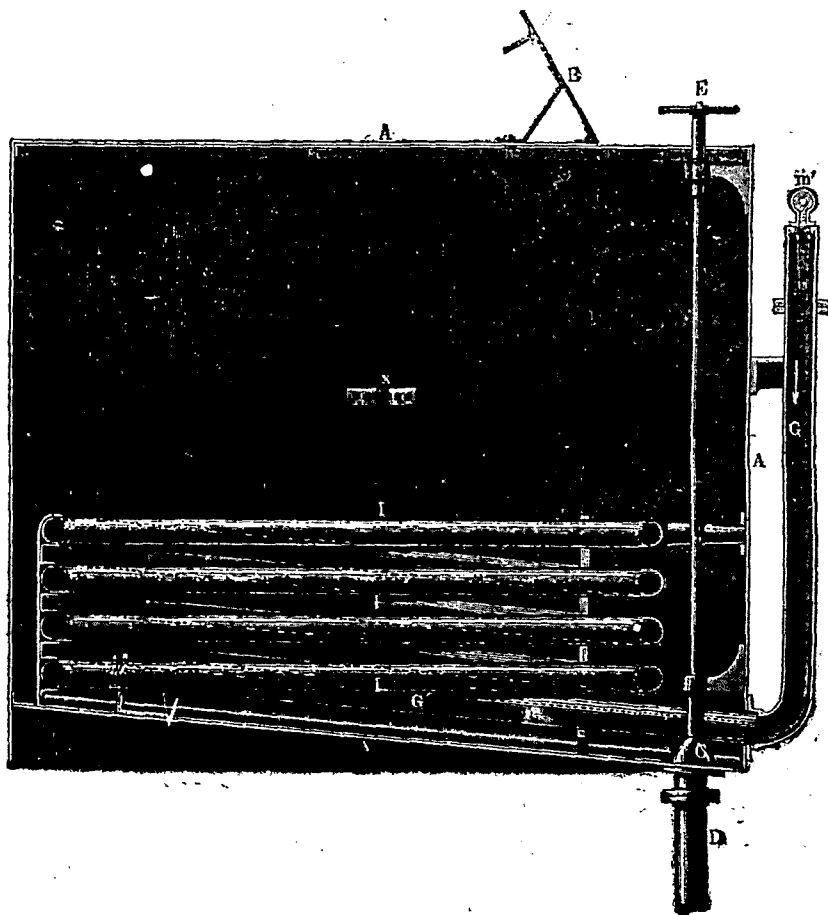
Штамер признает, что дефекация большим количеством извести позволяет полнее удалять из сока примеси, вообще осаждаемые известью и углекислою известью. Но это достигается на счет увеличения количества осадков и увеличения количества примесей, вносимых с водою и сатурационным газом. Воды употребляется больше, потому что больше вносится известкового молока и больше расходует ее на промывку осадков. Увеличение массы осадка увеличивает работу процеживания и потери сахара в осадке. При нагревании во время дефекации и сатурации жидкость сильно пенится. Вспенивание особенно сильно, когда сатурацию производят одновременно с дефекацией. Чтобы бороться с образованием пены, приходится делать особые приспособления.

В последней четверти прошлого столетия дефекацию и сатурацию стали вообще делать на каждом заводе по своему, употребляя разные количества извести, нагревая до разных температур в разные моменты

¹) Критику способов Перье—Посоца и Фрей-Йелинека см. в Stammer, Lehrb. d. Zuckerf. 426 (1874).

обработки, различно комбинируя пропускание углекислоты, нагревание и процеживание. Штамер замечает, что тот или другой способ дефекации и сатурации мало влияет на результат, когда имеют дело с нормальными бураками, зрелыми и хорошо сохранившимися. Иначе бывает с бураками ненормальными; но и тут видоизменение дефекации и сатурации больше влияет на легкость работы, чем на степень очищения от несахара. В 1881 г. Штамер писал, что большинство свекло-

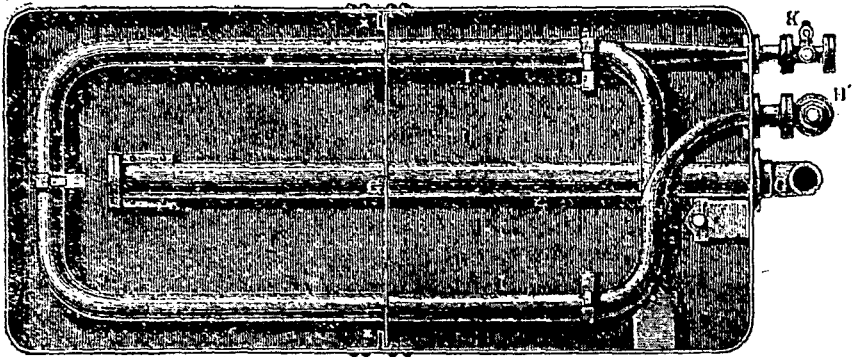
Рис. 850.



сахарных заводов производит дефекацию и сатурацию вместе (Scheid-saturation), т.-е. жидкость обрабатывается углекислотой без предварительного отцеживания осадка, произведенного при дефекации, потому что при обработке углекислотой осадок делается зернистее, легче отцеживается и промывается. Тавилдаров в 1889 г. тоже называл этот способ дефекации-сатурации, с употреблением большого количества извести, общеупотребительным. По Шандеру (1912) обработка углекислотой после дефекации иногда производится без удаления известкового осадка, иногда же лишь по отцеживании его фильтр-прессом.

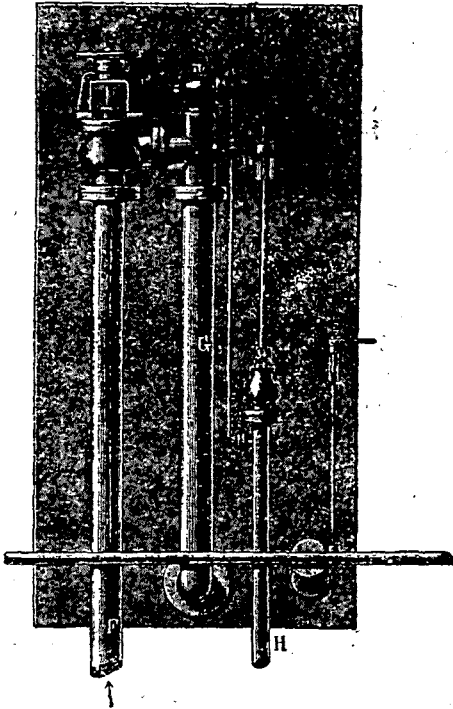
Дефекация-сатурация (Scheidesaturation, Schlamm saturation) производится большею частью в закрытых железных котлах, имеющих форму параллелоипеда. Один из таких котлов изображен на рис. 850.

Рис. 851.



851 и 852; рис. 850—вертикальный продольный разрез, рис. 851—горизонтальный разрез и рис. 852—вид спереди с узкой стороны.

Рис. 852.



А — котел с наклоненным дном по направлению к выпускной трубе *D*, запираемой клапаном *C*; клапан управляется рукояткою *E*. Углекислота входит по направлению стрелки в трубу *F*^{*)}, где управляется клапаном *F*, спускается по трубе *G* и входит в жидкость по трубе *G'* мелкими отверстиями. Пар вводится трубою *H*, имеющею клапан; в котле он проходит по змеевику *J*; в *K* выход для пара из змеевика, с клапаном, рукоятка которого *k*. От паровой трубы отвляется узкая трубка *l* с клапаном *l'*, служащая для продувания паром отверстий газовой трубы *G'* когда они засорятся осадком ¹⁾. В крышке котла имеется отверстие, закрываемое заслонкой *B*; чрез него вносится известь и берутся пробы. На крышке ставится железная или деревянная труба, непоказанная на рисунке, служащая для отвода паров и излишнего газа из котла. Не показаны

^{*)} Иногда в дефекационных котлах не помещают парового змеевика, а нагревают жидкость в отдельных подогревателях. О подогревателях (réchauffeurs) в Dejonghe op. с. 356.

также труба, которою приводится сок в котел, и термометр. Для придания стойкости стенкам протянута поперек котла тяга *z*. Употребляются дефекационно-сатурационные котлы и другой формы¹⁾. Котел ящичной формы бывает, напр., таких размеров: высота 6 ф., длина столько же, ширина около 3 ф. Делают и более высокие котлы в 6—7 м. высотой. Обыкновенно величина котла такая, что в нем помещается сок из 2 или 3 мерников при диффузионной батарее и остается еще достаточно места для пены. По Васильеву для нее требуется $\frac{2}{3}$ высоты котла, и, напр., в котле высотой 6 м. соком занимают только 2 м. Высота столба жидкости в котле должна быть согласована с силою насоса, доставляющего углекислоту. Шандер считает необходимым иметь 4 дефекационно-сатурационных котла в действии и 5-й запасный.

Для взятия пробы иногда устанавливается особый кран в боковой стенке котла; от этого крана идет внутрь прямая, косвенно-направленная трубка. Отверстие для ввода углекислоты в жидкость помещают всегда на нижней поверхности трубы. Для лучшего распределения углекислоты и предохранения отверстий от засорения осадком делаются иногда особые приспособления. Труба, выводящая избыток газа из котла, проводится за крышу завода; в ней помещается регулирующая заслонка.

Известь вносится в сок в двояком виде: в молоке или в твердом, негашеном состоянии. Соответственно этому различают *мокрую* и *сухую дефекацию*. Так как с известковым молоком вносится вода, которую приходится потом испарять, тратя топливо, и которая вносит в сок посторонние вещества, то и стали обходиться без предварительного приготовления молока. Там же, где продолжают употреблять известковое молоко, по тем же соображениям, готовят его на промысловых водах, стекавших с фильтрпрессов и содержащих сахар.

Известковое молоко готовят или для каждого раза отдельно, или зараз большое количество, употребляя отмеренный объем его на каждую дефекацию из запаса. На 1 вес. ч. негашеной извести берут 4—5 вес. ч. воды или промывных вод с фильтрпрессов. По Дежонгу молоко, употребляемое в дефекации, показывает 22—25° Б. и содержит 22—25 к. извести в гектолитре; по Васильеву употребляется молоко в 20—25° Б. Известь по выниманию из печи очищают механически от золы и остатков кокса и затем обращают в известковое молоко. Отвешенное или отмеренное количество извести гасят в железном чане, после чего разбавляют нужным количеством воды, размешивают и спускают в дефекационный котел чрез металлическое сито для задержания грубых примесей. Если готовят зараз большое количество известкового молока, то гашение производят в больших железных, цилиндрических сосудах или в резервуарах из кирпичной, цементированной кладки, снабжая те и другие механическими мешалками, вращаемыми паровою машиною. В такой сосуд наливают воду до половины его, в воду опускают висящую на цепи железную корзину с кусками извести. Когда известь погасится и пройдет чрез щели корзины в воду, корзину с непогасившимися остатками вынимают, прибавляют в сосуд сколько нужно воды, пускают в ход мешалку и берут надлежащее количество известкового молока в дефе-

¹⁾ Котлы других систем см. в цитированных выше книгах Штамера, Тавилдарова и Шандера.

национный котел ¹⁾. При гашении может выделяться много пара и едкой пыли, с чем должно считаться при этой работе, производя ее в достаточно просторных и светлых помещениях и снабжая рабочих предохранительными очками. При несоблюдении осторожности бывали случаи слепоты от попадания извести в глаза (Васильев). Приборы для приготовления известкового молока иногда помещают наверху, над дефекационными котлами, спуская молоко в последние по желобам или трубам. Иногда же сосуды для известкового молока стоят на земле, вблизи известеожигательных печей; тогда приходится поднимать известковое молоко в дефекационные котлы. Прежде для этого употребляли сокоподъемники (монжюсы). Но Шандер не советует это делать, так как при недостаточной внимательности рабочего может случиться, что известь осядет в монжюс, чрез что не только расстраивается работа дефекации, но и засаривается подъемная труба монжюса. Шандер предпочитает поэтому поднимать известковое молоко поршневыми насосами.

Сухую дефекацию производят таким образом, что отвешенное количество негашеной извести вносят в железной, решетчатой корзине в свекловичный сок в дефекационном котле. Там она гасится и распускается в воде, после чего корзину с твердыми остатками вынимают. Против этого способа приводили, что большое выделение тепла при гашении извести разложит часть сахара. Для устранения этого подвешивают корзину с известью на цепи к качающемуся коромыслу или прикрепляют к мешалке, вращающейся в жидкости около вертикальной оси. Таким образом сухая дефекация имеет тоже свои недостатки. Этим объясняется то, что, несмотря на введение ее на заводах несколько десятков лет тому назад, в 1911 г. только половина германских заводов производила сухую дефекацию.

Что касается количества извести при дефекации-сатурации, то, по Шандеру, должно брать не меньше $1\frac{1}{2}\%$ CaO по отношению к весу свекловицы, и не следует брать больше $2\frac{1}{2}\%$. Обыкновенно берут 2— $2\frac{1}{2}\%$ (см. выше с. 231). Если употребляется меньше $1\frac{1}{2}\%$ CaO, то не получается легко отцеживаемого осадка ²⁾. Слишком большое количество извести невыгодно, потому что тоже затрудняется процеживание от большого количества осадка и возрастает потеря сахара в сатурационной грязи. Употребляют больше $2\frac{1}{2}\%$ CaO (до 5%) только при работе с сильно испорченными бураками. В вышеуказанных пределах тоже изменяют количество извести в зависимости от качества свеклы. При двойной сатурации большую часть извести вносят в начале и меньшую часть ее при 2-й сатурации. Напр. в 1-ую сатурацию употребляют 2% CaO. Если жидкость хорошо отстаивается и процеживается, то во 2-ую сатурацию прибавляют лишь 0,25—0,5% CaO. При этом пропускают в 1-ой сатурации углекислому до оставления 0,05—0,06% свободной извести (Шандер). По Вoriesку (ор. с. 341, 1914), в большей части заводов сатурируют до оставления 0,1% CaO, титруемой с фенолфталеином. Если перерабатываются бураки дурного качества, то Шандер, вместо увеличения количества извести, предпочитает вести диффузию при несколько низшей темпе-

¹⁾ Более сложные приборы для приготовления больших количеств известкового молока см. Тавилдаров ор. с. 1, 321, Schander ор. с. 499, а также в руководствах Штамера и Дежонга.

²⁾ Худек (Hudec, Ch. Abstracts, 11, 1562) сообщил, что он получал хорошие результаты, употребляя для дефекации не более 1% извести.

ратуре и увеличивать давление в фильтрпрессах. Последнее однако не должно быть чрезмерно, ибо может вызвать разрыв цедильных салфеток.

В 80-х годах прошлого столетия, по описанию Тавилдарова, большую часть дефекацию-сатурацию производили так. Сок нагревали приблизительно до 70° , прибавляли $\frac{2}{3}$ или $\frac{3}{4}$ всего вычисленного количества извести и пропускали углекислоту до потери жидкостью молочного вида, при чем оставалась щелочность в $0,12—0,14\%$ СаО. Жидкости давали отстояться или тотчас же пропускали через фильтр-пресс. К прозрачному фильтрату прибавляли в другом котле оставшее количество извести, доводили до кипения и обрабатывали углекислотой до того момента, когда осадок уплотнялся и быстро оседал; щелочность при этом оставляли в $0,03—0,04\%$ СаО. Жидкости давали отстояться, сливали с осадка и только осадок отцеживали фильтр-прессом, или всю жидкость с осадком сразу пускали через фильтр-пресс. Второй способ работы теперь предпочитается, потому что отстаивание осадка требует довольно много времени, жидкость остывает, и часть выделившегося сахара вновь переходит в раствор. Впрочем, по словарию Вюрца, отстаивание требует только 10—20 мин.

После дефекации нельзя направлять сок на выпаривание, не удалив растворенную известь, потому что она будет препятствовать кристаллизации сахарозы. Для удаления извести и служит сатурация углекислотой. Кроме того некоторые составные части сахара не оседают от извести, когда она в избытке в присутствии сахара, но оседают при пропускании углекислоты. С другой стороны, не следует пропускать углекислоту слишком долго, так как некоторые вещества возвращаются тогда из осадка в раствор, вызывая темную окраску его. Этого можно избежать, когда жидкость по сатурации остается немного щелочной. Сохранение щелочности нужно еще потому, что при дальнейшей работе, во время выпаривания, аспарагин и глютамин, бывшие в свекловичном соке, могут разложиться на аммиак и кислоты, аспарагиновую и глютаминовую, а те в свою очередь вызывают инверсию сахарозы. Таким образом дефекацию и сатурацию ведут так, что патока стекает с сахарного песка с щелочной реакцией. Щелочность сока после сатурации обыкновенно выражают содержанием извести. Но это выражение условное, потому что щелочность после сатурации происходит вполне или, большей частью, от углекислых щелочей. По Клаасену (Claassen, Wagner's J. 1912, II, 321) сатурацию нужно вести так, чтобы патока имела щелочность не ниже $0,05$ и не выше $0,12—0,15$; средним числом стараются держать ее в $0,07—0,10$. Если щелочность ниже $0,05$, то возможно, что сахарный песок при хранении потеряет щелочную реакцию. Если щелочность выше $0,12—0,15$, то могут быть затруднения при уваривании. Надлежащая щелочность в двойной сатурации легче достигается, чем в однократной, потому что ошибку в пропускании углекислоты, сделанную в первой сатурации, можно исправить во второй, когда имеют уже более чистый сок, чем в начале. Одно время делали даже 3-ю сатурацию, но Шандер находит ее излишней, ибо результат ее заключался в уменьшении содержания магнезии в утфиле, что не имеет значения.

В предыдущем говорилось о дефекации-сатурации, совершаемой в одном котле. Но, по сообщению Шандера, в Германии на некоторых заводах вновь стали отделять дефекацию и сатурацию в разные

сосуды. Это делалось с целью избежать порчи работы от небрежности или злонамеренности рабочего. Опыт показал, что фильтрпрессы при процеживании сатурационной грязи тотчас засариваются и перестают пропускать жидкость, когда к осадку прибавляют сок, еще не подвергнутый дефекации. Бывали случаи, что рабочий при дефекационно-сатурационной котле прежде, чем вытечет весь сатурированный сок, открывает клапан, приводящий сок из диффузионной батареи в тот же котел. Если же жидкость вместе с осадком после дефекации переводится в другой котел для насыщения углекислотою, то этого сделать уже нельзя.

При впускании углекислоты в смесь сока и известкового молока, а также при кипячении, на жидкости образуется большая и вязкая пена, которую разбивают деревянными лопатами. Если же это не помогает, то поливают время от времени несколькими ложками парафинового масла или растопленного шерстяного жира. Для уничтожения пены ставят тоже узкую кольцеобразную трубку с мелкими отверстиями на нижней поверхности. При пропускании углекислоты в сок, содержащий известь, жидкость в известный момент густеет от образования соединений сахарата извести с углекислой известью и водой (Вейсберг, 1898). Этот осадок разлагается, и жидкость делается снова подвижной, если нагреть ее до более высокой температуры, или разбавить водою, или продолжать пропускать углекислоту. Введение углекислоты продолжают до того момента, когда проба жидкости, взятая в стакан, станет быстро осветляться. Сверх того определяют количество свободной щелочи титрованием с фенолфталеином. По достижении известной щелочности прекращают выпуск углекислоты, доводят жидкость до кипения и кипятят несколько минут. Затем запирают паровой клапан, а открывают спускной клапан и выпускают всю жидкость в сосуд для отстаивания, такой же емкости как сатурационный и расположенный под ним, или на фильтрпресс. Отстоявшуюся жидкость и фильтрат спускают в монжюс, которым поднимают их в котел для 2-й сатурации. Котлы для 2-й сатурации устроены так же, как для 1-й. В них притекает жидкость еще горячая, имеющая 60—70°. К ней прибавляют известь в вышеуказанном количестве. Затем впускают углекислоту, продолжая это опять до надлежащей щелочности. Признаком полного осаждения извести служит, кроме результата титрования, исчезание пены. Тогда открывают паровой клапан и нагревают жидкость до кипения, чтобы выгнать избыток углекислоты. По достижении этого жидкость процеживают. По опоражнивании сатурационные котлы очищают. Если мелкие отверстия в трубе для углекислоты окажутся засоренными углекислою известью, то в эту трубу, по опоражнивании котла, впускают пар высокого давления и таким образом прочищают отверстия.

Обработка свежловичного сока известью и углекислотою должна быть сделана очень тщательно, так как от этого сильно зависит успех дальнейшей работы. Известь осаждает значительную часть органических и неорганических веществ; но много тех и других остается. Кроме того известь выделяет из некоторых солей свободные щелочи, а из амидов аммиак. Сахарат извести, образовавшийся сперва от избытка извести, потом разлагается углекислотою. Андрилик (Andrlik, Wagner's J. 1903, II, 241) нашел, что в разных случаях дефекацией-сатурацией удалялось из диффузионного сока 32—57% органического несахара, 70—34% золы и 30,2—40,6% всего азота; белочного азота удалено 93%,

азота аммиака и амидов 84—95⁰/₀; оставалось после сатурации вредного азота, принадлежащего глицинам и бѣтаину, около $\frac{2}{3}$. Выше упоминалось, что окончание сатурации контролируется титрованием щелочности жидкости кислотою в присутствии фенолфталеина. На заводах большею частию этим и ограничиваются. Но Шандер считает полезным также определять содержание растворенной извести, произведя титрование мыльным раствором, как это делается при определении жесткости воды (см. Техн. X. I 110). Об исследовании процеженной после сатурации сока речь будет после. При сатурации-дефекации бывали случаи выбрасывания из котла горячей жидкости и обваривания рабочих, когда лаз вверху не закрыт. Выбрасывание происходит или от неосторожного, слишком сильного впускания углекислоты, или от вскипания перегретой жидкости. Для избежания перегрева Васильев советует иметь при сатурационном котле термометр, а паровой клапан помещать так, чтобы можно было его легко закрыть при начавшемся выбрасывании жидкости. Во всяком случае закрытые сатурационные котлы безопаснее открытых.

Предлагались многие видоизменения дефекации и сатурации. Большинство их представляет периодическое наполнение и опоражнивание сосудов реагирующими жидкостями и отличается лишь подробностями от вышесделанного описания. Но есть также способы непрерывной дефекации и сатурации, когда сок течет непрерывно по сосудам, где непрерывно обрабатывается известью и углекислотою ¹⁾.

Известковые осадки, получаемые при дефекации и сатурации, называются *дефекационной* и *сатурационной* грязью. Отделение от них сока и промывка прежде производились в полотняных мешках (филтрах Тэйлора), в которых осадок после процеживания отжимался винтовым прессом ²⁾. Теперь процеживание делается обыкновенно в фильтрпрессах, где тоже осадок примыкает к какой-нибудь ткани и впихивается в промежуток между досками фильтрпресса гидростатическим давлением, направленным только горизонтально. Этим же давлением или паром выжимается из осадка жидкость. Фильтрпресс употребляется не только на свеклосахарных заводах, но также на парафиновых, ализариновых и др., иногда при очистке воды для паровиков, вообще где приходится процеживать много жидкости с мелким осадком. Здесь на сравнительно небольшом пространстве собрано много фильтров, которые при обыкновенном расположении полотняных фильтров покрыли бы большую площадь. Такого скучения можно достигнуть, лишь располагая фильтрующие поверхности вертикально. В рамном фильтрпрессе находятся в сущности те же квадратные рамы, покрытые тканью, как при обыкновенном фильтровании чрез холст; но только рамы эти не положены горизонтально, а помещены стоймя. Сверх того каждые 2 рамы отделены одна от

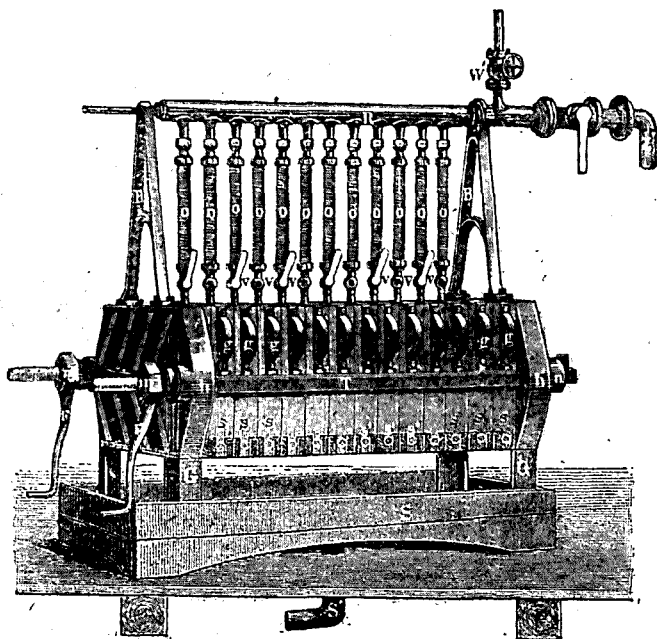
¹⁾ Видоизменение дефекации и сатурации: Stammer Lehrb. d. Zuckerf. 425—433 (1874), и Ergänzt. 209 (1881); Schander op. с. 359 (1912); Feltz, Wagner's J. 1870. 391; Siebeck, ib. 1892, 720, Kuthe ib.; Karlik, ib. 1896, 784; Aulard, ib. 1903 II, 240; Cerny, ib. 1904, II, 242. Непрерывная дефекация-сатурация: Claassen, Wagner's J. 1904, II, 245; Schander op. с. 375 (способы Kвареза, Шапера, Ребу, Лимрихта и др.); Dejonghe op. с. 145 (способы Naudet, Ouarez); Васильев, Не частные случаи и пр. 35. Экспериментальная проверка способов дефекации Ковальского, Овсянникова, Лемкуля, Беркефельда, Функа в Трудах Лаборатории Всерос. Общ. Сахарозаводчиков, 121, Киев, 1913.

²⁾ Описание фильтра Тэйлора в Stammer, Lehrb. 443 (1874) и Тавилдаров, op. с. I, 229 (1889).

другой вертикальною сплошною перегородкою, с ними параллельною. Эти рамы и перегородки делаются из чугуна или дерева. Целесообразно поставленные трубы приводят фильтруемую жидкость в каждое из образовавшихся отделений к фильтрующей ткани, и другие трубки отводят из каждого отделения процедившуюся жидкость.

Фильтрпрессы были изобретены в Англии в 1828 г. Нидгамом (Needham). Они употреблялись там для отцеживания воды от отмытого каолина при производстве фарфора. Когда был изменен способ дефекации и стали обрабатывать сок большим количеством извести, прежние фильтры Тэйлора оказались неудовлетворительными, потому что процеживание шло очень медленно. Тогда и обратились к фильтрпрессам, которые употреблялись на английских сахарорафинадных заводах уже в 1834 г. Француз Жакье (Jacquier), служив-

Рис. 853.

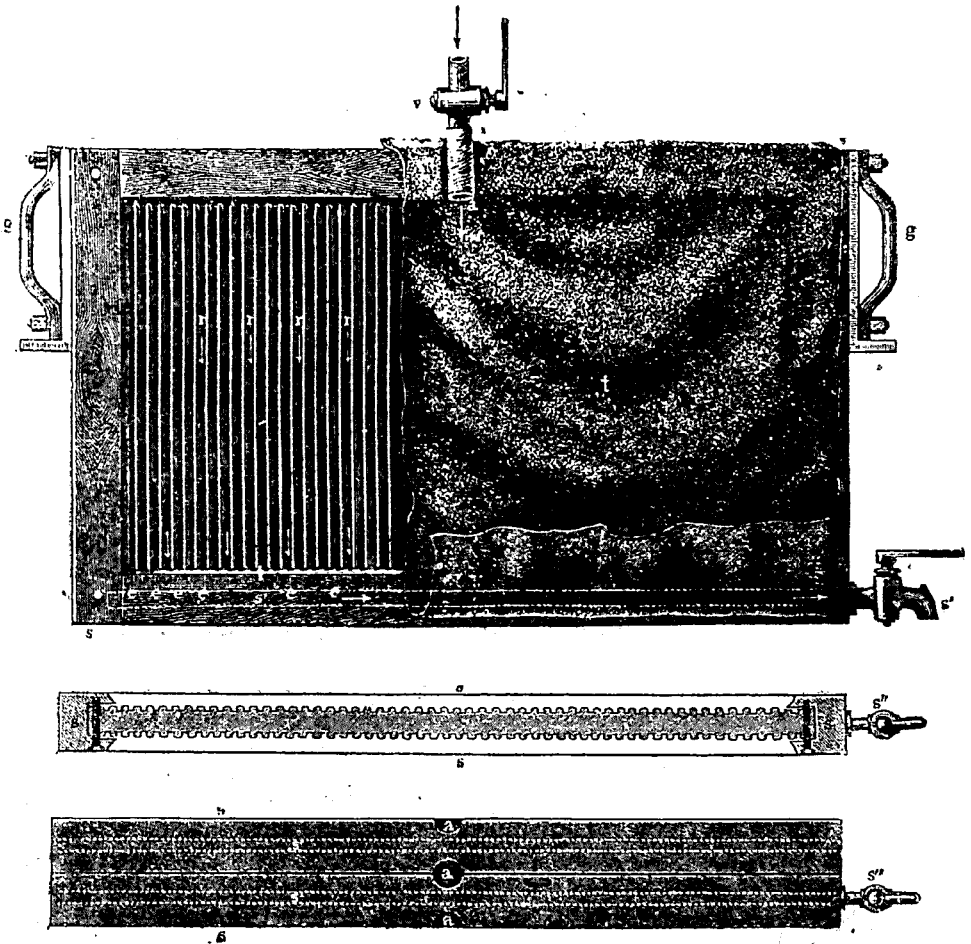


ший на заводе Робера в Зееловице, предложил в 1863 г. заводу Данека (D nek) в Праге построить усовершенствованный фильтрпресс для свеклосахарных заводов. Предложение было выполнено успешно и с 1864 г. фильтрпрессы стали на широком распространяться.

Фильтрпресс представляет ряд узких, плоских камер, сжатых в одно целое на станке. Размеры и подробности устройства фильтрпрессов очень различны. Число камер от 18 до 160; площадь одной доски, ограничивающей камеру, от 583 до 1000 кв. мм. и более; толщина получаемых в фильтрпрессе плит сатурационной грязи от 25 до 40 мм. По форме отличают фильтрпрессы с квадратным и круглым поперечным сечением; первые гораздо более обыкновенны, чем вторые. По устройству есть 2 главные группы фильтрпрессов, *рамные* и *камерные*. Рамные имеют периферический впуск жидкости в каждую фильтрующую камеру; камерные имеют центральный впуск ее.

На рис. 853 представлен общий вид первоначального фильтрпресса Нидгама; на рис. 854 в более крупном масштабе изображены одна из плит его, покрытая наполовину фильтровальным полотном, и рама, горизонтальный поперечный разрез их и вид фильтровальных рам сверху. Фильтрпресс ногами G стоит в плоском сосуде s , куда стекает процеженный сок; h' неподвижная чугунная плита, h такая же плита, могущая передвигаться со своими ногами q по дну сосуда s . Плиты h и h' соединены 2 полосами T , имеющими винтовые нарезки

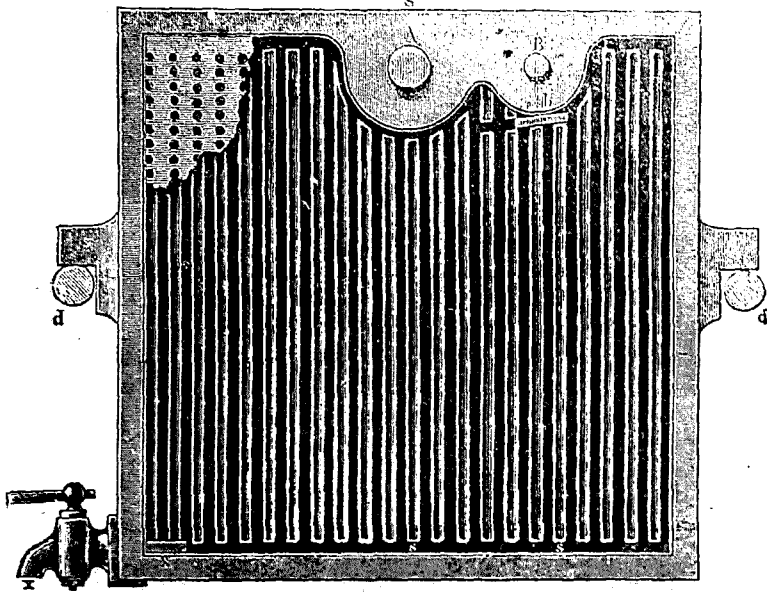
Рис. 854.



на концах. Между плитами h и h' висят на полосах T фильтровальные деревянные рамы ss своими рукоятками g . Навинчиванием гаек tt все эти рамы и плиты плотно сжимаются друг с другом между концевыми плитами h h' . Каждая рама ss обхватывает бороздчатую плиту r таким образом, что по обе стороны плиты получаются внутри рамы углубления в 1—2 с. м. глубиной, которые при сжатии с соседними плитами образуют плоские замкнутые пространства. Это и есть камеры фильтрпресса; стенки камеры следовательно состоят из 2 бороздчатых плит и рамы. На раму накладывается сложенное пополам полотно,

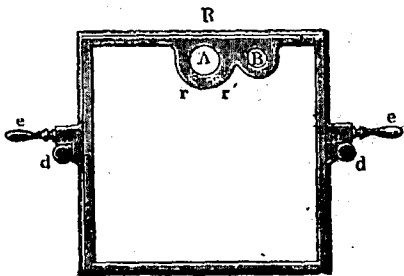
как показано на рис. 854, где изображена лишь часть полотна. Жидкость с осадком входит в складку, образуемую полотном, чрез кран *v* по короткой трубке *x* чрез круглое отверстие *a*, образуемое полукруглыми вырезами в рамах при складывании 2 соседних рам. Жидкость, втекая в полотняную складку, выпячивает полотно и при-

Рис. 855.



жимает его к бороздчатым плитам; осадок остается в полотне, а жидкость проходит сквозь него, стекает по бороздкам и по ходам *e*, просверленным в раме, проникает в горизонтальный канал *s'*, тоже находящийся в раме, и им выводится наружу чрез кран *s''*. На рис. 853 эти краны удалены. Должно

Рис. 856.



иметь в виду, что по сжимании всех рам посредством гаек *m* ткань, зажатая между рамами, плотно замкнет каждую камеру по периферии. Краны *r* в фильтрпрессе Нидгама сообщаются гибкими рукавами *o* с горизонтальной трубой *R*, по которой пускается в фильтрпресс жидкость с осадком чрез кран *Z*. По окончании процеживания пускают в фильтрпресс по той же трубе пар чрез клапан *W*. В фильтрпрессах, которые стали употреблять

на свеклосахарных заводах, эти гибкие трубки *o* были уничтожены, и фильтруемая жидкость проникала в камеры чрез каналы, сделанные в рамах и плитах фильтрпресса. Другое изменение состояло в том, что деревянные рамы заменили железными.

Примером рамного фильтрпресса может служить фильтрпресс Данека (Данеск), изображенный на рис. 855—859. Рис. 855 предо-

ставляет в более крупном масштабе одну из брзодчатых плит фильтр-пресса. Она покрыта железным листом со многими мелкими отверстиями: на рис. показана только небольшая часть этого листа. На рис. 856 изображена одна из рам *R*, чередующихся с плитами *s*;

Рис. 857.

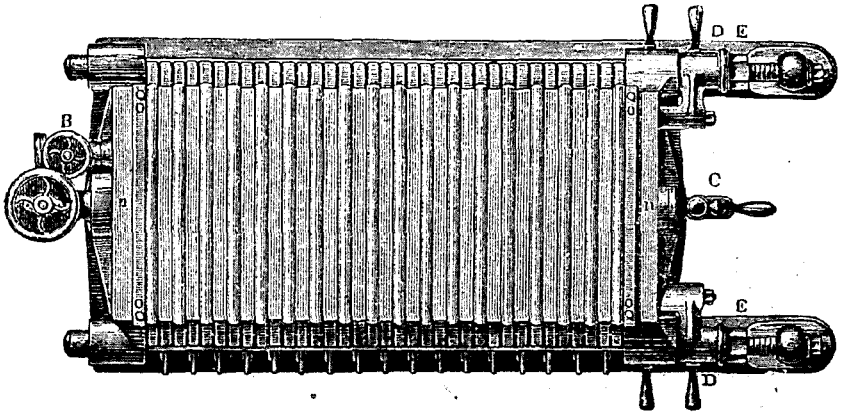
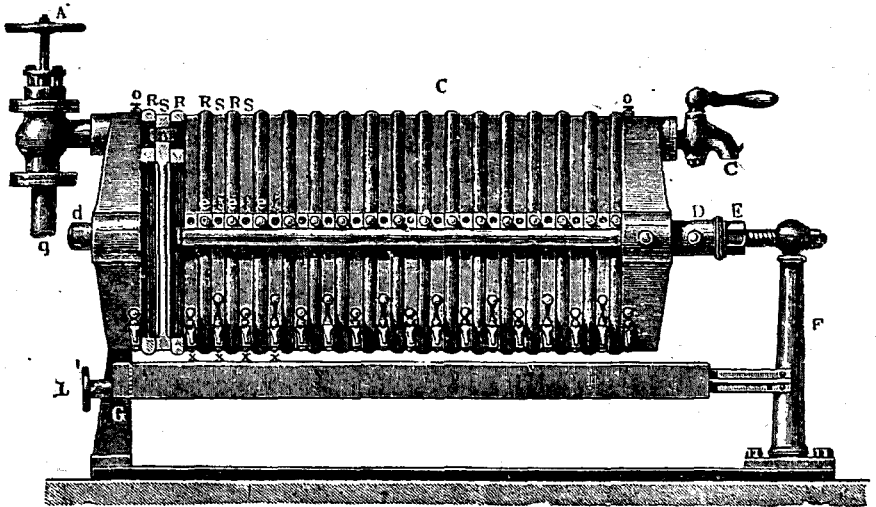


рис. 857 план, рис. 858 боковой вид и рис. 859 вид сзади. В собранном фильтр-прессе образуются внутри *R* 18 плоских камер для помещения отцеживаемого осадка. Рамы *R* и плиты *S* лежат своими выступами на боковых железных штангах *d* фильтр-пресса. Рамы пере-

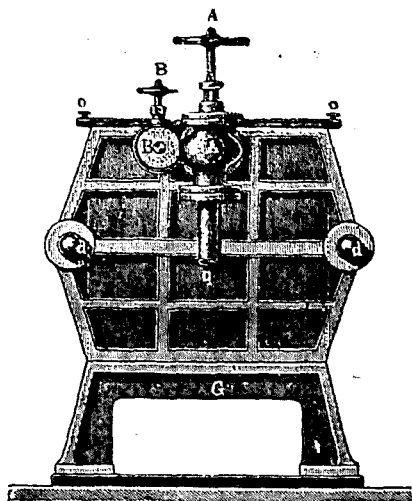
Рис. 8.8.



двигаются и вынимаются за деревянные ручки *e*, а плиты передвигаются посредством болтов, вставляемых в отверстие *f*. В плитах *S* и выступах рам *R* сделаны круглые отверстия *A* и *B*; чрез отверстия *A* течет сок с известковым осадком, чрез *B* пропускается пар в конце работы. В рамах *R* отверстие *A* сообщается с полостью камеры внутри

рамы ходами r и r' . Паровое отверстие B в рамах не имеет боковых ходов, но сообщается ходом b с пространством между сплошной плитой и дырчатым листом. Соприкасающиеся друг с другом поверхности рам и плит гладко выскоблены; при сборании фильтрпресса между ними зажимается фильтрующая ткань, отчего по свинчивании целого здесь образуется плотный запор для жидкости. В собранном

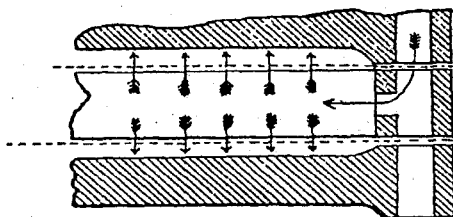
Рис. 859.



фильтрпрессе сжимают рамы и плиты, наворачивая ключами гайки E . На плиты S с обеих сторон набрасывают полотно, в котором сделаны отверстия, соответствующие отверстиям A и B в плитах. По сборании фильтрпресса отдельные отверстия A и B превращаются в 2 канала, идущих вдоль всего фильтрпресса. Жидкость с осадком пускается по каналу A через клапан A' ; B' паровой клапан. Канал A оканчивается краном C . Сатурованный сок, пройдя трубой q , каналом A , ходами rr' , процеживается чрез полотно, решетчатые листы и стекает по бороздкам плит. Осадок задерживается в рамах между 2 кусками полотна, а светлая жидкость, стекая по бороздкам плит, собирается внизу и вытекает наружу чрез краны x в желоб y , откуда

выходит при S . Ход жидкости во время процеживания в раме фильтрпресса показан стрелками на рис. 860; полотно здесь обозначено 2 прерывистыми линиями. Когда сок перестанет вытекать из кранов x (рис. 858) вследствие наполнения всех фильтровальных камер осадком, запирают кран A' и выгоняют остатки жидкости из канала A (струею пара) чрез кран C . После этого пускают пар в осадке, отложившийся в фильтровальных камерах, вытесняя им оставшийся в осадок сок. Для этого половину кранов x закрывают и пускают пар по каналу B . Когда из оставшихся открытыми кранов x пойдет пар, паровой клапан запирают, отвинчивают гайки E , раздвигают плиты, вынимают рамы R , выбрасывают из них фильтрпрессеную грязь, т.-е. осадок, прочищают все отверстия и ходы, вновь собирают фильтрпресс, продавая его паром и приступают к процеживанию следующей порции сатурованного сока. Мытье фильтровальной ткани производится так.

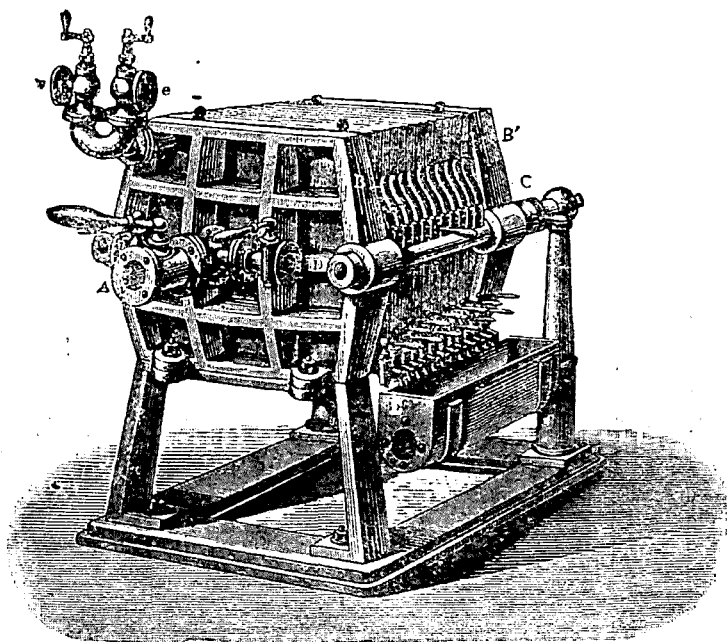
Рис. 860.



На время воскресного бездействия завода фильтрпресс оставляют стоять наполненным водою. Если это недостаточно и ткань станет малопроницаемою для сока, то ее мочат в слабо подкисленной воде и потом хорошо промывают водою.

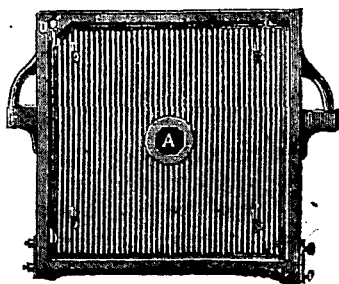
К камерным фильтрпрессам принадлежит фильтрпресе Тринкса (Trincks). Он изображен на рис. 861. На рис. 862 представлена одна из фильтровальных плит его. В этом приборе нет рам, а только плиты. Но плиты эти имеют по всему краю выступы; так что при складывании

Рис. 861.



плит друг с другом под этими выступами получается плоская полость или камера. Каждая плита имеет еще 2 выступа наружу, которыми она лежит на 2 горизонтальных штангах *C*, имеющих винтовые нарезки на концах. Впуск жидкости с осадком в фильтрпресс происходит при *A*; сквозь фильтровальные плиты она течет по отверстиям *A'*. *D* паровой клапан, которым пользуются для пропускания пара по каналу *A* по окончании процеживания для вытеснения сока из осадка, а также для продувания фильтрпресса перед процеживанием. На плиты с бороздками накладываются дырчатые железные листы, а на них куски полотна; листы и полотно должны иметь по круглому отверстию там, где находится в плитах отверстие *A*. Листы железа привинчиваются к отверстиям *U* у плит. В плитах (рис. 862) есть еще

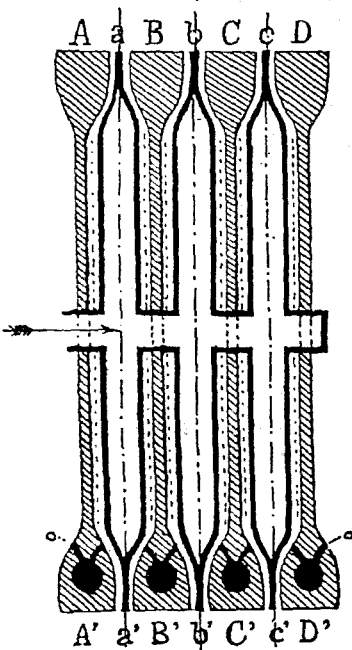
Рис. 862.



наверху отверстие *o*, чрез которые пропускают пар или воду по окончании процеживания. Вход в этот канал пара находится при *v*, а воды при *e* (рис. 861). Канал *o* сообщается с полостью камер боковыми ходами, просверленными лишь в половине плит (через одну в ряду). На рис. 863 представлен схематически поперечный разрез

4 фильтровальных плит фильтрпресса Тринкса. AA' , BB' , CC' и DD' плиты; aa , bb , cc куски полотна, защемленные по 2 между плитами. Стрелка показывает направление течения по центральному каналу жидкости с осадком. К кускам полотна пришиты короткие полотняные трубки, вставляемые в этот канал. Их прижимают к плитам бронзовыми кольцами, не показанными на рисунке. Процедившаяся жидкость собирается внизу и вытекает через краны в желоб E рисунка 861. Так как при процеживании сока полезно иметь его с возможно высшею температурой, то перед началом процеживания нагревают фильтрпресс Тринкса, пропуская по нем пар через центральный канал. Когда процеживание сока кончится, тоже пускают пар, на этот раз для вытеснения сока из осадка. При этом половину кранов внизу запирают, напр. все четные, и пускают пар по каналу o (рис. 862). Войдя в камеру, пар пройдет сквозь осадок и затем спустится вниз в открытый кран. Фильтрпресс Тринкса допускает при опоражнивании и собирании более скорую работу, чем фильтрпресс Данека (1).

Рис., 863.



Продолжительность каждого процеживания на фильтрпрессе, считая от начала наполнения до конца промывки, $1\frac{1}{2}$ — 2 часа (Тавилдаров). Материал фильтрующей ткани может быть различен. Одни предпочитают льняную ткань, другие джутовую, третьи хлопчато-бумажную. По Горзен-Деону салфетки из пеньковой ткани могут служить 24—30 дней, из джутовой 5—8 дней. Черни находит, что джутовые салфетки служат до 19 дней. Швакгефер принимает, что хорошая салфетка выдерживает переработку 13000—18000 к. свекловицы. Вес фильтрпресса Кроога в 30 рам, с общео фильтрующею поверхностью в 20,5 кв. м. весит 4395 к., вес фильтрпрессной грязи,

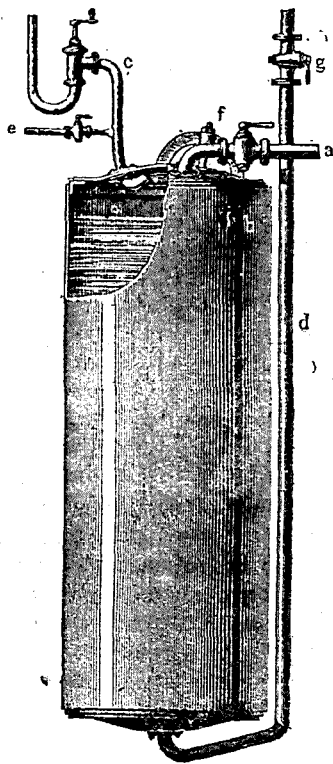
которую он наполняется 335 к., вес добавочных принадлежностей 200 к. (Рейсер). При работах с фильтрпрессами необходимо пред впуском в них жидкости тщательно сжать все рамы винтами. При несоблюдении этого, когда процеживают горячую жидкость после са- турации, могут быть обжоги рабочих брызгнувшею жидкостью.

Фильтрпрессов ставится несколько и помещаются они обыкновенно в верхнем этаже, чтобы направлять оттуда сок самотеком в приборы для дальнейшей обработки. Для подъема сока к фильтрпрессам прежде употреблялись закрытые сосуды, называемые *сокоподъемниками* или *монжюсами* (montejus). Такой прибор показан на рис. 864. Сокоподъемник состоит из толстостенного вертикального котла, в котором одна

1) Другие системы фильтрпрессов, в том числе и с более совершенными приспособлениями для промывки осадков, приведены в Slammer Lehrb. 454, и Erdänzungsb. 213—221 (1881); Dejonghe op. c. 181—189 (1910). Schander, op. c. 409—421 (1912). В последнем сочинении имеется также описание и изображение деталей фильтрпрессов (с. 423—432).

труба (а), открывающаяся наверху, приводит сок; другая (с), тоже открывающаяся наверху, вводит пар высокого давления; третья труба (d), опущенная до дна сокоподъемника, служит для выбрасывания сока вверх давлением пара. Имеются еще: клапан для выпуска пара (е), пробный кран (b), по вытеканию жидкости из которого во время наполнения аппарата узнают, когда нужно остановиться с притеканием сока, и лаз f. На рисунке не показан, но делается при сокоподъемнике манометр. Обыкновенно ставят 2 сокоподъемника рядом для того, чтобы один наполнялся жидкостью, когда другой опоражнивается. Емкость сосуда монжюса 15—25 гектолитров. Стенки сокоподъемника могут современем разъедаться, в особенности когда после употребления оставляют в нем сок, потому что он приходит в брожение, образуются кислоты, растворяющие железо. Разъедание может дойти до того, что котел монжюса разорвется от рабочего давления. А потому необходимо испытывать сокоподъемники на разрыв через каждые 2 года (Васильев).

Рис. 864.



Идея поднимать воду непосредственным давлением пара на нее была высказана французом Саломоном де-Ко (Salomon de Caus) в 1615 г.; но в большом виде это осуществлено в 1698 г. англичанином Савери (Savery). Паровой сокоподъемник, который в сущности действует так же, как лабораторная промывалка, при вдувании в нее ртом воздуха, представляет довольно простое приспособление для подъема жидкости с осадком; но при пользовании им обнаружили следующие недостатки. Пар, давящий на поверхность сока, разбавляет последний. Своею высокою температурою (выше 100°) он может вызвать карамелизацию сахара. Сокоподъемник требует много ручной работы, и его не легко держать в чистоте. В случае падения упругости паров в паровике сокоподъемники принуждены бездействовать. При невнимательном отношении рабочих к сокоподъемнику тратится понапрасну много пара. Если паровой клапан не запирают своевременно под конец подъема жидкости, то пар, имеющий большую упругость, врывается в фильтрпресс, где может разорвать фильтровальные салфетки. Часть этих недостатков устранили тем, что стали давить на жидкость не паром, а сжатым воздухом. Пар приводил в движение насос, нагнетающий воздух, компрессор, которым воздух сжимался в прочном железном сосуде, имеющем манометр. Его делают, напр., в виде горизонтального цилиндра с закруглениями на концах, длиною около 1 м. После нашли более удобным вместо насосов,

сжимающих воздух, ставить насосы поршневые или центробежные, поднимающие непосредственно жидкость с осадком вверх (1).

Фильтрпрессная грязь, выбрасываемая при опораживании фильтрпрессов, составляет, по Дежонгу, около 12% взятой в работу свекловицы; по Шандеру 8—12%, при ежедневной переработке 100000 к. свекловицы получается в среднем около 10000 к. фильтрпрессной грязи; по Рейсеру около 12—20%. Ее отправляют в вагонетках или иначе на свалку в особое место заводской усадьбы. Этот отброс употребляется как удобрение; однако не всегда бывает сбыт и для этой надобности. О составе ее см. дальше.

Производительность камерных фильтрпрессов с плитами в 1 кв. м., по Дежонгу, следующая. После 1-ой сатурации 100 к. свекловицы дают 126 л. сока с осадком; в сутки чрез 1 кв. м. фильтрующей поверхности проходит 30—35 гектолитров этой жидкости. При 2-ой сатурации из 100 к. свекловицы получается 129 л. сока с осадком, и проходит в 24 часа чрез 1 кв. м. фильтрпресса 100 гектолитров сока. В обыкновенной работе давление в фильтрпрессе не должно превышать 2—3 к. на кв. с. м.; тогда грязь промывается легко. Но случается затрудненное процеживание, и тогда давление поднимается до 4—8 к. На этот случай полезно иметь в трубопроводе для сока у фильтрпресса манометр. Причины трудного процеживания в фильтрпрессе могут быть разные: слишком большой удельный вес диффузионного сока (больше 1,06), замерзшие или испорченные бураки, слишком высокая температура в диффузорах (одни бураки должны быть нагреваемы при 68°, другие — 84°), дурное приготовление известкового молока или его недостаток, присутствие трех-известкового сахара в осадке, чрезмерная щелочность сока, развитие клека в нем (декстрановое брожение) (2). Если в диффузорах получается слишком концентрированный сок, то разбавляют его промывными водами фильтрпрессной грязи. В случае образования клека работу останавливают и производят чистку приборов. Одновременно с устранением причины трудного процеживания стараются по возможности ускорить его частою переменной фильтровальной ткани.

Продуктами работы дефекации, сатурации и процеживания чрез фильтрпресс являются очищенный сок и фильтрпрессная грязь.

Осадок, выбрасываемый из фильтрпрессов, называемый тоже коржами, представляет, большею частью, плитки или их обломки. Фильтрпрессная грязь состоит главным образом из углекислой извести, затем из большого количества других нерастворимых известковых соединений; находятся в ней также азотистые и другие органические вещества. Если сатурация производилась под конец сернисто-кислотою, то присутствует большое количество сернисто-кислой извести. Один образчик фильтрпрессной грязи французского завода содержал около 30% углекислой извести, 20% орган. вещ., 1% $\text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8$ и 1 1/3% солей калия и натрия; остальное представляли небольшие количества извести, магнезии, песка, глины и главным образом вода. С одного Киевского

(1) Описание насосов, употребляемых на свеклосахарных заводах, имеется в цитиров. выше сочин. Дежонга и Шандера.

(2) Состав трудно фильтрующейся сатурационной грязи сообщил Фаллада (Fallada, Wagner's J. 1902, II, 137). Липман (Jahresb. f. Ch. 1888, 2781) наблюдал трудно оттеживаемый осадок в фильтрпрессе, содержащий гидраты кремнезема и глинозема и жирнокислые соли магнезии; $\text{Al}_2 \text{O}_3$, Si O_2 и MgO происходили из извести, употребленной для дефекации.

завода подобная грязь, взятая из отвала, содержала: 47,66% воды, углекислоты и органич. вещ., 3,45 SiO_2 и вещ. нераств. в кисл., 1,53 Fe_2O_3 и Al_2O_3 , 44,47 CaO , 1,34 MgO , 1,12 P_2O_5 и следы SO_3 ¹⁾. Фильтрпрессная грязь всегда содержит некоторое количество сахара, так как для полного извлечения его пришлось бы промывать осадок слишком долго и получить большее количество очень слабых сахарных растворов. На разных заводах и в разное время промывали осадок до различного содержания сахара. В анализах, приведенных у Штамера, сатурационная грязь содержала от 0,76 до 3,5% сахара. Шандер считает промывку нормальной, если остается в грязи около 1% сахара; некоторые довольствовались и 2% (2). По Шандеру для промывки 100 к. фильтрпрессной грязи требуется 125 л. воды или 10 л. на 100 к. свекловицы. Первые промывные воды идут на выпаривание, а остальные на гашение извести. Линде (Lindet, Ch. Centr. 1913, I, 131) при анализе 8 проб дефекационной грязи нашел, что 5—66% всего сахара находились в виде 3-хосновного известкового сахара, а 95—34% в свободном состоянии от недостаточной промывки.

Дефекационная и сатурационная грязь составляет отброс, портящий воды и распространяющий зловоние, если ее складывают в кучу. Ее получается 8—12 к. на 100 к. переработанной свекловицы (Шандер). Пробовали ее высушивать и пережигать на известью. Такая известь, полученная на одном Киевском заводе, по сообщению Бунге, содержала 4,63—7,1% воды, 1,14—2,8 CO_2 , 7,11—5,81 SiO_2 и нераств. остатка, 2,68—5,11 Fe_2O_3 и Al_2O_3 , 79,91—75,84 CaO , 2,44—2,51 MgO , 1,55 P_2O_5 , следы SO_3 . Пережигание сатурационной грязи на известь не распространилось. Фильтрпрессную грязь употребляют как удобрение, прибавляя к навозу или внося в почвы бедные известью ³⁾.

Процеженный на фильтрпрессе сатурированный сок имеет щелочную реакцию и буроватую окраску в различной степени. По Штамеру он содержит 5—12% сахара, большую частью около 10%. Теперь очищенный сок получают с большею концентрацией: Шандер (1912) считает средним содержанием 12° Балинга; на одном русском заводе, по Рейсеру (ор. с. 145, 1913) в среднем за год сок после 3-ей сатурации имел даже 18,1° Брикса и содержал 16,47% сахара, при чем доброкачественность сока была 90,9. Щелочная реакция происходит обыкновенно от углекислых щелочей, но жидкость может содержать некоторое количество извести и аммиака ⁴⁾. Темною окраскою отличается сатурационный сок, полученный из вялых бураков или из замерзших и потом оттаявших; темная окраска бывает также в конце очень длинной кампании (Гане). Боденбендер, подтвердив эти наблюдения, пришел к заключению, что потемнение вызывается здесь обращенным сахаром; чем больше его в свекловичном соке, тем темнее цвет. Из обращенного сахара образуются глюциноокислые и апоглюциноокислые щелочи. Окраска усиливается, если присутствует окись железа. Гане

¹⁾ Анализы фильтрпрессной грязи в Stammer Lehrb. d. Zuck. 469—471 (1874); Aulard, Ch. Centralbl. 1903, II, 1295.

²⁾ На извлечение сахара из сатурационной грязи взят патент Стефеном: Steffen, Wagner's J. 1903, II, 244.

³⁾ Об употреблении фильтрпрессной грязи Schander, ор. с. 439; Dejonghe, ор. с. 413.

⁴⁾ Шнель и Геесе (Schnell, Geese, Wagner's J. 1901, II, 298) нашли, что после дефекации и процеживания, но до сатурации, щелочность сока на заводах колеблется между 0,34 и 0,9% CaO , редко выше 0,9%.

замечает, что увеличением дозы извести при дефекации можно получить более светлый сок, но оно вызывает затруднение при выпаривании и кристаллизации утфиля. Боденбендер впрочем замечает, что красящие вещества, образовавшиеся из обращенного сахара, переходят в патоку при кристаллизации сахарного песка¹⁾.

Контроль очищения сока дефекацией и сатурацией производится анализами сока и фильтрпрессной грязи. В грязи определяют воду и сахар. Иногда определяют азот (способом Кньюльдаля) и другие составные части. Для определения сахара растирают 50 гр. грязи в фарфоровой чашке с водою (около 300 гр.) в жидкое тесто, сливают в колбу, взвешивают и пропускают промытую и высушенную углекислоту. По насыщении углекислотою процеживают; затем измеряют вращение в поляризационном приборе. Другие предпочитают обезвреживать свободную известь перед поляризацией не углекислотою, а водным раствором азотнокислого аммиака, при чем попутно определяют щелочность грязи, титруя отмеренную порцию фильтрата кислотою в присутствии розоловой кислоты.

В процеженном соке определяют удельный вес, а при более точной работе вес сухого остатка. Титруют щелочность серною кислотою с розоловою кислотою и выражают ее в процентном содержании извести. После 1-й сатурации большую часть получают 0,1—0,2% CaO, после 2-й 0,06—0,08% CaO. В соке, нейтрализованном уксусною кислотою, определяют содержание сахара поляризациею. Если получается сильная качественная реакция на кальций (с щавелевокислым-аммиаком в прокипяченной и процеженной жидкости), то делают количественное определение его титрованным мыльным раствором. Если требуется большая точность, то выпаривают досуха, прокаливают золу в соляной кислоте и определяют кальций весовым способом, как обыкновенно. Степень окраски сока определяют в приборе Штамера, состоящем из 2 вертикальных трубок, из которых одна закрыта окрашенным стеклом определенного цвета, а другая белым стеклом. Первая неподвижна, а вторую вдвигают в более широкую трубку с исследуемым цветным раствором до получения одинакового оттенка с другою трубкою. На шкале отчитывается это вдвигание; цифры шкалы показывают условные степени окраски²⁾.—По Шандеру при контроле сатурации пробу сока, сатурированного 1-ый раз, по определении щелочности, насыщают в лаборатории углекислотою и долго кипятят с восходящим холодильником; по остывании процеживают и снова титруют щелочность. Другую пробу жидкости после 1-ой сатурации кипятят, по остывании процеживают и титруют щелочность.

Дефекация и сатурация были предметами многих исследований. Литературные указания на них см. в подстрочном примечании³⁾.—

¹⁾ Hahne, Bodenbender, Wagner's J. 1876, 740.

²⁾ Об измерении густоты цвета прибором Штамера в Stammer Lehrb. d. Zuck. 602 (1874), или в Post, Ch.—Techn. Anal. II, 270 (1890).

³⁾ Ильенков, Исследование об употреблении молочной кислоты для оживления костяного угля, Спб. 1865, с. 2, 39—43 (на заводе производился дефекация без сатурации и процеживание чрез кост. уголь). Halpmann, Wagner's J. 1877, 663 (определена щелочность сока в зависимости от CaO, K₂O и Na₂O, в разные моменты обработки); Pellet, ib. 1896, 782; Bresler ib. 1897, 800; Weisberg ib. 1899, 740 (действие CaO на растворы сахара); Andriik ib. 745 (явления при сатурации); Jesser ib. 1901, II, 298 (влияние разных условий на количество CaO, остающейся в растворе при сатурации); Stutzer ib. 1903, II, 236; Claspen ib. 1909, II, 250; Neumann ib. 1912, II, 314. Weisberg, Jahrsb. f. Ch;

Ильенков (1865) заметил, что сок, подвергнутый дефекации, но не обработанный углекислотой, по выпаривании наполовину, всегда показывает понижение щелочности. Напр., 300 гр. дефекованного сока, имевшего уд. в. 1,054, содержавшего 9,9% сахара и показывавшего при титровании щелочность, равную 0,4 гр. СаО на 100 куб. с. м., были выпарены до половины. По охлаждении жидкость разбавлена до первоначального объема и отцежена от осадка; фильтрат имел щелочность, равную 0,25 гр. СаО в 100 куб. с. м. Осадок, выделившийся при выпаривании, оказался содержащим известь и большое количество органического вещества. Когда дефекованный сок был насыщен углекислотой, прокипячен и выпарен, то произошло то же понижение щелочности, несмотря на то, что осадка во время выпаривания не образовалось. Сок после дефекации и сатурации имел уд. в. 1,06, имел щелочность равную 0,057 гр. СаО на 100 куб. с. м., содержал 10,8% сахарозы и вовсе не содержал глюкоз; 400 гр. этого раствора выпарены до получения 180 гр., при чем жидкость потемнела, но осталась прозрачною; по доливания водою до прежнего веса она показывала прежний удельный вес и содержание сахара, но щелочность оказалась 0,036 гр. СаО на 100 куб. с. м.—Висберг (Wiesberg, 1896) заметил, что кремнезем и кремнекислая известь растворяются в сахарной воде, при нагревании сильнее, чем на холоду; углекислота усиливает это растворение. На него влияет также крепость сахарного раствора. Этим растворением Висберг объясняет появление кремнеземистых накипей в выпарных аппаратах. Способность кремнезема растворяться вместе с известью в 10%-ном растворе сахара при 75° подтвердил Андрилик (1899): из 2,5% продажной извести перешло в раствор и осталось в нем после сатурации при 75° 0,0008—0,0032% SiO₂ и до 0,012% глинозема и окиси железа. При стоянии сутки с сахарным раствором на холоду перешло в раствор (с известью) еще больше этих 3 окислов. Когда при сатурации содержание свободной извести в сахарном растворе упадет до 0,15—0,07%, то количество глинозема и окиси железа в растворе уменьшается.— По анализам Пелле (Pellet, 1896), содержание аммиака после 1-го действия извести увеличилось, но при дальнейшей обработке понизилось: на 100 гр. сахара в диффузионном соке было 0,083 гр. NH₃, после 1-ой сатурации 0,17 гр., после 2-ой 0,11—0,13 гр., еще более понизилось содержание аммиака после выпаривания.— Если в работу взяты удовлетворительные бураки и работа ведется правильно, то по Андрилку (1910) при сатурации известь удаляется из сока почти вполне.— Душский (1911), изучив распределение азота в соке до и после очищения между различными группами азотистых соединений, нашел, что белковые вещества при дефекации и сатурации выделяются или разлагаются почти вполне, тогда как вредный азот (глицины и пр.), остается почти весь в соке.— По Клаасену (1909) количество осажденного органического несахара при прибавлении извести зависит от количества упо-

1889 г., 2755; Herzfeld ib. 1890 г., 2785. Wiesberg, Ber. 1896, (2), 1098. Andriik, Moniteur scientifique 1901, 457 (химизм тройной сатурации). Andriik, Ch. Centralbl. 1899, II, 459; 1910, II, 925; 1913, I, 1071; Besson u. Rosset, ib. 1905, II, 1201 (влияние температуры, количества СаО и доступа воздуха при деф. и сатур.); Dušchsky, ib. 1911, I, 598 и 145 (об изменении содержания азотистых веществ при деф. и сатур.); Four net ib. II, 1388 (влияние количества СаО и темпер. на очищение сока); Stanek, ib. 1913, II, 2179. Rümpler, Nichtzucker-toffe d. Rüben, Brauns. 1898, 434—484 (реферированы исследованием Герцфельда, Бреслера и др.). Wohryzek, Ch. d. Zuckerindustrie, 307—328 (1914).

требленной извести и до известной степени оно возрастает вместе с последним: прибавка 1,2% CaO к соку осадила 0,6% органических веществ, прибавка 2—2½% CaO осадила 0,8% орган. вещ., при чем проценты отнесены к весу бураков.—Станек (1913) подтвердил своими опытами наблюдение практиков, что быстрая сатурация выгоднее медленной.—Если в диффузионном соке присутствуют частицы тканей свекловицы, содержащие пектиновые вещества, то во время нагревания с известью часть их растворяется, образуя вещества с левым вращением, вследствие чего показания поляризационного прибора при количественном определении сахара могут быть ошибочными (Нейман, 1912). Вейсберг (1889) нашел, что при нормальной переработке свекловичного сока пектиновые вещества не влияют ни на ход работы, ни на анализ очищенного сока, потому что при дефекации и сатурации образуют нерастворимые известковые соединения.—Герцфельд (Herzfeld, 1890) замечает, что если на дефекацию поступает сок, содержащий уже по каким-либо причинам обращенный сахар, то необходимо его разрушить достаточно долгим нагреванием с известью.

Процеживанием в фильтрпрессе после дефекации и сатурации очищение сока не оканчивается; бывает еще *дополнительное процеживание* (Nachfiltration). Оно производится иногда до выпаривания, иногда после сгущения в выпарных аппаратах. Прежде дополнительное процеживание состояло в пропускании сока чрез фильтры с зерненым костяным углем. Теперь костяной уголь мало употребляется на свеклосахарных заводах, и фильтры для дополнительного процеживания бывают 2 родов: из какой-нибудь ткани, почти исключительно хлопчато-бумажной, или из какого-нибудь рыхлого материала, напр., песка. Те и другие фильтры имеют ту особенность, что представляют большую фильтрующую поверхность, но процеживание происходит под небольшим давлением сока.

К фильтрам, состоящим из ткани, относятся фильтры Тэйлора, о которых упоминалось выше (с. 239) и которые употреблялись до изобретения фильтрпрессов. К ним же относятся фильтры из горизонтально расположенных мешков, изобретенные Пюврезом (Puvrez) и которые называли *пюврезами* ¹⁾. Они прежде много употреблялись во Франции; чрез них пропускали сатурированный сок после процеживания чрез фильтрпресс, и они служили для задержания мелких суспендированных частиц. После изобретено было несколько фильтров этого рода. Сущность устройства их в том, что в железном чане помещают много железных рам, каждую из которых обхватывает мешок из фильтрующей ткани. Рама служит для того, чтобы мешок не спался, чтобы находясь в расправленном состоянии. Сок проходит в эти мешки снаружи, оставляя на наружной поверхности их мелкие частицы, частью остающиеся на ткани, частью падающие на дно чана, откуда их время от времени удаляют. Фильтры этого рода у разных изобретателей отличаются подробностями устройства рам, притока и отвода жидкости и пр. Сюда принадлежат фильтры Данека, Шейблера, Казаловского, фильтр Claritas Матузека и Бероунского и др. Напр., фильтр Claritas имеет квадратную раму, вертикально висящую, сделанную из железных прутьев, переплетенных веревкой. Рама заключена в мешок, прикрепленный к горизонтальной железной

¹⁾ Описание пюврез в Тавилдаров ор, с. I, 344, и Атласе, табл. XXIII, фиг. 171.

трубке, составляющей верхний край рамы. На нижней поверхности этой трубки множество мелких отверстий, чрез которые проникает процедившийся сок в трубку и ею выводится наружу из чана.

К фильтрам с сыпучим фильтрующим материалом относится фильтр Мейера с крупнозернистым песком. В нем зерна величиною от горошины до чечевицы. Фильтры имеют такое же устройство, как прежние угольные, описанные дальше, и имеют высоту 1,5 м. Песок для них отсеивается между решетами, имеющими отверстия, одно шириною 8 мм., другое—5 мм. По отсеивании песок настаивают с водою, содержащую $\frac{1}{4}\%$ хлористого водорода, после чего дочиста промывают водою, отмывая кислоту и глину. Процеживание ведут, большую частью, сверху; снизу направляют лишь слизистые соки. При процеживании выпаренного сока жидкость заставляют течь медленно и песок возобновляют каждые 3 дня, при процеживании невыпаренного сока можно возобновлять реже. Когда наступит время переменять песок, опорожнив фильтр от жидкости, наливают на песок воду в таком количестве, чтобы только покрыть его. Потом эту воду спускают и употребляют на приготовление известкового молока, а песок, выбросив в тачки, перевозят в другое место, где его промывают водою в особых приборах ¹⁾.

В настоящее время перед дополнительным процеживанием сок всегда кипятят. Это необходимо для того, чтобы разложить двууглекислую известь и осадить из нее среднюю углекислую известь.

В течение большей части XIX столетия свекловичный сок после дефекации и сатурации, а иногда и без сатурации, подвергался, по удалении сатурационной и дефекационной грязи, еще процеживанию чрез костяной уголь, и только после этого шел на выпаривание. Этим, между прочим, достигалось обесцвечивание сока. Вначале обесцвечивание животным углем производилось так. Во время выпаривания прибавляли к соку мелко истолченный животный уголь и продолжали нагревать. Но так как, вероятно, простым процеживанием не удавалось полное удаление мелкого угольного порошка из сиропа, то прибавляли бычачью кровь и свертывали ее нагреванием ²⁾. Для этого сироп после нагревания с углем охлаждали до 60°, прибавляли несколько бычачьей крови и нагревали до кипения. Получался черный сверток, довольно плотный и легко удаляемый фильтрованием. Уголь, однажды употребленный, делался уже негодным для нового употребления. В производстве свекловичного сахара было сделано важное улучшение, когда Дюмон (Dumont) в 1828 г. ввел другой способ обработки углем. Еще раньше его было предложено не нагревать с углем, а процеживать сироп чрез уголь. Но так как уголь все-таки употреблялся в виде порошка, то процеживание шло неудовлетворительно. Дюмон ввел процеживание чрез зерненный костяной уголь, так называемую *крупку*, и сверх того он же ввел оживление употребленного угля. Вследствие этих 2 нововведений можно было достигать легкого процеживания чрез большую массу угля и таким образом производить значительное обесцвечивание.

При процеживании сока чрез костяной уголь поглощаются не только красящие вещества, но также известь, не вполне удаленная

¹⁾ Описание разных систем фильтров для дополнительного процеживания имеется в Schander op. с. 444—465 (1912).

²⁾ Отсюда вероятно и произошел в России обычай готовить „постный сахар“. При рафинировании сахара тоже употреблялась бычачья кровь.

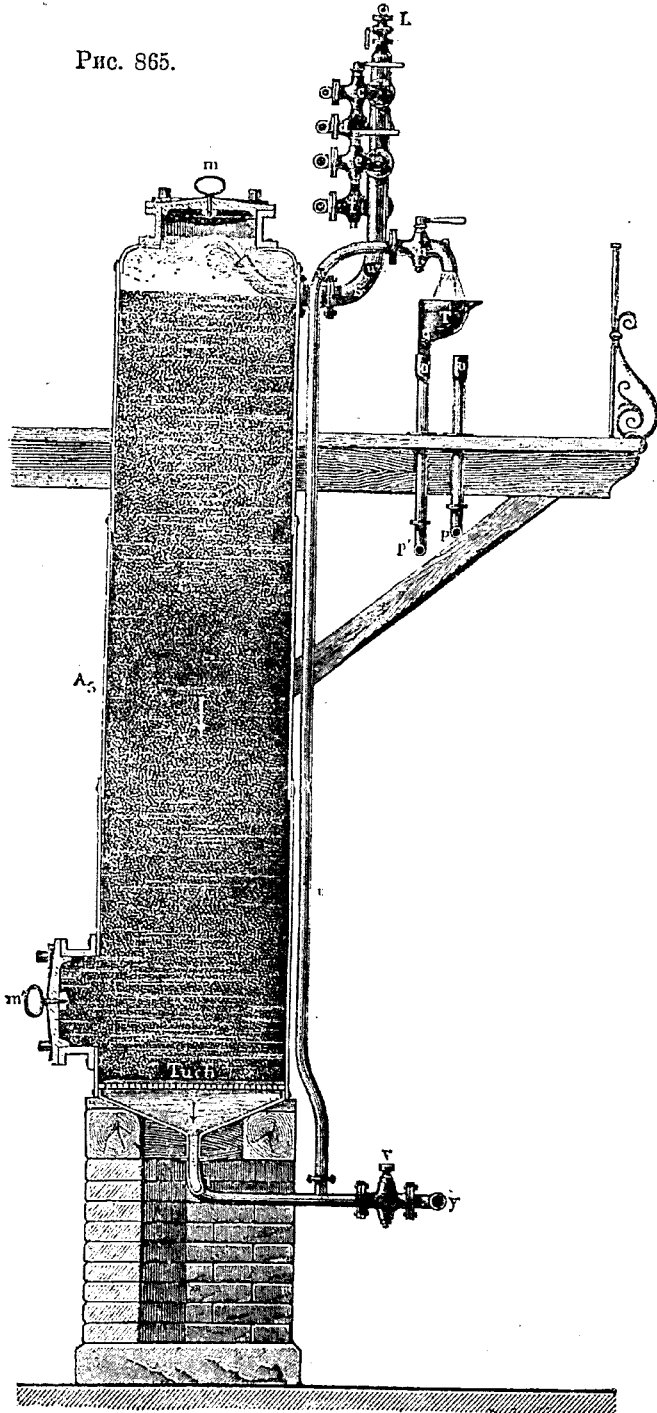
сатурацией; осаждаются многие составные части несахара сока, мешающие кристаллизации сахарозы. Опыт показал, что способность сока кристаллизоваться возрастает после процеживания через уголь. Но хлориды и селитра мало поглощаются им, и большая часть их остается в процеженном соке. Видимое действие угля состоит в обесцвечивании, которое и само по себе важно, в особенности при рафинировании сахара; но при добывании сахарного песка более существенно удаление веществ, препятствующих кристаллизации, а удаление их не всегда идет параллельно с обесцвечиванием. Иногда сок обесцвечивается значительно, несмотря на то, что весовое количество веществ, поглощенных углем, очень мало, ибо иногда достаточно незначительного количества вещества, чтобы сильно окрасить большое количество жидкости. Имея в виду поглощение извести костяным углем, иногда после дефекации даже не обрабатывали сок углекислотой, а прямо процеживали его через угольные фильтры¹⁾. Так как обработка костяным углем обходилась сравнительно дорого и кроме того оживление его сопровождалось получением большего количества гниющих вод, неудобных для спуска в реки, то явилось стремление уменьшать по возможности расход угля для очищения сока. В конце концов стали обходиться совсем без костяного угля; чего достигли частью употреблением большего количества извести при дефекации и двойною, тройною сатурацией, частью усовершенствованием культуры свекловицы, получением ее с большею чистотою (доброкачественностию) сока. В 1901 г. в Германии, по Липману, костяной уголь уже больше не употребляли на свеклосахарных заводах. В России, по Василену²⁾, в 1904 г. фильтрование через уголь производилось еще на 112 заводах. Несмотря на то, что в настоящее время на свеклосахарных заводах обходятся, большею частью, без костяного угля, считаю все-таки полезным описать, как делалась обработка им: 1) потому что она играла известную роль в истории развития свеклосахарного производства, 2) потому что применяется еще на некоторых свеклосахарных заводах, 3) потому что употребляется при рафинировании сахара и 4) потому что техника обработки углем свеклосахарных заводов может пригодиться в других химических производствах.

Костяной уголь берется в зернах величиною от булавочной головки до горошины. Редко употребляется 1 фильтр: обыкновенно сок пропускали последовательно через 2 или 3 фильтра, поставленные рядом. Это достигается гидростатическим давлением, посредством помещения бака с соком выше фильтров и надлежащим соединением трубами с клапанами. Емкость фильтров бывает от 18 до 45 куб. м., диаметр 0,5—3,8 м., высота 4—8 м.; наиболее обыкновенные размеры 0,5—0,8 м. в диам. и 5,5—6,5 м. высоты. Количество угля в них на $\frac{1}{10}$ меньше всей емкости и потому в малые фильтры входит 0,67 куб. м., а в самые большие 40 куб. м. его. Фильтры устанавливаются на отдельных фундаментах. Вес фильтра с крупной и сиропом Рейсер принимает около 10800 к. На рис. 865 представлен угольный фильтр, употреблявшийся на свеклосахарных заводах. Фильтр A_5 состоит из железного цилиндра с углем; листы такой толщины, что выдерживают некоторое давление пара. Внизу, над сплошным дном, находится

¹⁾ См. Ильенков, Исследование о возможности употреблять молочную кислоту для оживления кост. угля. 2,38 (Спб. 1865).

²⁾ М. Василен, Несчастные случаи на свеклосахарных заводах, 47,92 (Киев, 1905).

Рис. 865.



решетчатое дно *s* из продырявленного железного листа, на которое кладется грубое полотно с завороченными вверх краями. На него насыпается зерновой костяной уголь, отсеянный от пыли; наполнение производится сперва через нижний лаз *m'*, потом через верхний *m*;

вверху на уголь накладывается железный лист со многими отверстиями. Лазы плотно запираются крышками с каучуковыми прокладками. Свекловичный сок притекает по трубе *S*. Кран *e* с прилегающей к нему горизонтальной трубой приводит сок после сатурации. Кран *f* служит для выпаренного сока или сиропа, который прежде тоже пропускали чрез костяной уголь; чрез кран *c* вводят пар, чрез *d*— воду, служащую для промывки; кран *L* выпускает воздух при начале вливания жидкости. Сок, прошедший чрез уголь, поднимается по трубам *r* и *u*, при закрытом кране *v*, и вытекает через кран *h* и передвижную воронку *T* в *o'* или *o*. Из этих трубок одна направляет сок в рядом стоящий угольный фильтр, а другая в желоб, отводящий очищенный сок в выпарный аппарат. Если имеется батарея из нескольких угольных фильтров, то все они так соединяются друг с другом, что процеженный сок из одного фильтра можно наливать на другой. Напр., в фильтр *A*₅ труба, приводящая сок, который прошел чрез соседний фильтр, открывается в верхней трубе *S* в месте, обозначенном чрез *u''*. Нижний кран *v* служит для спуска жидкости, оставшейся в фильтре после промывки.—На 100 к. перерабатываемой свекловицы расходуется 18—20 к. костяного угля.

Температура сока во время процеживания должна быть как можно ближе к точке кипения. При обыкновенной температуре крепкие сахарные растворы, сиропы, слишком малоподвижны, а также поглощение растворенных веществ углем идет хуже. Температуры 40—60° должны быть избегаемы, так как большая часть растворов, употребляемых на свеклосахарных заводах, имеет склонность делаться мутными при этих температурах. Помутнение сопровождается разложением сока, которое может дойти до закисания его. Промывку после процеживания тоже должно производить или очень горячею водою, нагретою до кипения, или напротив холодною, избегая вышеуказанных средних температур. В виду необходимости процеживать сок горячим полезно окружать фильтры дурными проводниками тепла, напр., обшивают их войлоком, который обкладывают досками и стягивают железными обручами. Так как обесцвечивание сока тем сильнее, чем дольше он находится в прикосновении с углем, то полезно делать фильтры выше и уже. Неудобство слишком высоких фильтров вызвало постановку нескольких фильтров и пропускание сока последовательно с одного на другой.

Промывка угля после процеживания сока производится до получения растворов, выпаривание которых не окупается ценностью продукта. Кроме того при слишком большом количестве воды станут расторгаться те вещества, которые были осаждены углем, и следовательно работа фильтрации будет до некоторой степени уничтожаться; ибо осаждаемые вещества обыкновенно распределяются между углем и растворителем, и с возрастанием массы последнего увеличивается и количество растворенного вещества. Иена (Jena, 1890) сообщил, что на свеклосахарных заводах промывные воды, шедшие в отброс, обыкновенно содержали 0,3—0,5% сахара. Для определения момента прекращения промывки испытывали вытекающие промывные воды ареометром. При этом необходимо знать, до какого деления опускается данный ареометр в заводской воде. Напр., если ареометр Балинга в заводской воде показывает 0,2°/о сахара, а хотят промывать до 0,3°/о сахара, то промывку прекращают, когда ареометр в холодной промывной воде покажет 0,5°/о сахара. Если промывают горячею во-

дою, то должно охлаждать до какой-нибудь одной температуры и вводить надлежащую поправку. Таким образом некоторое количество сахара неизбежно остается в угле, и, в виду значительного объема употребляемого угля, это количество бывает немаленькое.

Поглощательная способность костяного угля для разных составных частей свекловичного сока истощается с различною легкостью. Поэтому, когда начинают процеживать сок чрез свежий уголь, то сперва идет одна вода, и притом в большем количестве, чем было ее первоначально в угле; следовательно сперва поглощаются все составные части сока. Потом фильтрат получает соленый вкус, усиливающийся при дальнейшем процеживании; чрез некоторое время к нему примешивается сладкий вкус, который становится все резче; после этого появляется щелочная реакция, постепенно усиливающаяся вследствие появления извести, и наконец фильтрат становится окрашенным. В практике руководствуются обыкновенно последним признаком для определения времени, когда нужно менять уголь. По опытам Штамера на заводе после процеживания чрез уголь в сатурационном соке уменьшалось содержание солей на $17,1^0\%$, извести на $81^0\%$ и красящих веществ на $90^0\%$ (по расчету на одно и то же количество сахара). При процеживании сиропа (выпаренного сока) содержание золы уменьшилось на $28,5^0\%$, красящего вещества на $56,5^0\%$, а известь осела вся. В общей сложности после процеживания сока и сиропа первоначальное содержание несахара уменьшилось на $52^0\%$, а красящего вещества на $95^0\%$.

О получении и признаках хорошего костяного угля см. в I т. Техн. X., с. 423. К сказанному там нужно прибавить, что уголь губчатого сложения хуже более плотного, с гладким равномерно мелкозернистым изломом; это имеет значение при повторенном оживлении употребленного угля. Цвет угля зависит от степени влажности его, а потому для суждения о нем должно сперва высушить уголь. Чем мельче зерна костяного угля, тем лучше он обезцвечивает; но предел измельчению полагается в замедлении процеживания, а также в увеличенной потере при оживлении.

В опытах, приведенных Вихельгаузэм в его книге *Der Stärkezucker* (159; 1913), 100 ч. мелкоистертого угля обесцветили 170 об. раствора индиго; зерна величиною с чечевицу обесцветили 130 об., а еще более крупные 110 об. На практике мелкий порошок не только цедит очень медленно, но и уносится в виде пыли раствором сахара. Наилучшей считается величина горошин; при повторенном оживлении зерна делаются все мельче.

В костяном угле после употребления для процеживания свекловичного сока накапливаются красящие вещества, слизь, белковые вещества, сахар, углекислая известь, гипс, кальциевые соли органических кислот, различные другие соли. Уголь, насытившись этими примесями, перестает очищать свекловичный сок. Удалением их можно сделать уголь снова годным для очищения сока. Эта обработка угля наз. *оживлением* его. Органические вещества удаляют частию брожением и промывкою, частию прокаливанием. Брожение разлагает их и переводит частию в газообразные продукты, частию в такие растворимые в воде, которые легко отмываются. То, что остается после этого, удаляют прокаливанием. Известковые соли удаляют растворением в кислотах. При каждом оживлении угля разрушают органические вещества и удаляют кальций, бывший в виде углекислых и органических солей; гипс же

удаляют не при всяком оживлении. Работу оживления стараются вести так, чтобы возможно большее количество органического вещества было разрушено брожением, и чтобы как можно меньше приходилось разрушать его прокаливанием; так как при прокаливании большое количество органических веществ бывает причиною закупоривания пор в угле, что портит его обесцвечивающую способность.

Отличают 3 способа уничтожения органических веществ брожением при оживлении угля: *мокрый*, *сухой* и *полусухой*.

В мокром способе теплый еще уголь из фильтров выбрасывали в бродильные чаны, где обливали теплой водой, так чтобы вода покрывала уголь, и оставляли стоять. Вскоре начиналось брожение, выражающееся поднятием пузырей, запахом сероводорода, выделением серы на поверхности жидкости. В то же время в жидкости развивались микроорганизмы. Выделение газов и брожение прекращались чрез 5—6 дней. Брожение производили большею частию в кирпичных резервуарах, оштукатуренных цементом. Они помещались в земле или на поверхности почвы; последнее лучше, потому что удобнее спускать жидкость. По окончании брожения снимали слизь, находившуюся на поверхности угля, а уголь переносили в сосуд для промывки. При брожении образуется много уксусной кислоты, которая уходит в промывные воды в виде различных солей. По Ильенкову жидкость содержит углекислый аммиак.

Сухой способ состоял в том, что уголь из фильтров сливали в кучу в 0,6—0,7 м. высоты, прямо на полу бродильного помещения или в ящиках, деревянных, кирпичных, и там оставляли. Развивалось брожение, сопровождаемое окислением. При этом повышается температура, поднятие которой может быть столь значительным, что испортится уголь. А потому необходимо следить за температурой и при чрезмерном разогревании поливать холодной водою или разрывать кучу. Это делали, когда температура внутри кучи поднималась до 70°. Необходимо заботиться о свободном притоке воздуха. Бродящая масса имеет возвышенную температуру 5—7 дней, еще через 2 дня разложение оканчивалось. Все сухое брожение продолжалось 9—11 дней. Признаком конца было исчезание особого запаха, свойственного углю фильтров. Мокрый способ употреблялся чаще сухого, потому что совершается скорее и равномернее во всех частях. Но сухой способ энергичнее, он разрушает органическое вещество более совершенно.

Полусухой способ состоял в том, что уголь сперва оставляли бродить под водою в чанах в течение 12—18 час.; затем воду спускали, а уголь выбрасывали кучей на каменный пол, имеющий сток, и оставляли там, поливая время от времени водою, то холодной, то горячей, смотря по ходу брожения.

Оживление угля брожением имеет 2 неудобства: продолжительность его и получение вонючих, гниющих жидкостей, которые приходится выпускать с завода.

Для удаления извести употребляют преимущественно соляную кислоту. Но необходимо 1) брать ее очень разбавленною и 2) лишь в таком количестве, чтобы растворилась только известь, насыщенная на уголь во время фильтрования, но не растворялась бы фосфорнокислая известь, принадлежащая костяному углю. Растворение фосфорнокислой извести повело бы к разрушению зерен крупки. Количество соляной кислоты рассчитывают на основании определения содержания CaCO_3 в оживляемом угле, для чего применяется упрощенный,

быстрый способ Шейблера. Соляная кислота не должна содержать мышьяка и сернистой кислоты, а серной кислоты допускается не более 0,10%. Вычисленное количество соляной кислоты разбавляют таким объемом воды, чтобы жидкость смачивала всю кучу угля, но не стояла выше ее. Обработку кислотой производили иногда до брожения, иногда после. Смешивают уголь с разбавленную кислоту обыкновенно в чанах, наблюдая, чтобы смесь была сделана равномерно. Уголь оставляют с кислотой около 6 часов, после чего спускают чрез втулку раствор хлористого кальция, а уголь промывают теплою водою. Ильенков (1865) предложил удалять известь из употребленного на свеклосахарных заводах костяного угля посредством брожения патоки в прикосновении с ним. В чанах, имевших 3 $\frac{1}{2}$ арш. глубины и 3 $\frac{1}{2}$ арш. в диаметре, помещали 500—600 п. теплого еще угля из фильтров. Внизу чан имел отверстие, заткнутое втулкою; перед ним, внутри чана помещалась коробка из ивовых прутьев, задерживавшая уголь при выпускании жидкости. На уголь наливался 22%-ный водный раствор свекловичной патоки, нагретый до 40°, в количестве достаточном для углекислой извести из угля, определенной анализом (3% в заводской практике Ильенкова). В смеси происходило молочное брожение сахара, внесенного в патоке. После 5 дней брали 2 пробы жидкости: одну из нижнего отверстия, другую из верхней части чана, давали им остыть. Если при охлаждении в обеих пробах выделялась кристаллическая масса молочнокислой извести, то брожение считалось конченным. Если кристаллов не появлялось или их было мало, то продолжали брожение, делая время от времени пробы. Большею частию брожение оканчивалось в 7 суток. Тогда выпускали жидкость из чана чрез нижнее отверстие, а уголь дважды обливали доверху кипящею водою, которую потом спускали ¹⁾. Затем уголь промывали водою в особых сосудах, пропаривали, сушили и прокачивали в печах. Ильенков убедился опытами, что брожение одного употребленного костяного угля, без патоки, как мокрое, так и сухое, не удаляет из него углекислую известь. Способ Ильенкова возник на русских заводах, когда соляная кислота стоила дорого, железнодорожного сообщения не было, и доставка на заводы тоже обходилась очень дорого. При том Ильенков применял свой способ на заводе, где производилась дефекация без сатурации. Он считал его менее выгодным, чем обработку соляною кислоту, когда за дефекацией следовала сатурация, даже и при вышеуказанных условиях ²⁾. Теперь способ Ильенкова, вследствие большей доступности соляной кислоты, мало употребляется. Его невыгода заключается в медленности работы, в необходимости иметь большое число чанов и в накоплении ядовитого газа (углекислоты).

Кроме органических веществ и углекислой извести в употребленном угле может быть еще одна вредная примесь, которую приходится по временам удалять, это—гипс. Гипс вреден в свеклосахарном производстве тем, что мешает кристаллизации сахара, и накопление его в

¹⁾ В настоящее время молочная кислота имеет некоторые технические применения, а потому спущенная жидкость могла бы служить для добывания молочной кислоты. В одном опыте в 1 к. жидкости, полученной после брожения патоки с костяным углем, бывшем в употреблении, Ильенков (ор. с. 27) нашел 52,4 гр. молочнокислой извести и 10,7 гр. маслянокислой.

²⁾ Ильенков, Исследование о возможности употребить молочную кислоту для извлечения углекислой извести из костяного угля. Спб., 1865.

сиропах может сообщить сахару, в особенност: последним продуктам, горьковатый вкус. При прокаливании угля гипс уничтожает часть угля, обращаясь в сернистый кальций, при чем не только исчезает ценная составная часть обесцвечивающего материала, но попадает еще вредная примесь сернистого кальция, который бывает причиною зеленой или черной окраски сахара. Часть CaS переходит в сок или сироп и потом в прикосновении с медными аппаратами образует сернистую медь, которая и дает окраску. Источниками гипса в костяном угле бывают примеси серной и сернистой кислот в соляной кислоте, гипса в извести, употребляемой для дефекации, сернистой кислоты в углекислоте, служащей для сатурации, и наконец гипса в воде, которою пользуется завод. К извлечению гипса приступают, когда содержание его в костяном угле перейдет за $0,5\%$. Удаляют гипс из костяного угля кипячением с раствором соды, при чем сернокислая известь заменяется эквивалентным количеством углекислой извести. Эту обработку производили после брожения угля. Сернокислая известь, поглощенная углем, разлагается содою труднее, чем свободная, а потому для удаления ее из угля берут соды вдвое больше теоретического. Кипячение производят в деревянных чанах с двойным дном, нагревая паром 6—8 часов.

После извлечения органических веществ и извести действием брожения и кислотого кипятия уголь с водою. Это делается в особых сосудах посредством пара. За кипячением следует промывка угля большим количеством воды. Так как поглощательная способность угля велика, то удалить из него растворимые вещества можно не иначе, как употребляя много воды. Поэтому необходимо заботиться о чистоте ее; ибо иная вода больше загрязнит, чем промоет уголь. Промывку приходится сопровождать некоторым движением частиц угля, так как на них могут быть слизистые вещества, которые при простом протекании воды не унесутся. Но при этом движении нужно избегать большого трения, чтобы не измельчить зерна угля. Промывка производится иногда при помощи ручной работы, состоящей в движении угля продыравленную лопатой против струи воды. Чаще делается это в различных промывных машинах ¹⁾.

После промывки уголь пропаривают, сушат и прокаливают. Пропаривание имеет целью вытеснить остаток раствора из угля. Его производят в закрытых железных сосудах под давлением; после пропаривания горячей уголь тотчас идет в сушилку. Сушка должна быть полная, потому что при прокаливании получается тем лучший результат, чем суше уголь. Но с другой стороны не следует сушить дольше, чем нужно; потому что уголь начинает окисляться уже при 125° (Зейфарт). Для сушки угля пользуются обыкновенно теплою дымом калильной печи. Уголь насыпают невысоким слоем на железные плиты, сперва в частях с более низкою температурою, и по мере освобождения от воды перемещают его в более горячие места.

Прокаливание угля при его оживлении имеет целью разрушить органические вещества, не удаленные брожением и промывкою. Этим разрушением восстанавливается пористость угля. Прокаливание требует большой осторожности. Если оно слабо, то уголь получив способность обесцвечивать, слабо поглощает известь; если оно слишком сильно, то

¹⁾ Описание промывных машин в Stammer, Lehrb. d. Zuck., 557 (1874); Muspratt Ch. 4 Aufl. IV, 1316 (1893).

уголь уплотняется и теряет способность поглощать, как красящие вещества, так и известь. Трудность прокаливания увеличивается еще от малой теплопроводности угля, вследствие чего затрудняется равномерное прокаливание всей массы. Это последнее достигается одним из 2 способов, или нагреванием угля узкими слоями, или передвижением его во время нагревания. Соответственно этому печи для оживления угля разделяются на 2 группы. В одних печах прокаливание производится в вертикально поставленных, узких, трубкообразных ретортах. Самая горячая часть их средняя, в верхней части уголь подогревается, в нижней остывает перед выходом из реторты. Операция в них или ведется с перерывами, т.-е. опоражнивая нижнюю часть трубы только по временам, или непрерывно, когда снизу непрерывно высыпается готовый уголь, а сверху непрерывно присыпается непрокаленный уголь. В других печах уголь помещается в лежащих ретортах; во время прокаливания или сами реторты находятся в непрерывном движении, или внутри их помещаются механизмы, непрерывно двигающие уголь; и здесь производство может быть периодическое или непрерывное. Нужно заметить, что есть еще печи, занимающие среднее положение между двумя группами: это вертикальные, трубчатые реторты, находящиеся во вращении во время нагревания. К числу печей с неподвижными вертикальными, трубчатыми ретортами относится печь Шатена (Schatten). К той же группе принадлежит видоизменение ее, предложенное Валькгофом (Walkhoff), требующее меньшего расхода топлива, чем первоначальная печь Шатена. Цилиндры, в которых прокаливается уголь, в этих печах чугунные ¹⁾. Вейрих (Weinrich) предложил разрушать оставшиеся в угле органические вещества без прокаливания окислением в точно регулируемой струе воздуха при 260—320°. Уголь при этой температуре еще не сгорает, если нагревание непродолжительно. Для разрушения органических веществ здесь достаточно получаса. При этом сернистый кальций окисляется в серноокислую известь, растворимые соли железа превращаются в нерастворимую окись железа, и уголь вполне сохраняет пористость. По показанию Нагеля (Nagel, 1914) в способе Вейриха тратится на 30% меньше топлива, чем в прежних способах прокаливания. После прокаливания и остывания уголь, перед внесением в фильтры, отсеивают от пыли. Оживление одного и того же угля делают 20—25 раз.

Грегер (Gröger, Ch. Repert. 1906, 36) замечает, что при оживлении костяного угля одним кипячением с кислотами и прокаливанием нельзя достигнуть столь же хорошего результата, как соединением их с брожением. По Липману (ib.) вообще оживление костяного угля не всегда выгодно, и издержки на оживление иногда не окупаются. Костяной уголь, сделавшийся негодным после повторенных оживлений, а также отсеиваемая угольная пыль, употребляются как фосфорнокислое употребление.

В оживленном костяном угле определяют содержание углекислой и серноокислой извести; он должен содержать не более 13% CaCO_3 (большую частью ее было 10—6%) и не более 0,5% CaSO_4 ; органические вещества и сернистый кальций должны отсутствовать. Обес-

¹⁾ Описание этих и др. печей для оживления костяного угля в Stammer op. с. 563 (1874) и Erganz. 248 (1881); Muspratt Ch. 4-e Aufl. IV, 1331 (1893). Печь Фише (Fichet) для прокаливания костяного угля: Stammer в Wagner's J. 1886, 650.

цветяющую способность угля непытают на свекловичном соке при помощи вышеупомянутого прибора Штамера. При процеживании свекловичного сока чрез костяной уголь контроль заключается в проверке обесцвечивания сока углем (при чем пользуются прибором Штамера), в определении сахара (поляризацей) в отбросной промывной воде и в угле, идущем на оживление. Для последней цели в средней навеске угля определяют воду, а другую навеску кипятят с водою (100—300 гр. угля и 300 куб. с. м. воды), выпаривают отмеренную порцию с небольшим количеством едкого кали, подкисляют уксусною кислотою и по прибавлении свищового уксуса поляризуют.

Боденбендер (1884) высказался против замены процеживания чрез костяной уголь простым механическим процеживанием и усиленною дефекацией-сатурацией. Он заметил, что без костяного угля получается больше патоки, чем с углем. Тоже нашли Ширмер (1885) и Гербергер (1889). По Ширмеру свекловица в иные годы бывает такого состава, что нельзя обойтись без костяного угля. Это именно, когда свекловица содержит много пектиновых веществ, арабина и белковых веществ; потому что костяной уголь хорошо поглощает их. Дубке (1885) соглашается, что в новом способе дефекации-сатурации и фильтровании без костяного угля получается сахарный песок немного желтее обыкновенного, но он хорошо выбеливался при рафинировании. Таким образом процеживание чрез костяной уголь, повидимому, имеет некоторые преимущества пред новыми способами очищения сока, выше описанными, давая немного больший выход сахара и более белый сырец; но эти преимущества не окупаются ценою костяного угля и неудобствами при его оживлении ¹⁾.

Выше упоминалось, что в разное время предлагались многие вещества для очищения свекловичного сока, вместо извести, углекислоты или костяного угля, или в помощь этим веществам ²⁾. Большая часть этих предложений не имела успеха. Здесь остановимся лишь на немногих из них.

Наибольшее значение приобрела сернистая кислота. Это вещество, частью в свободном виде, частью в солях, предлагалось неоднократно для очищения сахара, начиная с первого десятилетия прошлого века. Пру (Proust) предложил его в 1810 г.; в следующем году то же сделал Драпье (Drapiez). В 1858 г. Зивье в Англии, а Кальверт во Франции патентовали способ добывания сахара из свекловицы с применением сернистой кислоты. Сатурацию сока сернистою кислотою (после действия извести) патентовал во Франции также Шателен (1860) ³⁾. Зейферт в 1870 г. взял патент на обработку сернистою кислотою раствора сахара во время выпаривания в вакуум-аппарате ⁴⁾. Юнеман и, независимо от него, Мейер (1881) заменили действием сернистой кислоты процеживание сока чрез костяной уголь; при чем Мейер еще процеживал чрез крупный песок (Kies), им предложенный.

¹⁾ Bodenbender, Wagner's J. 1884, 792; Dubke, ib. 1885, 691; Schirmer, ib.; Herberger, ib. 1889, 895; Schander Handb. d. Zuckerfabr. 442 (1912).

²⁾ Перечисление этих веществ имеется в цитированных раньше книгах Штамера (472 и Ergänz 226) и Тавилдарова (I, 390); Jahresber. f. Ch. 1886 г., 2123.

³⁾ Sivier, Jahresb. f. Ch. 1858, 658; Chatelain, ib. 1860, 705; Calvert, ib. 1862, 681.

⁴⁾ Seyferth, Wagner's J. 1870, 388; Schulze, ib. 1871, 584. Дельнейшее предложение очищать сок сернистою кислотою: Jünemann, Wagner's J. 1881, 636; Meyer, ib. 637 (Nevole, ib. 638, возражал на статью Мейера).

После того сернистая кислота применялась на многих свеклосахарных заводах, сделано было не мало исследований над очищением сока ею. Применяли ее различно. Одни обрабатывали сернистою кислотою сок после 2-ой или 3-ей сатурации, до выпаривания, иногда делая даже последнюю сатурацию смесью углекислоты и сернистой кислоты; другие предпочитали действовать сернистою кислотою на сок, уже сильно выпаренный, но не до конца. Показание о действии сернистой кислоты противоречивы: в то время, как одни оставались очень довольны им, другие считали сернистую кислоту вредною или по меньшей мере бесполезною. Добывали сернистокислый газ на самом заводе в небольших чугунных печах ¹⁾, или пользовались покупным сернистым ангидридом в бомбах, в жидком состоянии. Дежонг находит 2-ой способ более дорогим. В виду того, что избыток сернистой кислоты может вызвать инверсию сахарозы, Рюмплер предложил употреблять сернистокислый натр ²⁾. Он вносится в сироп (Dicksaft) в вычисленном количестве, эквивалентном найденному содержанию извести, осаждение которой при этом бывает полное. Форманек (1893) производил трех-кратную сатурацию углекислотою; 3-я сатурация велась при кипячении и доводилась до исчезания красного окрашивания с фенолфталеином, после чего жидкость пропускалась чрез фильтрпресс; фильтр обработывали сернистою кислотою, еще раз процеживали и выпаривали. Нейтцель (1892) замечает, что обработку сернистою кислотою должно вести лишь до образования средней соли, что контролируют фенолфталеином и розоловою кислотою. После обработки сернистокислым газом необходимо сильное кипячение, чтобы содействовать осаждению сернистокислой извести и для превращения кислых солей сернистой кислоты в средние, если первые образовались ³⁾. Карлик (1893) высказывается за обработку сернистою кислотою, потому что сахар получается белым. С другой стороны, целый ряд авторов высказался против обработки сока или сиропа сернистою кислотою. Боденбендер (1884) нашел, что при замене костяного угля сернистою кислотою увеличивается количество патоки. Дренкман (1885) сообщил, что сатурация сернистою кислотою хуже очищает сок, чем сатурация углекислотою, и патока получается с большим содержанием органического несахара после действия сернистой кислоты. На одном рафинадном заводе, по сообщению Берхта (1885), получили плохие результаты при переработке сырца, добытого с помощью сернистой кислоты. Этот сырец не содержал сернистой кислоты и в нем было только 0,2% обращенного сахара, но он содержал очень много органического несахара. Сахарный песок содержал 95,8% сахара, 1,08 солей, 1,62 органич. несахара и 1,5 воды; он был очень светел, но при растворения дал темноокрашенную жидкость. Рафинад получился удовлетворительный, но патока содержала много пены и была так плоха, что не могла быть продана. Действие сернистой кислоты на свекловичный сок сопровождается образованием сернокислых солей, как наблюдали Юрбэн (1898) и другие. Важным недостатком обработки сернистою кислотою является риск инверсиро-

¹⁾ О сернистой кислоте и добывании ее см. в I т. Техн. X., с. 180 и 215. О получении SO₂ на свеклосахарных заводах: Тавилдаров, оп. с. I, 391; Dejonghe op. с. 267; Schander op. с. 505.

²⁾ О сернистокислом натре см. II т. Техн. X., с. 328.

³⁾ Neitzel, Wagner's J. 1892, 722; Siebeck, ib. 720; Formanek, ib. 1893, 799; Swododa, Karlik, Vibrans ib. 800.

вать его сахарозу; нужна особенная осторожность в работе и тщательный контроль ее, чтобы не пропустить в жидкость избыток кислоты. Юрбэн (1898) отрицал, чтобы сернистая кислота ниже 90° производила инверсию сахарозы, находящейся в свековичном соке. Но Баттю (1898) наблюдал, что инверсия в соке происходила даже при 63°; в растворе, имевшем 26,9° Б. и избыток сернистой кислоты, разложилось 1,5% сахарозы. Ковальский (1902), высказываясь вообще за обработку сернистой кислотой, признает, что костяной уголь сильнее обесцвечивает сок, чем сернистая кислота. Польза действия сернистой кислоты, по Ковальскому, заключается в уменьшении вязкости жидкости и в разложении вредного органического несахара. Последнее однако противоречит вышеприведенным показаниям Боденбенера, Дренкмана и Берхта. Возможно, что Ковальский действовал сернистой кислотой в других условиях, как эти техники. Наконец Венделер (1904) высказал, что обработка сока сернистой кислотой не представляет никакой выгоды для очищения его. С этим согласно, что очищение сока сернистой кислотой (sulfitation, Schwefelei) не сделалось всеобщим способом, а применяется лишь на некоторых заводах ¹⁾.

Энглерт и Бекер ²⁾ в 1886 г. патентовали очищение свековичного сока посредством гидросернистой кислоты ($H_2S_2O_4$) и ее солей. Сок после дефекации и сатурации, произведенных как обыкновенно, смешивается с гидросернистой кислотой или ее солью, напр. кальциевой, в количестве 2—3 ч. соли на 1000 ч. сока, и жидкость кипятится. Тогда осаждается известь, вероятно в виде сернистоокислой извести, и в то же время жидкость обесцвечивается. Дальнейшая обработка костяным углем здесь не нужна. Гидросернистоокислый цинк получается действием цинковой пыли на водный раствор сернистой кислоты при охлаждении. Из полученного раствора можно получить кальцевую или натровую, осаждавая точно окись цинка известковым молоком или едким натром. Гидросернистоокислая известь была в продаже под названием *редо* (Redo). После ее заменили натровою солью, так как известковая соль очень гигроскопична. Гидросернистоокислый натр или гидросульфит натрия, $Na_2S_2O_4$, называется *бланкитом* (Blankit); он вероятно содержит примесь сернистоокислой соли. Бланкит прибавляют к сиропу в разные моменты выпаривания. Герцфельд (1906) сообщил, что гидросульфит натрия хорошо обесцвечивает патоку на холоду, при чем появляется кислая реакция. Но он не обесцвечивает карамель (Моленда) ³⁾. Перекись водорода тоже не обесцвечивает ее (Гарц) ⁴⁾.

¹⁾ Drenckmann, Wagner's J. 1882, 730, и 1885, 693; Bodenbender, ib. 1884, 792; Bercht, ib. 1885, 694; Urbain, ib. 1898, 787; Battut, ib. 790; Ковальский, ib. 1902, II, 317; Wendeler, Ch. Zeit. 1904, 80. Кроме того писали об очищении сока сернистой кислотой Reinecke, Crahe, Jarkowsky, Wagner's J. 1882, 729—731; Battut, ib. 1890, 843—867; Rümpler, Nichtzuckerstoffe d. Rüben, 464 (1898).

²⁾ Englert, Becker, Jahresb. f. Ch. 1886 r., 2123.

³⁾ О действии гидросульфита натрия на свековичный сок: Herzfeld, Wagner's J. 1906, II, 252; Schnell, Molenda, ib. 253; Nawakowski u. Muszynski, ib. 1908, II 212.

⁴⁾ Heitzsch, Preissler, Wagner's J. 1906, II, 255 (инфузорная земля, повидимому, бесполезна для очищения свековичного сока); Strohmeyer, ib. (внесение формальдегида в диффузоры бесполезно для очищения сока); Gabrztz, ib. 253; Steffens, ib. 1908, II, 209 (для очищения продувает воздух или озон чрез сок с 0,6—10% CaO от веса свеклы, при 70°); Kugler, ib. 213 (об очищении электролизом).

Выпаривание свекловичного сока. Очищенный сок, идущий на выпаривание (Dünnsaft), показывает в среднем около 12° Брикса. Его выпаривают до кристаллизации в 2 приема, сперва до *сиропа* (Dicksaft), имеющего 60° Брикса (прежде 48—50°), затем до *утфиля*, представляющего смесь сиропа с кристаллами сахара и содержащего 85—92% всего сахара, как выделенного, так и растворенного. Первая операция наз. *выпариванием* (Verdampfung) и совершается в *выпарных аппаратах*, а вторая наз. *увариванием* (Verkochen) и происходит в *вакуум-аппаратах*.

Во время этих операций приходится испарить огромное количество воды. Шандер (1912) принимает, что на 100 к. бураков получается 110—115 к. диффузионного сока; к нему прибавляются вода в известковом молоке при дефекации и промывная, всего 10—15 к.; в результате же идет на выпаривание около 125 к. очищенного сока в 12° Брикса. Для получения сиропа в 60° Бр. нужно выпарить 100 к. воды из 125 к. этого сока; потому что содержание сухого вещества в них: $x:125=12:100$, $x=15$ к., а 15 к. в 25 к. раствора составляют 60%. Полученный сироп нужно еще дальше выпарить до утфиля. Если утфилль будет содержать 7% воды, то получение его потребует удаления из сиропа 25—16,1=8,9 к. воды; потому при 7% воды вес утфиля (y) определяется по пропорции $y:15=100:93$, откуда $y=16,1$ к. Следовательно до кристаллизации сахара всего нужно испарить около 109 к. воды, а если прибавить к этому испарение для выделения 2-го продукта, то на 100 к. свекловицы должно быть испарено около 110 к. воды. Таким образом, если завод перерабатывает 10000 п. свеклы в сутки, то должен за это время выпарить 11000 п. воды, или около 180 тонн ее. Но теперь действуют преимущественно более крупные заводы, и Рейснер называет завод средним по величине, если он перерабатывает в сутки 2000 берковцев свеклы. Это дает представление о количестве воды, которое нужно ежедневно испарять на свеклосахарном заводе. Так как это достигается затратою большого количества топлива, то техники много занимались усовершенствованием испарения на свеклосахарных заводах. Они достигли значительного успеха в сбережении топлива, но это сделано было на счет большого усложнения выпарительных приборов. В каждом частном случае приходится обсуждать, что выгоднее: строить ли сложные приборы, которые предлагаются, или жертвовать некоторым количеством топлива, работая в более простых; ибо, чем сложнее прибор, тем он дороже и тем более подвержен неисправностям.

Первоначально свекловичный сок выпаривали в простых, открытых котлах на голом огне. Это сопровождалось пригоранием части сахара и значительною потерей тепла. Первым усовершенствованием была замена нагревания на голом огне паровым нагреванием, введенным в технику вообще в 1780 г. Уатом, изобретателем паровой машины. Для нагревания сока в котел погружались закрытые паровые трубы. Таковы были выпарительные чрены Галета (Hallette), Пекера (Pecqueur). Последующие усовершенствования состояли в выпаривании под уменьшенным давлением и в употреблении пара, выделяющегося при выпаривании одной порции раствора, для нагревания другой порции его в закрытых, многокорпусных приборах. Выпаривание под уменьшенным давлением полезно тем, что жидкости кипят при тем низшей температуре, чем меньше давление атмосферы на жидкость. Вследствие этого 1) уменьшаются шансы для разложения сахарозы во время

выпаривания и 2) ускоряется передача тепла от нагревающего пара к нагреваемой жидкости. Тепло может переходить лишь от тела, имеющего высшую температуру, к телу с низшею, и чем больше разница температур, тем быстрее передача тепла. Если жидкость кипит сравнительно высоко, то для нагревания ее до кипения приходится употреблять водяной пар высокой температуры, напр. взятый прямо из паровика и имеющий выше 100° . Если же понижением атмосферного давления над жидкостью понизить точку кипения последней, то явится возможность нагревать ее и паром более низкой температуры, имеющем 100° и ниже. При таких условиях можно нагревать мятым паром из паровой машины, остатками пара из каких-либо нагревательных приборов или паром, выделяющимся из выпариваемого свекольного сока. Вода, кипящая при 100° под давл. 760 мм. ртутн., кипит при 70° , если давл. 230 мм., при 60° под давл. 139 мм., при 40° под давл. 50 мм. и при 10° под давл. 10 мм. Через понижение точки кипения нагреваемой жидкости увеличивается разность температур кипящей жидкости и пара, ее нагревающего. Напр., пар 110° , нагревая до кипения воду, стоящую под давл. 760 мм., только на 10° превосходит эту кипящую воду по температуре; тогда как под давл. 230 мм. разница температур составит 40° . Так как передача тепла ускоряется с возрастанием разности температур, то во 2-м случае нагревающий пар лучше будет использован, меньше уйдет его понапрасну из нагревательного прибора; сверх того работа испарения будет оканчиваться скорее, что представляет выгоду в разных отношениях. На свеклосахарном заводе выпаривается раствор не чистого сахара, а потому условия для разложения от перегревания еще более благоприятны. Паули (Pauly) нашел, что после дефекации и сатурации можно нагревать свекольный сок безопасно при $120-125^{\circ}$, не вызывая порчи цвета, если нагревание не очень долго. Дегенер (1894) сообщил, что уже после 1 часа нагревания при 130° сиропа, сгущенного и очищенного, содержащего только 10% воды, появляется способность восстанавливать Фелингову жидкость. Липман (1911) указывает, что температура 120° при выпаривании свекольного сока уже сомнительна, а более высокие температуры совершенно недопустимы, как вызывающие разложение. Зуев (1914) сообщил, что на основании сделанных опытов, нагревание свекольного сока возможно без разложения сахара и без появления окраски только не выше 115° и не долее 10 минут. Приблизительно такая температура бывает в 1-м корпусе выпарных аппаратов свеклосахарных заводов¹⁾. Выпаривание под уменьшенным давлением значительно усложнило прибор и работу, потому что нельзя было нагревать иначе, как в закрытых котлах, при непрерывном действии воздушного насоса.

Выпаривание под уменьшенным давлением было применено впервые изобретателем гремучей ртути Говардом (Howard) в 1811 или 1812 г.²⁾ На рис 866 представлен прибор Говарда. В котле С с двойным дном помещался выпариваемый раствор сахара. Пар для нагревания входил

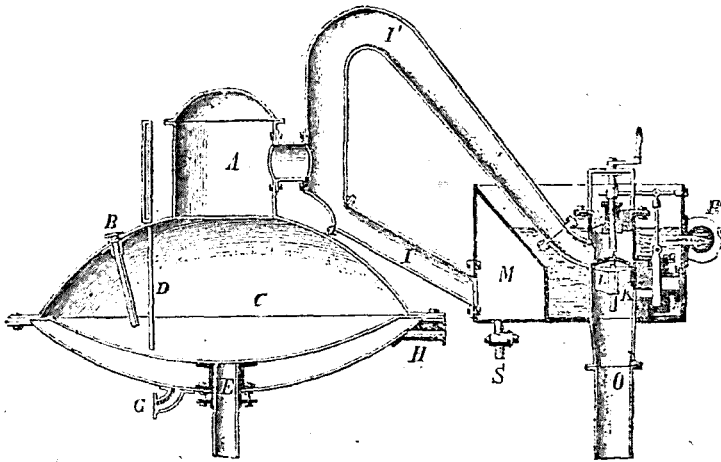
¹⁾ Lippmann, Wagner's J. 1892, 728; Degener, ib. 1894. 821; Lippmann, Ch. Centralbl. 1911, II, 1279; Зуев, Вестник Сахарной Промышл. 1914 г.

²⁾ По словарию Юрца это было сделано в Америке в 1812 г., а по Дежонгу (ор. с. 208) в 1811 г. в Англии. Шандер (ор. с. 530) сообщил, что патент на выпаривание под уменьшенным давлением сахарных растворов был выдан Говарду в Лондоне в 1813 г. и тогда же это было применено в английских сахарорафинадных заводах.

в междудонное пространство при *H*, конденсационная вода из него стекала при *G*. Пары, выделившиеся из сахарного раствора, проходили через колпак *A* в трубу *I*, по ней достигали конденсатора (холодильника), где встречали холодную воду, притекавшую при *K*; вода, пар и воздух шли по трубе *O*, откуда вытягивались насосом. Сгущенный раствор сахара выпускался из котла по трубе *E*.

После Говарда в 1830 г. Рильё (Rilieux) применил пар, выделяющийся при кипении свекловичного сока, для нагревания и испарения другой порции сока, стоящей под меньшим давлением. Приборы, основанные на тех же принципах, но более совершенные, были потом построены разными лицами. Прибор Рильё представлял сочетание 3 корпусов, каждый из которых был горизонтальным цилиндрическим котлом; в нижней части котла помещались ряды горизонтальных нагревательных трубок; по трубкам пускался горячий пар, а испаряемый раствор наливался в котлы и нагревался этими трубками. Этого

Рис. 866.



рода выпарительные аппараты называются аппаратами с *лежащими корпусами*. Робер (Robert), француз по рождению, но служивший на австрийском свеклосахарном заводе, изобрел в 50-ых годах прошлого столетия 3-корпусный *выпарный аппарат со стоячими корпусами* ¹⁾. В них в вертикальных трубках находится выпариваемый сок, а пар, нагревающий его, обхватывает эти трубки, помещенные в закрытой нагревательной коробке. В настоящее время употребляются выпарные аппараты обеих систем, вертикальные и горизонтальные, во многих видоизменениях. Во Франции более употребительны вертикальные аппараты, а в Австрии горизонтальные.

Трехкорпусный аппарат Рильё, изобретенный в 1830 г., первоначально не встретил сочувствия во Франции, и Рильё применил его впервые в 1845 г. в штате Луизиана для выпаривания сока сахарного тростника; только в 50-ых годах прошлого столетия он появился

¹⁾ Флоран Робер, изобретатель стоячего многокорпусного выпарного аппарата, был отцом Жуля Робера, изобретшего диффузионный способ добывания свекловичного сока.

в Европе на свеклосахарных заводах. На рис. 867 и 868 представлен один из корпусов выпарного аппарата Рильё в продольном и поперечном разрезах. Если *A* первый корпус, то для нагревания его употребляется либо мятый пар из паровой машины, либо свежий пар из парового котла. Он входит в выпарительный корпус по трубе *I* и затем направляется по горизонтальным трубкам к противоположному концу выпарительного корпуса. Конденсационная вода, образующаяся через сжижение этого пара, стекает по трубе *t*. Пары, образующиеся из сахарного раствора, поднимаются в колпак, стоящий на котле, откуда спускаются по трубе *h*, потом по трубе *i* в чугунный приемник *k*, из него направляются по трубе *l* в нагревательные трубки следующего корпуса, а из 3-го корпуса в конденсатор; частью эти пары употреблялись на другие надобности. Нагревательные трубки имели диаметр 52 мм.

Трехкорпусные выпарные аппараты выгоднее по расходу топлива двухкорпусных и чаще употребляются. Они называются также *аттарами тройного действия*, по франц. *triple-effet*. Употребляются

Рис. 867.

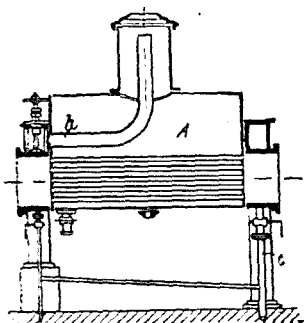
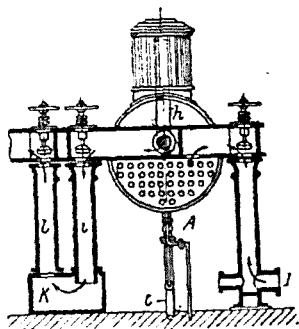


Рис. 868.



тоже выпарные аппараты четверного и пятерного действия, содержащие 4 и 5 корпусов или котлов. В трехкорпусных аппаратах наивысшие температура и упругость пара в 1-м корпусе, а самые низшие в последнем, ближайшем к насосу. Сгущаемый сок, имеющий 8° Бринса, поступает сперва в I корпус; из него, сгустившись, напр., до 11° Бр., переходит во II корп., где сгущается далее и при улетучивании равного количества воды доходит до 18° Бр.; затем идет в III корп., где сгущается до 50° Бр. и оттуда переводится через монжюс для дальнейшей обработки. Последний корпус находится в сообщении с холодильником, из которого сверх того непрерывно вытягивается воздух; поэтому сок, находящийся в последнем корпусе, кипит при значительно низшей температуре, чем 100°, напр. при 60°. Тогда пар, идущий из 2-го корпуса и служащий для нагревания 3-го корпуса, будет иметь по обращению в жидкость тоже температуру ниже 100°. Так как в 2 сообщающихся сосудах с разною температурою и с одной и той же жидкостью упругость пара ее устанавливается та, которая соответствует низшей температуре; то сок в 2-м корпусе будет иметь упругость пара меньше 760 мм. и будет кипеть, напр., при 77°. То же самое будет иметь место и в 1-м корпусе, где кипение произойдет, напр., при 95°. Температура здесь выше, чем во 2-м кор-

пуге, потому что и пар, служивший для нагревания 2-го корпуса, дает по сжижению воду с более высокой температурой, чем вода по сжижению пара в 3-м корпусе ¹⁾.

Большую частью посторонний пар (из паровой машины или паровика) употребляется для нагревания только 1-го корпуса. Для других корпусов он берется лишь в особенных случаях работы. Мятый пар из машины на свеклосахарных заводах поступает в 1-ый корпус с температурой 110—115° (Тавилдаров). Шандер (ор. с. 661) вычисляет следующие величины нагревательных поверхностей и расхода пара для нагревания выпарных аппаратов с разным числом корпусов.

	1 кв. м. нагреват. поверхности выпарного аппарата испаряет воды в 1 ч.:	1 к. пара из парового котла испаряет в выпарном аппарате количества воды:
В 1—корпусном . . .	124 к.	0,96 к.
„ 2-х „ . . .	62,5 „	1,90 „
„ 3-х „ . . .	41,7 „	2,85 „
„ 4-х „ . . .	30,8 „	3,79 „
„ 5-ти „ . . .	24,6 „	4,72 „

Из этой таблички видно, что, чем больше корпусов в выпарном аппарате, тем больше должна быть нагревательная поверхность, так как 1 кв. м. ее испаряет из сахарного раствора все меньше и меньше воды в час. Но зато расход пара из паровика и следовательно расход топлива уменьшается с увеличением числа корпусов. Если завод перерабатывает 100000 к. свекловицы в сутки, сок поступает в выпарный аппарат с температурой 75° и для получения сиропа в 50° Бр. нужно испарить 111 150 к. воды, то, на основании вышеприведенных чисел, по тому же автору, требуется при 22-часовой работе:

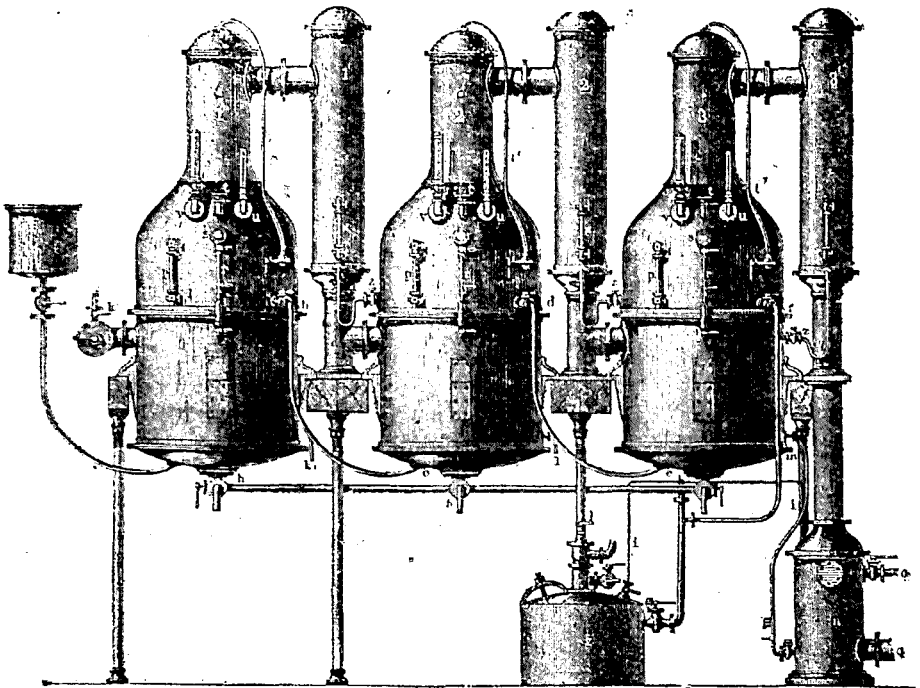
	Нагревательная поверхность.	Расход пара в 22 часа.
В 1—корпусном апл. . . .	40,8 кв. м.	115781 к.
„ 2-х „ „ . . .	80,8 „ „	58500 „
„ 3-х „ „ . . .	121,1 „ „	39000 „
„ 4-х „ „ . . .	164,0 „ „	29327 „
„ 5-ти „ „ . . .	205,4 „ „	23548 „

Если принять, что 1 к. каменного угля дает в паровике 6 к. пара, то из чисел последнего столбца можно рассчитать, сколько потребуется каменного угля для испарения воды из сока на 10000 к. свеклы при разном числе корпусов в выпарном аппарате. Сделав этот расчет, Шандер нашел, что при переходе от 1-корпусного аппарата к 2-х-корпусному сберегается 9,547% угля (на 100 к. свеклы), при переходе от 2-х-корпусного к 3-х-корпусному сбережение 3,25%, от 3-х-корпусного к 4-х-корп. сбереж. 1,612% и при переходе от 4-х-корп. к 5-корп. 0,963%. Таким образом сбережение угля при усложнении выпарного аппарата делается все меньше и меньше по мере его усложнения. Это полагает предел слишком большому числу корпусов в выпарных аппаратах.

¹⁾ Кестнер (Kestner) предложил выпарный аппарат колонной формы, в котором испарение идет очень быстро, потому что сок движется в аппарате тонким слоем вверх по узким трубкам. Об этом способе см. Зуев, Вестник Сахарной Промышл. 1914 г. и Schander, ор. с. 571. Рисунок прибора Кестнера приведен в гл. 29-ой при описании добывания клея.

При расчете расхода пара для нагревания сока и величины нагревательной поверхности должно принимать во внимание не только температуры нагреваемой жидкости и нагревающего пара, их теплоемкости и теплоты испарения, но также коэффициент теплопроводности стенки, их разделяющей, и толщины ее. У разных металлов теплопроводность различна; так у меди она 0,736, у латуни 0,236, у железа 0,119 (если теплопр. серебра=1). На практике дело усложняется тем, что на нагревательную поверхность выделяются из жидкости осадки, обладающие очень малую теплопроводностью, значительно меньшую, чем у железа. Кроме указанных обстоятельств, влияющих на величину нагревательной поверхности, нужной для получе-

Рис. 869.

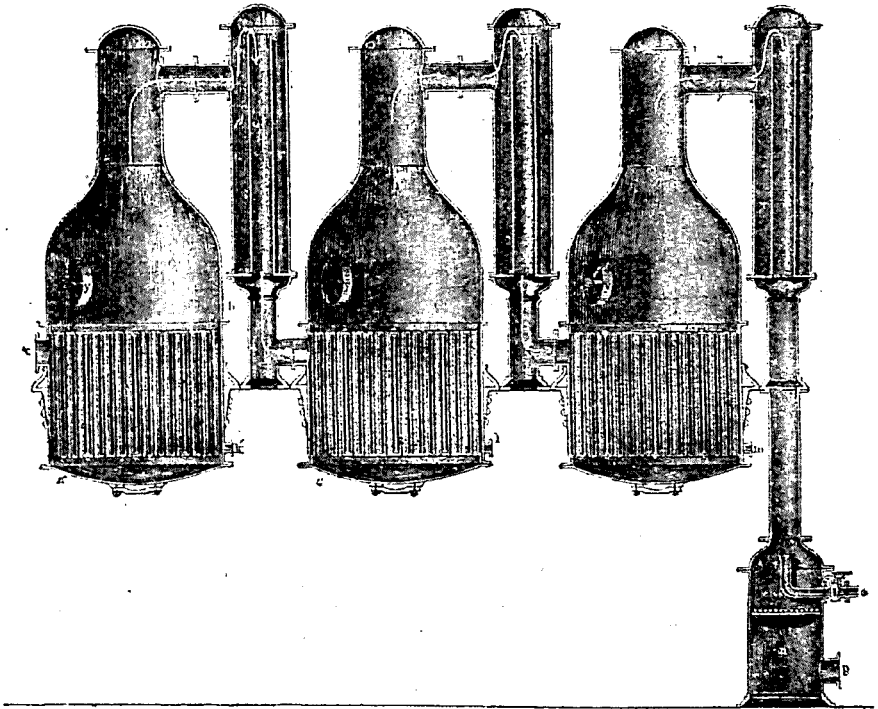


ния известного действия, следует принимать в соображение быстроту движения пара по поверхности нагревания. Иелинек на основании своих опытов принимает, что в выпарном аппарате его системы при разности температур 1° проходит чрез 1 кв. м. нагревательной поверхности 22 единицы тепла (калории) в минуту. Дежонг (ор. с. 242, 245) приводит следующие практические коэффициенты для передачи тепла. При разности температур в 1° , в час чрез кв. м. проходит 5000 калорий, если жидкость кипит и нагревание производится паровым змеевиком; при нагревании посредством двойного дна коэфф. передачи, 2500—1700 кал. Клаасен нашел в 4 кропусах выпарного аппарата коэфф. передачи, начиная с 1-го: 2400, 1800, 1200, 600 кал. при кипении сока. Если же кипения нет, то коэфф. значительно понижается: 600—300 кал. в опытах Клаасена, 1000 кал. при нагре-

вании змеевиком. Коэффициент особенно низок, если жидкость трудно-подвижна ¹⁾).

На рис. 869 и 870 представлен в боковом виде и продольном разрезе 3-корпусный выпарный аппарат (стоячий) Робера. Это конструкция старая, но она дает понятие о стоячих выпарных аппаратах. Каждый корпус состоит из средней, цилиндрической, части, колпака и днища. Средняя, цилиндрическая, часть сделана из чугуна или железных листов и имеет около $1\frac{1}{2}$ м. высоты. На обоих концах ее флянцы, которыми она соединена с другими частями корпуса. В средней, цилиндрической, части находится нагревательное пространство; оно закрыто сверху и внизу продырявленными дисками из фосфори-

Рис. 870.



стой бронзы, соединенными со стенками корпуса угловым железом и связанными друг с другом длинными болтами. Эти диски имеют равное число отверстий, расположенных друг против друга и в которые вставлены трубки из луженой латуни, или красной меди, или железа. Этими трубками, которых несколько сот, сообщаются верхняя и нижняя части корпуса. Днище представляет сегмент шара, отлитый из

¹⁾ Вычисление расхода тепла и величины нагревательной поверхности в выпарных аппаратах см. в цитир. выше соч. Тавилдарова (I, 401—404), Дежонга (241—254), Шандера (657—671, здесь помещены также вычисления Клаасена). Hausbrand, Verdampfen, Kondensieren u. Kühlen, 5-te Aufl., Berl. 1912 (есть русский перевод 1904 г.); эта книга содержит формулы и таблицы, относящиеся к испарению вообще. Greiner, Wagner's J. 1890, 201; Greiner, Verdampfen und Verkothen unter besonderer Berücksichtigung d. Zuckerfabrikation, Leipz. 1912.

чугуна; в самом низу днища находится лаз. Верхняя часть корпуса представляет цилиндр, суживающийся кверху конически; на нем стоит более узкий цилиндр с широкою боковою трубкою, отводящей пары, выделяющиеся из свекловичного сока, и направляющей их или в нагревательное пространство следующего корпуса или в конденсатор. Сок наполняет нижнюю часть корпуса и вертикальные трубки, соединяющие ее с верхнею частью, и стоит невысоким слоем на верхнем диске, закрывающем нагревательное пространство. Средняя часть корпуса имеет при k патрубков с флянцами, к которым примыкает труба с клапаном, приводящая пар для нагревания; в 1-ый корпус вводится пар из паровика или из паровой машины, а в следующие пар, выделившийся из сока в предшествующем корпусе. Эти пары двигаются в нагревательном пространстве между вертикальными трубками; конденсационная вода, образовавшаяся из этого пара, вместе с избытком его, уходит на противоположной стороне внизу чрез патрубки k' , l и m , к которым примыкают трубы, не показанные на рисунках. Выпарные корпуса для уменьшения потери тепла одевают снаружи деревянными досками. К боковой поверхности средней части корпуса прикреплены лапы, которыми корпус покоится на балках.

Пары, поднимающиеся из сока при его кипении, не идут непосредственно в нагревательное пространство следующего корпуса, но проходят сперва чрез сокоуловитель ($1'$, $2'$ на рис. 869). Это необходимо в виду бурного кипения сока, вследствие чего пары увлекают капельки раствора сахара. По той же причине не наливают в корпуса сок очень высоко, оставляя значительное пространство между поверхностью жидкости и шлемом, отводящим пар. Сокоуловителям дают разное устройство, о чем будет еще речь дальше; в описываемом же приборе он состоял из 2 вертикальных, концентрических цилиндров, наружного β и внутреннего α ; наружный внизу заперт, а внутренний дает проход пару в следующий корпус. На разрезе видно, что пар должен идти по извилистому пути, меняя скорость течения, вследствие чего капельки жидкости выпадают и собираются в цилиндр β , откуда жидкость спускается в следующий корпус по трубкам z . Из конденсатора же такая жидкость стекает обратно в 3-ий корпус.

При каждом корпусе находятся: указатель уровня жидкости p , кран r для взятия пробы жидкости, стекло s для наблюдения внутренности котла, воронка с краном t для впускания в котел жира или парафина при слишком бурном кипении, трубка t' для впуска воздуха (впрочем для той же цели может служить воронка t); термометр u , манометр (укороченный барометр) v , кран h для выпускания всей жидкости из корпуса. При сокоуловителях имеются указатели уровня x , по которым узнают количество собравшейся в них жидкости. По достаточном сгущении раствора сахара, что узнают определением удельного веса во взятой пробе, перепускают сок из 3-го корпуса чрез кран f в сокоподъемник (монжюс) g , из 2-го корпуса в 3-ий по трубе $d e$, из 1-го во 2-ой по трубе $b c$, а в 1-й корпус наливают свежий сок по трубе a , при чем движение начинают с 1-го корпуса, заставляя напором из вышележащего сосуда жидкость перемещаться по всем корпусам по вышеуказанным трубам. При выпарных аппаратах бываюи краны (не показанные на рис. 869 и 870) для впуска воды в корпуса для промывки их и для испытания плотности нагревательного пространства.

Для того, чтобы можно было наблюдать кипение жидкости, против отверстия со стеклом помещают в стенке корпуса другое стекло и пред ним лампу с рефлектором, освещающим внутренность котла. Пробный кран (*r*), о котором упоминалось выше, устроен как водомерное стекло. Запирая одни краны и отпирая другие, наполняют цилиндрическую часть прибора *r* соком. Затем прерывают сообщение цилиндрической части кранами с котлом и, открывая другие краны, выпускают в подставленный сосуд пробу жидкости.

Пары, выделяющиеся из сока в 3-м корпусе, идут в конденсатор, где охлаждаются водою. В приборе, изображенном на рис. 869 и 870, верх конденсатора (*3'*) представлял сокоуловитель, устроенный как два предшествующие сокоуловителя (*1'* и *2'*), и сок, собравшийся в нем, спускался обратно в 3-й корпус. Но внутренняя труба этого сокоуловителя продолжалась вниз в сосуд *n*, в который вбрасывалась вверх по трубе *o* холодная вода, а по трубе *q* (на друг. рис. *p*) непрерывно выкачивались насосом вода и воздух. Воздух попадает в конденсатор частью из сока и вбрызгиваемой воды, в которых он находился в растворе, частью проникает внутрь через незаметные скважины, которых избежать трудно в большом, сложном приборе. Насос, вытягивающий одновременно воду и воздух, называется *мокрым насосом*. Делают тоже конденсаторы, из которых насос вытягивает только воздух; это конденсаторы с *сухим насосом*. Последнее достигается таким образом, что дают большую высоту, в 11—12 м., трубе, по которой спускается вода в конденсаторе, помещая нижний конец в сосуде с водою, где поддерживается постоянный уровень посредством непрерывного стекания воды через край. Вследствие вбрызгивания холодной воды в конденсатор пары, входящие в него из кипящего сока, обращаются в жидкое состояние. Если бы совершенно не было воздуха в конденсаторе, то получалось бы давление, равное упругости насыщенного пара воды при температуре конденсатора, напр., при 15° оно было бы 12,7 мм. ртути. Проникающий в конденсатор воздух немного увеличивает давление, но незначительно. Таким образом по трубе, опущенной нижним концом в воду, последняя поднялась бы на большую высоту от давления внешнего воздуха. При полной пустоте вода, имеющая 4°, поднялась бы на 10,336 м. В действительности высота поднятия другая; она будет меньше, потому что в конденсаторе не пустота, а имеется некоторая упругость пара; с другой стороны, высота столба увеличится от того, что вода, употребляемая для охлаждения, обыкновенно теплее, чем 4°, сверх того она будет нагреваться от сжижения в ней горячих паров. Конденсаторы с сухими насосами выгоднее конденсаторов с мокрыми, потому что требуют от насоса меньше работы; но по расположению завода не всегда удобно иметь трубу с падающею водою в 11 м. высоты.

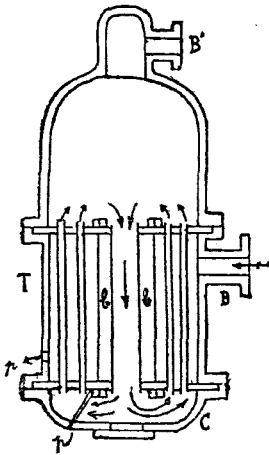
Предлагались и строились выпарные аппараты во многих видоизменениях ¹⁾. Особенностью расположения выпарных корпусов отличается аппарат Мариоля-Пенгэ (Mariolle-Pinguet ²⁾), в котором 3 вер-

¹⁾ Различные выпарные аппараты описаны в цитированных выше сочинениях Штамера (623—629, 637—652), Тавилдарова (I, 405—416, 420—423), Дежонга (212—220, 254—260, 234), Шандера (532—578). Schäffer u. Budenberg, Wagner's J. 1883, 719; Wellner u. Jellinek, ib. 1887, 909; Claassen, ib. 1892, 744.

²⁾ Бунге, Свеклосахарная промышленность на Парижской всемирной выставке 1889 г., Киев, 1890 (с. 27). Подобный прибор был предложен раньше, в 1881 г., Гербстом.

тикальные корпуса, в 3 м. высоты каждый, поставлены не рядом, как обыкновенно, а один на другой, образуя башню более 10 м. высоты. Аппарат Вельнера и Иелинека лежащий, 3-корпусный, корпусам дана форма сундуков с полуцилиндрической крышкой. Нагревающий пар проходит по большому числу горизонтальных трубок, собранных в 6 групп; пар переходит из одной группы в другую, всего по 3 раза по всей нагревательной коробке. Вертикальные выпарные аппараты более распространены, чем горизонтальные; первые дешевле, в них легче удаляется конденсационная вода из нагревающего пара, и легче совершается циркуляция выпариваемого сока, чем в лежащих аппаратах. Есть несколько систем выпарных аппаратов, в которых выпариваемый сок заставляют течь тонкими слоями по горячим поверхностям (Rieserverdampfer). Такие выпарные аппараты предложены Гаунтом и Лилле (Gaunt, Lillie), Пасбургом (Passburg), Швагером (Schwager), Ярияном (Yaryan), Грейнером (Greiner), Шредером (Schröder), Клаасеном (Claassen), Кестнером (Kestner) ¹⁾. Для того, чтобы ускорить испарение воды из сока в стоячих выпарных аппаратах, иногда по оси нагревательного пространства помещают одну широкую трубу, как показано на схематическом рис. 871. Жидкость, стоящая в этой трубе, слабее нагревается, чем стоящая в узких трубках, и потому имеет больший удельный вес, вследствие чего происходит циркуляция жидкости, как показано стрелками. Этим приспособлением значительно ускоряется циркуляция жидкости в котле, что, в свою очередь, ведет к более быстрому испарению. Здесь *p* сток для конденсационной воды; иногда этот сток устраивают, как показано при *p'*, чтобы не давать воде застаиваться в нижней части

Рис. 871.



нагревательного пространства. У некоторых стоячих корпусов вся система трубок нагревательного пространства может выниматься вместе из корпуса для чистки и поправок ²⁾.

Сокоуловители или ловушки, очищающие пар, исходящий из корпуса выпарного аппарата, от капелек механически унесенного сока, устраиваются различно. Выше (рис. 869 и 870) было изображено одно из наиболее простых устройств. Для сбережения места иногда помещают сокоуловители не между корпусами, а над ними. К числу таких принадлежат ловушки Ходака (Hodek). Они бывают горизонтальные и вертикальные. На рис. 872 представлена лежащая ловушка Ходака в продольном разрезе. Это полый железный цилиндр с 3 решетчатыми перегородками. Пар из выпарного корпуса входит при *L*, а уходит при *N*. Поперечное сечение цилиндра *M* в 20 раз больше поперечного сечения трубы *L*. Соответственно этому уменьшается скорость течения пара, что, как известно, содействует оседанию суспендированных частиц. Уменьшение скорости струи происходит в том же цилиндре еще 3 раза, потому что сумма площадей отверстий одной перегородки равняется поперечному сечению трубы *L*,

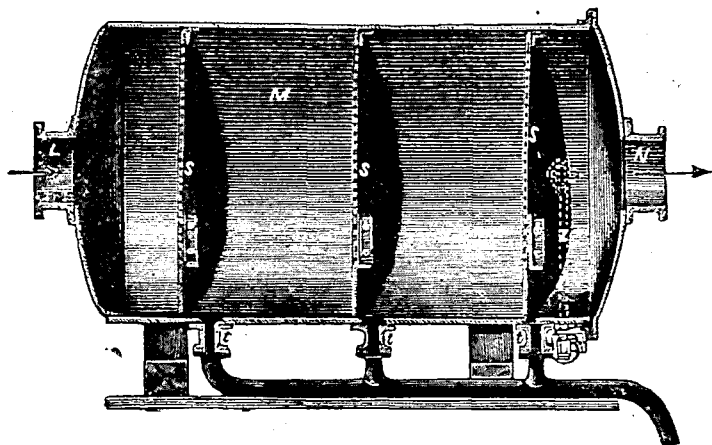
¹⁾ Schander, Handb. d. Zuckerfabr. 560 (1912). См. выше с. 273, примечание.

²⁾ См. Dejonghe, op. с. 219.

вследствие чего во время прохождения пара сквозь перегородки движение его ускоряется, а при выходе опять замедляется. Кроме того и удар струи пара о перегородки должен содействовать выпаданию из него капелек сока. Собранный внизу сок вытекает по трубкам *t*.

Конденсаторы, как выше упоминалось, бывают 2 родов: с мокрым насосом или „мокрые“ и с сухим насосом или „сухие“. В сущности те и другие мокрые, потому что во все конденсаторы вбрызгивается холодная вода. Те и другие бывают различного устройства, различаясь приспособлениями для взаимодействия между паром и охлаждающею его водою. Для сжижения пара, выделяющегося из сока, требуется много воды. По таблице Гаусбранда, для обращения в жидкость 1 к. водяного пара, имеющего температуру 35° , требуется 29,5 к. воды с температурой 15° , при чем вода, уходящая из конденсатора, будет иметь 35° . На практике большею частию вода уходит с температурой

Рис. 872.



от 30 до 50° (Шандер). Число 29,5 к. представляет минимум нужного количества воды; в действительности расходуете обыкновенно больше вследствие несовершенства смешения воды с паром. Из 110 к. воды (на 100 к. свекловицы), которые надо удалить из сока, поступающего в выпарный аппарат, большая часть (90 к. по Шандеру) по испарении получится в виде конденсационной воды в нагревательных пространствах 2-го и следующих корпусов, а также как конденсационная вода в различных подогревателях. В конденсаторах выпарного аппарата и вакуум-аппарата придется обратить в жидкое состояние около 20 к. пара на 100 к. свекловицы. Следовательно, на основании вышеприведенных чисел Гаусбранда, на каждые 100 к. свекловицы, переработанной заводом, нужно поднимать в верхнюю часть конденсаторов обоих аппаратов 590 к. воды 15° , чтобы получить в конденсаторах воду 35° . Это показывает, что расход воды для сжижения паров вообще большой; вследствие чего принимаются разные меры для уменьшения этого расхода, вводятся усовершенствования в устройстве конденсаторов. С тою же целью пар из последнего корпуса выпарной батареи направляют частью в подогреватель для сока перед

его дефекацией, при чем подогреватель помещают между последним корпусом и конденсатором. Тогда работа для конденсатора уменьшится, ибо часть пара будет обращена в жидкое состояние раньше входа в конденсатор. Но понятно, что это достигается новым усложнением выпарного аппарата и его работы. Что касается более правильной передачи тепла от пара к охлаждающей воде для уменьшения расхода последней, то это достигается 2 способами: применением противотока и возможно более тесным перемешиванием воды и пара. Противоток достигается, когда пар входит в конденсатор внизу, а холод-

Рис. 873.

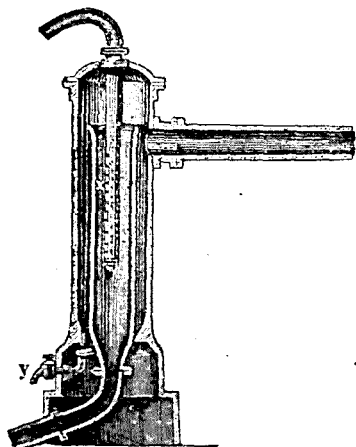
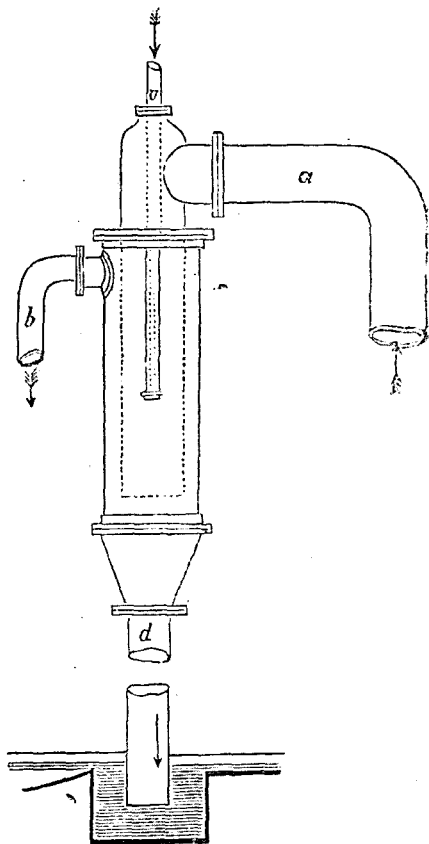


Рис. 874.



ная вода сверху; потому что гда горячий пар встречает теплую ду, а пар остывший—холодную. Т.ное перемешивание получается, когда струя воды, падающая в атмосферу пара, раздробляется на мелкие капли или когда вода течет широкими и очень тонкими слоями, а пар течет по их поверхности. Все это применялось в конденсаторах разных изобретателей.

На рис. 873 представлен один из простейших конденсаторов, действующий как мокрый. Пар входит по трубе, открывающейся в конденсатор вверху сбоку; холодная вода притекает сверху по трубе, оканчивающейся наконечником со множеством мелких отверстий *ж*. Наконечник окружен расширением трубы, отводящей из конденсатора воду, образовавшуюся из пара и взбрызнутую в него. Пар заставляют ходить ниже верхнего края трубы, окружающей наконечник, для того, чтобы из пара могли осесть капельки увлеченного сока. Эту жидкость, по накоплении, удаляют чрез кран *у*. Рис. 874 изображает простого устройства сухой конденсатор, называемый также *барометрическим*. Здесь *а* труба, по которой входит в конденсатор пар из последнего корпуса выпарной батареи, *б* труба к воздушному насосу.

По трубке *v* с наконечником, имеющим мелкие отверстия, притекает холодная вода; *d* труба больше 11 м., по которой уходит вода из конденсатора ¹⁾.

Необходимую принадлежность выпарных аппаратов составляют насосы, из которых одни (сухие) вытягивают только воздух, а другие (мокрые) одновременно воздух и воду. Прежде употреблялись только насосы с клапанами, теперь же часто заменяют их насосами без клапанов, но с золотниками, которые двигаются тою же машиной, как поршень насоса, и попеременно открывают то одно отверстие в стенке насосного цилиндра, то другое. Клапаны бывают плоские, каучуковые, имеющие внутри бронзовую решетку. Мокрые насосы обыкновенно с клапанами. Клапанные насосы имеют более простое устройство, и потому предпочитают на небольших заводах, но они не допускают такого быстрого действия, как золотниковые насосы. Клапаны медленнее открываются, чем отверстия, задвигаемые золотниками. Поэтому для произведения той же работы золотниковые насосы могут иметь меньшие размеры, чем клапанные насосы. Для мокрых насосов клапаны предпочитают золотникам, потому что узкие ходы при золотниках легко засоряются осадками, которые могут попасть с водою ²⁾.

Рейсер (op. с. 59) дает следующие веса выпарных аппаратов для суточной переработки 1500—2500 берковцев свеклы: выпарный корпус сундучной системы с поверхностью нагрева 130 кв. м. 7940 к., тоже с поверх. нагр. 225 кв. м. 9940 к.; выпарная 4 корпусная батарея на 550 кв. м. поверхн. нагр. 31339 к., тоже на 750 кв. м. 37100 к.; конденсатор 3,1 м. высоты и 1,15 м. диам. 1843 к.; воздушный насос,двигаемый паром, с диам. парового цилиндра 450 мм. и воздушного 550 мм., 14500 к.

При выпарных аппаратах, кроме вышеописанных, ставят и другие вспомогательные приборы. При них бывают фильтры, фильтрпрессы, сборники конденсационной воды (о которых речь будет дальше), иногда ставят циркуляторы, компрессоры.—*Циркулятор*, предложенный Губером и Альтером (Huber, Alter), представляет небольшой цилиндр с нагревательными, паровыми трубками, находящийся в сообщении с нижнею частью выпарного корпуса; он служит для усиления циркуляции и испарения сока.—*Компрессор*, предложенный Вейбелем и Пикардом (Weibel, Piccard), сжимает соковый пар с целью возвышения его температуры.—В многокорпусной выпарной батарее соединяют иногда 2 корпуса таким образом, что они действуют как один выпарный корпус, направляя соковый пар в 3-ий корпус и не впуская сокового пара из 1-го во 2-ой.

Ход работы около выпарного аппарата следующий. Перед началом работ должно убедиться в исправности аппарата, не образовалось ли сообщений между нагревательным и соковым пространствами, не текут ли трубки, находящиеся внутри корпусов. Наполняют сперва все корпуса одним и тем же соком; при чем наливают его столько, чтобы жидкость стояла невысоким слоем на нагревательной камере. Выкачивают из конденсатора воздух насосом, не впрыскивая воды, и начинают нагревать 1-ый корпус, открывая в то же время его воздуш-

¹⁾ Более сложные конденсаторы Швагера, Грейнера, Гекмана, Кетлера и др. описаны в Schander op. с. 641—645.

²⁾ Описание насосов, употребляемых на свеклосахарных заводах, см. в цитированных выше сочинениях Штамера, Тавилдарова, Дежонга, Шандера.

ный кран. По удалении воздуха из 1-го корпуса этот кран закрывают. За первым корпусом, по выделении паров из сока, постепенно нагреваются сами собою 2-ой и 3-ий корпуса, при чем тоже нужно сперва открывать воздушный кран у 2-го корпуса. Когда жидкость в 3-ем корпусе закипит, пускают холодную воду в конденсатор.

Приступив к нагреванию, следят за кипением во всех корпусах. Приток пара в 1-ый корпус, приток воды в конденсатор и действие насоса так ведут, чтобы кипение было довольно сильное, но не бурное. Если жидкости приходят в сильное движение, то пускают немного масла или расплавленного парафина. Когда уровень жидкости в последнем корпусе очень понизится, прибавляют в него сока из предыдущего корпуса, перепуская жидкость и в остальных корпусах, а в 1-ый корпус вводят некоторое количество свежего сока. Так продолжают работать, пока не получат в последнем корпусе сок надлежащего удельного веса. По Шандеру обыкновенно выпаривают до 45° Балинга в горячем состоянии, что составляет 50° Бал. в холодном. Если обстоятельства позволяют, выпаривают до 60° Бал., так как выпаривание в выпарном аппарате обходится дешевле, чем в вакуум-аппарате. Но дальше 60° Бал. не идут, потому что точка кипения слишком повышается, чрез что уменьшается разность температур нагревающего пара и нагреваемой жидкости, и замедляется передача тепла. Сверх того она замедляется в последнем корпусе от малой подвижности очень густой жидкости. Когда сок в последнем корпусе достигнет надлежащей концентрации, открывают осторожно спускной клапан (чтобы не слишком обнажить от жидкости выпарный корпус) и выпускают сгущенный раствор, называемый *сиропом* (Dicksaft), в сокоподъемник или в насос. Прежде употреблялись исключительно сокоподъемники, а теперь чаще применяются насосы (сиропные насосы). По словарию Вюрца при выпаривании сока объем его уменьшается почти наполовину; получают из 100 к. сока средним числом 26 к. сиропа, и из них 14 к. сахарного песка. Покорный (Pokorny, Wagner's J. 1908, II, 216) сообщал, что в выпарном аппарате новой системы сок находится около 76—77 минут. Продукт, вытекающий из выпарного аппарата, представляет мутную, довольно густую жидкость желтого или светлоруброго цвета. Во время выпаривания в выпарных аппаратах обыкновенно окраска жидкости усиливается.

Во время действия выпарного аппарата должно беспрестанно следить за высотой стояния жидкости в корпусах, не давая ей ни слишком понижаться, ни слишком повышаться. Можно бывает устанавливать клапаны труб, приточной, соединительных и спускной трубы последнего корпуса так, что в 1-й корпус будет притекать непрерывно сок, а из последнего корпуса вытекать непрерывно сироп. Соответственно стоянию уровня жидкости в выпарных корпусах приходится изменять положение упомянутых клапанов. Есть выпарный аппарат (Шнейдера и Гельмеке), в котором надлежащая установка уровня жидкости делается автоматически (Schander, op. с. 575). На обязанности рабочего при выпарном аппарате лежит также следить за стоянием жидкости в ловушках; когда уровень ее очень поднимется, ее нужно выпускать из ловушки. Слишком быстрое накопление жидкости здесь показывает или очень сильное кипение или переполнение выпарного корпуса соком. Нужно следить за температурой и давлением и регулировать приток пара соответственно ходу выпаривания. Давление внутри выпарных корпусов большею частью обозначают не абсолютною высотой ртутного столба,

уравновешивающего это давление, а разностью его с нормальным давлением 1 атмосферы (760 мм. ртутя). Напр., если говорят, что в последнем корпусе доводят разрежение до 612 мм., то это значит, что упругость пара в нем равна 148 мм. ртутя. Температура кипения в последнем корпусе бывает около 55°.

Работу в выпарных аппаратах нужно вести так, чтобы весь сок, доставляемый диффузионною батареей, успевал проходить по выпарному аппарату, не застаясь на долгое время в сборниках сока; так как долгое стояние его при обыкновенной температуре сопровождается развитием микроорганизмов, разлагающих сахар. В Германии на воскресные дни работа выпарных аппаратов обязательно останавливается, и эту остановкою пользуются в аппаратах со стоячими корпусами для очистки их от осадков и накипей. Лежачие корпуса не могут быть очищаемы в такое короткое время (Шандер). Очистки может требовать также конденсатор, в особенности когда вода вбрызгивается в него чрез мелкие отверстия. Они могут засариваться осадками из воды или случайными примесями в ней.

Химический контроль выпаривания сока, кроме исследования полученного сиропа (о чем речь будет после), состоит в пробе на сахар, а если нужно, то и в количественном определении его в конденсационной воде, стекающей из нагревательных пространств всех корпусов, и в воде, вытекающей из конденсатора. Нахождение сахара в конденсационных водах из нагревательных пространств указывает на течь внутри выпарных корпусов, на проникание сока чрез случайные отверстия в стенках трубок и в днищах нагревательных пространств. Присутствие же сахара в воде, уходящей из конденсатора, свидетельствует о бурном кипении в последнем корпусе. Так как в этих водах сахар может находиться лишь в очень незначительных количествах, то отмеренную порцию воды выпаривают до небольшого объема по предварительном прибавлении небольшого количества щелочи. Затем нейтрализуют кислотою, осветляют как обыкновенно и поляризуют. Липман (1889) замечает, что если конденсационная вода идет на питание паровых котлов, то присутствие даже незначительных количеств сахара обнаруживается особым запахом пара.

При выпаривании свеклосахарного сока всегда выделяются осадки, частью плотно салящиеся на нагреваемых поверхностях; они состоят из различных известковых соединений и других веществ, органических и неорганических. В 1-ом корпусе осаждается преимущественно известь, а в последнем кремнезем. В осадках встречаются известковые соли кислот угольной, фосфорной, серной, сернистой, щавелевой и других органических кислот, кремнезем, соединения магния, алюминия, железа, цинка, меди, свинца, марганца, калия, натрия; свинец и марганец попадают, по Пелле, из суриковой замазки.

Кремнезем, выделяющийся преимущественно в последнем корпусе выпарного аппарата, происходит из извести, употребленной при дефекации. Поэтому должно требовать извести по возможности чистую от этой примеси, которая впрочем может попадать и из золы топлива при обжигании извести. Глинозем и окись железа тоже происходят из употребленной извести. При дефекации кремнезем переходит в сок. Кремнезем и кремнекислая известь растворимы в водных растворах сахара, при нагревании легче, чем на холоду; углекислота содействует растворению (Вейсберг, 1896). Растворившийся таким образом кремнезем выделяется при выпаривании в свободном виде и в виде

кремнекислой извести. Растворенный кремнезём, при процеживании чрез костяной уголь, поглощается последним; но чрез это уголь делается негодным для обесцвечивания сахарных растворов (Пелле).— Жир и мыла в накипях могли происходить из жира, внесенного в выпарный аппарат для прекращения бурного кипения.

Состав осадков в выпарных аппаратах.

	Пелле 1885 ¹⁾ .			Штромер 1898 ²⁾ .	Андрилик 1899 ³⁾ .		
	I корп.	II корп.	III корп.	IV корп.	№ 1	№ 2	№ 4
H ₂ O				9,93 ⁰ / ₀	—	—	—
Органич. вещ. } CO ₂	29,8 ⁰ / ₀	26,71 ⁰ / ₀	18,6 ⁰ / ₀	5,29 ⁴⁾	15,43	(⁴)14,34 (⁴)	28,67 (⁴)
SiO ₂	0	0	0	0,53	27,04	1,52	3,73
SO ₃	0,4	23,4	69,8	33,25	5,72 (⁵)	33,85 (⁵)	2,27 (⁵)
P ₂ O ₅	—	—	—	0,32	1,25	0,48	1,60
K ₂ O	17,1	11,7	следы	0,58	1,89	1,21	следы
Na ₂ O	—	—	—	11,67	—	—	—
CaO	—	—	—	10,35	—	—	—
MgO	46,3	25,8	6,8	1,16	27,48	15,42	15,94
Al ₂ O ₃	1,36	0,18	1,08	следы	15,13	12,63	0,83
Fe ₂ O ₃	3,80	9,98	2,80	23,64	1,79	17,27	1,59
ZnO	—	—	—	следы	—	—	—
CuO	—	—	—	—	0,83	следы	0,10
Жир	следы	следы	следы	—	2,00	следы	2,27
Азот	—	—	—	2,46	0,35	2,78	21,01
	—	—	—	—	0,09	0,51	23,83

В паровом пространстве (нагревательном) выпарных аппаратов тоже могут быть осадки. Капельки масла, увлекаемые паром, действуют на металлические части и образуют накипи, в которых встречаются цинк, медь, свинец (Пелле, 1905). Один из подобных осадков, анализированный Станеком, содержал 8,13⁰/₀ CuO, 44, 74 ZnO и 22,28 воды; другой—15,61⁰/₀ CuO, 30,35 ZnO и 6,52 воды. Эти осадки Станек находил только во II корпусе 4-хкорпусного аппарата. Подобный осадок анализировал Штифт, и он тоже был найден в паровом пространстве II корпуса ⁶⁾.

Если сатурация и процеживание были сделаны тщательно, то в первых корпусах выделяется мало осадков. Осадки образуются преимущественно в последних корпусах, частью вследствие испарения воды, следовательно удаления растворителя, частью вследствие возрастания концентрации сахара, потому что в крепких растворах его

¹⁾ Pellet, Wagner's J. 1885, 690.

²⁾ Strohmmer, Wagner's J. 1898, 803. Накипь на нагревательных трубках в последнем корпусе 4-хкорпусного аппарата. Кроме SiO₂ было 0,2⁰/₀ минер. нераствор. вещ.; потеря 0,62⁰/₀, сумма 100.

³⁾ Andriik, Ch. Centralbl. 1899, II, 459. Накипи на нагревательных трубках. № 1 легко истиралась; № 2 представляла твердые, крепкие корки; № 4 была очень легка, пориста, легко истиралась, содержала много жира и известковых мыл. Все 3 содержали щавелевую кислоту и органич. красящие вещества. Числа анализа относятся к сухому веществу.

⁴⁾ Органические вещества кроме жира.

⁵⁾ Кремнезём и другие нерастворимые в кислотах минеральные вещества.

⁶⁾ Stanek, Wagner's J. 1901, II, 321; Stift, ib. 322.

многие вещества растворимы менее, чем в слабых. Во время кампании завода осадки удаляют или механически, щетками и скребками, или химическим путем. Механический способ довольно затруднителен и без разборки трубок возможен лишь в вертикальных аппаратах, в горизонтальных же без разборки невозможен. Поэтому большею частью предпочитают удалять осадки химическим путем, употребляя слабые растворы соляной кислоты, соды и смеси кислого сернокислого натра с соляною кислотою. Соляная кислота для чистки последних корпусов берется не крепче 1% HCl, а для первых, где осадки легче удаляются, в 0,25—0,5%. Если накипи образованы преимущественно углекислою известью, то достаточно одного кипячения с очень слабою соляною кислотою. Но кальциевые соли серной, сернистой и щавелевой кислот и известковые мыла трудно удаляются этим реактивом. В таких случаях поступают двояко: или кипятят со слабым раствором соды (0,5—1,5%) и потом со слабою соляною кислотою, или ограничиваются одним кипячением со смесью кислого сернокислого натра и соляной кислоты, при чем кальциевые соли разных кислот обращаются в сернокислую известь, что сопровождается разрыхлением плотных накипей (Дежонг). Пелле (Pellet) советовал употреблять в I корпусе одну соляную кислоту, во II сперва соду и после нее соляную кислоту и в III одну соду. Кипячение с соляною кислотою должно делать при невысокой температуре и не более 1—2 часов; кипячение с содой делается при более высокой температуре и довольно долго. После обработки кислотою наполняют корпус водою несколько выше нагревательных трубок; затем ее спускают и прибор промывают. Не должно входить с огнем внутрь корпуса тотчас после действия кислоты, так как в нем может быть гремучий газ, образовавшийся на счет водорода от действия кислоты на железо. Перед входом с огнем продувают внутренность корпуса паром или воздухом ¹⁾.

Пары, выделяющиеся в выпарных аппаратах из свекловичного сока, обыкновенно содержат аммиак, который оказывает вредное влияние на металлические приборы. Пелле (Pellet, 1896) находил на 100 гр. сахара в соке после сатурации 0,11—0,13 гр. аммиака, а в сиропе, выходящем из выпарного аппарата, 0,033 гр. Разница между этими содержаниями показывает количество аммиака, ушедшего из сока во время выпаривания. Дежонг принимает, что на 1000 к. бураков уходит при выпаривании сока 10—20 гр. NH₃. Аммиак может выделяться из амидов и аммиачных солей глицинов, находящихся в соке, напр., из аспарагина и глутамина, при нагревании их в водно-щелочном растворе. Андрлик (1903) нашел опытом, что из аммиачных солей глицинов, во время выпаривания водных растворов, тирозин и лейцин теряют весь аммиак, а аспарагиновая и глутаминовая кислоты теряют лишь часть его; это удаление аммиака может вызвать появление кислой реакции в жидкости.

Аммиак, попадая с парами воды из I корпуса в нагревательную камеру II корпуса, из II корп. в нагрев. кам. III, разъедает латунные трубки, в них находящиеся. Вивьен (Vivien, 1899) наблюдал исчезание из них меди и образование на разъедаемой поверхности трубок слоя серого вещества, содержавшего 37,2% углекислого цинка и 36,6% окиси цинка (ср. также анализы, приведенные выше на с. 280).

¹⁾ Висильев (Незначительные случаи на свеклосах. зав., 50) описывает несколько таких взрывов, сопровождавшихся увечьями и смертью, на русских и иностранных заводах.

В конденсационной воде оказалась медь, которая, осаждаясь на железных частях выпарного аппарата, содействует их ржавлению. С конденсационной водой аммиак попадает в паровой котел, откуда уходит с паром и производит дальнейшие вредные действия в различных металлических приборах. Должно заметить, что по опытам Паули (Pauly) аммиак разъедает металлы лишь в присутствии воздуха ¹⁾.

Замечено, что в вертикальных выпарных аппаратах разъедаются аммиаком преимущественно верхние части трубок нагревательного пространства. В виду этого иногда покрывают верхние части трубок каучуком. Более целесообразным считается отвод аммиачного газа из нагревательного пространства 4 узкими трубками, начинающимися в верхнем днище этого пространства и направляющимися вертикально вверх под крышку выпарного корпуса. Там они соединяются в одну трубку, выходящую чрез боковую стенку корпуса наружу, где имеется кран с точной регулировкой; отсюда аммиак направляется в конденсатор выпарного аппарата. При этом с аммиаком теряется некоторое количество пара, отчего и нужна точная регулировка крана, чтобы по возможности уменьшать потерю пара. Дежонг считает необходимым иметь диаметр отверстия крана для II корпуса лишь 5—10 мм. Для последних корпусов он может быть больше, 25—30 мм., при чем проход уменьшают соответственно надобности.

При выпаривании свежловичного сока происходит изменение щелочности его; большею частью щелочность понижается, но иногда усиливается. Степень понижения щелочности зависит от состава сока, от его сахара, и в разные годы различна. Клаасен (1912) нашел, что изо всего понижения щелочности, наблюдаемого при выпаривании, уваривании и кристаллизации, на выпарные аппараты приходится 80%; при уваривании 7—15% всего понижения щелочности, при уваривании вторых продуктов 6—7% и кристаллизации 0—7%. Понижение щелочности происходит частью от обращения аспарагина и глутамина в аспарагиновую и глутаминовую кислоты, частью от разложения сахара щелочью при нагревании, при чем образуются органические кислоты. На основании имеющихся в литературе наблюдений Клаасен заключил, что 1 ч. извести во время всех выпариваний на заводе может разложить не более 4 ч. сахара, но обыкновенно менее этого. При нормальном ходе работ происходящая от этого потеря сахара ничтожна. С другой стороны, сок во время выпаривания не должен иметь кислой реакции, потому что это вызвало бы инверсию сахарозы и большую потерю сахара. А так как, на основании вышесказанного, существует склонность к появлению кислой реакции при выпаривании, то необходимо сообщать соку некоторый избыток щелочности. По Клаасену правильная щелочность патоки, стекающей со вторых продуктов, 0,05—0,15.—Вейсберг (Weisberg, Ch. Centralbl. 1907, II, 951) сообщил, что при выпаривании насыщенного сока наблюдается нередко усиление щелочности. Это происходит, когда сатурация ведется до обращения части углекислых щелочей в двууглекислые и жидкость недостаточно кипятится перед впуском в выпарный аппарат. Во время выпаривания лишняя углекислота уходит, и оттого щелочная реакция с фенолфталеином усиливается.

¹⁾ Pellet, Wagner's J. 1896, 782; Vivien, ib. 1899, 759; Andrlík, ib. 1903, II 256; Dejonghe op. c. 229; Schander op. c. 545.

Выше сообщалось о выделении осадков при выпаривании сока. Поэтому выпаренный до сиропа сок вытекает из последнего корпуса в виде мутной жидкости, и прежде дальнейшего выпаривания до кристаллизации его необходимо процедить. В прежнее время сироп процеживали чрез костяной уголь; но и тогда, для уменьшения траты угля, предварительно цедали чрез полотно. Теперь же обходятся без угля и процеживают чрез фильтрпрессы или чрез песочные и полотняные фильтры разного устройства ¹⁾. Фильтров ставят 2, для того чтобы не прерывать работу при чистке одного из них. После процеживания осадок промывают. Сироп, выходящий из последнего корпуса с температурой 60°, нагревают перед процеживанием до 100°, что можно делать в чренах с паровым змеевиком. Иногда к сиропу, выпущенному из выпарного аппарата, прибавляют немного крови перед нагреванием. Нагревание до 100° имеет двоякую цель: сделать сироп подвижнее (что ускоряет процеживание) и предупредить остывание до таких температур, при которых может начаться брожение в нем. Сироп после процеживания получает название *клерса* (Klärsel); он выпаривается в вакуум-аппарате. Андрилик ²⁾ анализировал осадок, полученный при процеживании сиропа. Он содержал: 16,77% SiO₂, 10,59 Al₂O₃, 0,3 Fe₂O₃, 0,42 CaO, 0,09 CO₂, 0,13 SO₃, 0,6 жира, 57,27, сахара и 13,83% веществ ближе не определенных; сумма 100. По Шандеру (ор. с. 451) осадки, собираемые при процеживании сиропа, вообще содержат много сахара, до 30%, вследствие чего их обыкновенно вносят в дефекационный котел при очищении следующей порции свекловичного сока.

Выше (с. 262) упоминалось, что сироп раньше дальнейшего выпаривания очищают на некоторых заводах сернистою кислотою.

Качество сиропа контролируют определением удельного веса, поляризацией, определением щелочности, веса сухого остатка и делают пробу на известь. Для поляризации нормальную навеску нейтрализуют уксусною кислотою в присутствии фенолфталеина, осаждают свинцевым уксусом и разбавляют водою до 100 куб. с. м. Щелочность титруют в 10 гр. сиропа в присутствии фенолфталеина. Для определения сухого остатка высушивают в пустоте при 105—110° 3 гр. сиропа с 50 гр. белого песка. На известь пробуют пропусканием углекислоты (Schander, ор. с. 783) ³⁾.

В выпарных аппаратах получается много конденсационной воды, происходящей частью от сжижения паров, частью притекавшей в конденсатор для охлаждения пара, выделявшегося из сока в последнем корпусе. Количество этих вод очень значительное: по Рейсеру (ор. с. 24) на 100 к. взятой в работу свекловицы получается в выпарном и вакуум-аппаратах 1111 к. воды. Из них 998 к. происходят из конденсаторов, а остальные 113 к. происходят из выпариваемого сока и увариваемого сиропа. Кроме того получается 60 к. воды, образовавшейся сжижением чистого пара из парового котла; эта вода собирается из паровой машины, из нагревательной коробки I корпуса выпарного

¹⁾ Описание фильтров см. в цитир. раньше сочин. Дежонга (260—264) и Шандера (442—464).

²⁾ Andriik, Ch. Centralbl. 1899, II, 461.

³⁾ О потерях сахара при выпаривании: Battut, Wagner's J. 1892; 731; Herzfeld, ib. 1893, 808 (влияние щелочности и температуры); Weissberg, Battut, b. 810 (влияние температуры); Claassen, ib. 810 (влияние температуры и времени); Strohmeyer, ib. 1894, 819; Jesser ib. 819 (влияние щелочности).

аппарата и из нагревательных труб вакуум-аппарата, из разного рода подогревателей и сушильни, находящихся на заводе. Такое большое количество воды заставляет 1) делать приспособление для ее удаления из мест образования и 2) стараться использовать их по возможности для нужд завода, так как для его действия требуется много воды. Завод далеко не всегда имеет в своем распоряжении безграничное количество воды, и потому было бы нерасчетливо упускать отработавшую воду, если она может быть снова введена в оборот без вреда для дела. Кроме того вода из выпарных вакуум-аппаратов может даже представлять преимущества пред природною водою. Так, она бывает нагрета до температуры не ниже точки кипения жидкости, которую выпаривал пар, давший эту воду, и следовательно при направлении в паровой котел она сберегает часть топлива; воды, образовавшиеся чрез сжижение чистых паров, не содержат нелетучих веществ, отчего не способны давать в котлах накипи.

Рейсер (ор. с. 24) принимает, что из 998 к. воды, полученной при сжижении чистых паров и в конденсаторах, 159 к. направляются в заводской пруд, а 839 к. поступают в оборот, именно: 600 к. в гидравлический транспортер для свекловицы, 30 к. в мойку и 209 к. в диффузионную батарею. Из 113 к. воды, полученной чрез сжижение соковых паров, по тому же автору 21 к. шли в диффузионную батарею, 12 к. на приготовление известкового молока, 10 к. на промывку фильтрпрессов, 5 к. в паровые котлы, 12 к. на растворение желтого сахара, 48 к. для охлаждения в конденсаторах. Много этой воды не вводят в паровые котлы, так как она может содержать аммиак и сахар, которые вредны в паровиках, вызывая разъедание стенок котла и арматуры ¹⁾. Вышеприведенное распределение воды, полученной в выпарных аппаратах и в других местах, должно быть рассматриваемо лишь как примерное, которое может бесконечно изменяться в разных случаях.

В нагревательных коробках выпарных аппаратов не должно давать застаиваться образовавшейся там воде, потому что она уже не может отдавать тепло кипящему соку, но, занимая место в коробке, препятствует прикосновению нагревающего пара с нагреваемой поверхностью. Для этого в нижней части нагревательного пространства делается труба, по которой и стекает конденсационная вода, по мере ее образования, в какой-нибудь сосуд. Полезно собирать отдельно воду, образовавшуюся от сжижения чистых паров, и воду, прошедшую чрез сжижение соковых паров, выделявшихся из свекловичного сока (Brüdenwasser). Последняя менее пригодна для паровых котлов. Вместе с конденсационной водой могут уходить водяные пары, способные еще произвести где-либо нагревание, а также несжижаемые газы, воздух, аммиак. Для отделения воды от паров и газов ставятся *автоматические водоудалители*, называемые тоже *автоматами* (Brüdenwasserfänger, Kondenstöpfe, waterboxes). Они известны в нескольких видах. На рис. 875 изображен водоудалитель Иелинека (Jelinek). Он представляет закрытый цилиндрический сосуд, разделенный неполною вертикальною перегородкой *D*, не доходящею до дна, на 2 неравных отделения *B* и *C*, общающихся между собою. Вода, образовавшаяся чрез сжижение паров в нагревательном пространстве выпарных корпу-

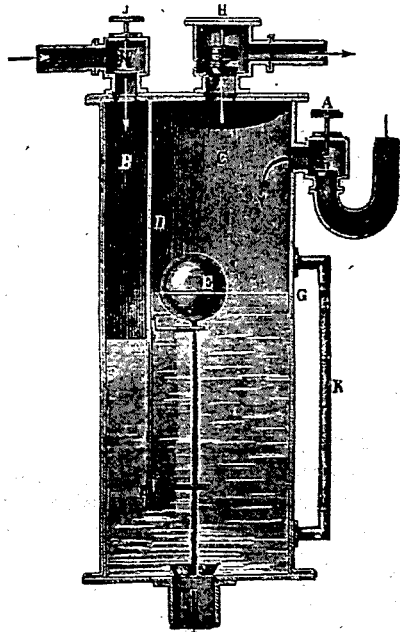
¹⁾ Средства против этого разъедания указаны в Claassen, Wagner's J-1898, 444.

сѡв, притекает через клапан *A*; пары и газы, когда давление их достаточно для преодоления нагрузки на клапан *N*, уходят наверху. Когда вода в сосуде накопится выше точки *G*, то полый шар *E* всплывает наверх и открывает клапан *F*; вода потечет через нижнюю трубу, вследствие чего шар *E* опустится, и клапан *F* закроется. Прибор имеет наверху еще трубу с клапаном *J*. Эта труба сообщается с верхним пространством нагревательных коробок выпарных корпусов, для того чтобы в узком отделении автомата действовало давление пара, вводимого в нагревательную коробку ¹⁾.

Большое количество воды, вытекающее из конденсатора, не на всех заводах удается использовать непосредственно. Так как она нагрета, то немедленный спуск ее в реки может поднять температуру в ней настолько, что станут в реке усиленно размножаться микроорганизмы, вызывая брожение и гниение. В таких случаях приходится ее охлаждать искусственно. Достаточно охлажденная вода может быть даже вновь послана в конденсатор для охлаждения соковых паров. Предложено несколько приспособлений для охлаждения конденсационной воды; все они основаны на усиленном испарении ее, вызываемом раздроблением. Между прочим применяются здесь градири, какими издавна пользовались для сгущения соляных вод при добывании из них соли (см. II т. Техн. X., с. 158) ²⁾.

Уваривание сиропа представляет выпаривание при кипении очень крепкого раствора сахара до такого состояния, когда сахар получает возможность кристаллизоваться. Различают 2 вида уваривания, соответственно тому, выделяется ли сахара из раствора уже в горячей жидкости или по охлаждении. В первом случае выпаривание наз. *увариванием на кристалл* или *на зерно* (Kochen auf Kristall oder auf Korn), во втором—*увариванием до пробы* (Blankkochen) ³⁾. При „уваривании до пробы“ вынутая проба горячей жидкости не содержит готовых кристаллов, но очень вязка, вытягивается в нить и по охлаждении образует кристаллы сахарозы. Так как крепкий раствор сахарозы кипит при довольно высокой температуре, что может вызвать разложение части ее, то уваривание делается обыкновенно в сильно разреженной атмосфере. Прибор, в котором совершается уваривание сиропа, наз. *вакуум-аппаратом* или просто *вакуумом* (Vakuum).

Рис. 875.



¹⁾ Водоудалители других систем см. в цитир. выше сочин. Штамера (617 и Egänz. 269), Тавилдарова (I, 413), Дежонга (233, 238), Шандера (630).

²⁾ Изображение такой градири см. в Dejonghe op. с. I, 414. Другие приспособления для охлаждения воды из конденсатора, называемой тоже *барометрической*, описаны в Schander, op. с. 653.

³⁾ Blankkochen наз. оттого, что сок, сваренный до этой пробы, прозрачен (blank).

В начальном периоде свеклосахарного производства выпаривали раствор не при кипении. Клерс, полученный по очищению костяным углем и кровью и выпаривания на огне в открытых котлах до 34° Боле, разливали в плоские ящики из белой жести, слоем в $1\frac{1}{2}$ —2 дюйма, и ставили на этажерках в комнате, в которой поддерживалась температура 30 — 36° и имела тяга, уносящая пары воды из раствора. Тогда сахар медленно кристаллизовался в виде корок. По прекращении кристаллизации сливали с выделившегося сахара сиропообразный маточный раствор, патоку. Такой способ выделения сахара был возможен, когда свеклосахарные заводы были малы. Но при теперешних размерах производства это представляло бы большое затруднение в медленности работы и было бы невыгодно вследствие необходимости тратить много топлива, чтобы удержать долгое время в нагретом состоянии очень большие испарительные камеры. В прежнее время кипячение было, в свою очередь, неудобно для выделения сахара из раствора, так как растворы его тогда были очень нечисты в сравнении с теперешними. Свекловица тогда давала менее доброкачественный сок, и способы очищения его были менее удовлетворительны, чем в последующее время. Выше (с. 266) упоминалось, что выпаривание сахарного раствора под уменьшенным давлением стал производить впервые Говард. Современные вакуум-аппараты представляют лишь усовершенствование и усложнение изобретенного им прибора, изменившее его внешность до неузнаваемости. Прибор Говарда не имел конденсатора, и разрежение производилось только воздушным насосом. Рот (Roth) во Франции ввел конденсатор с вбрызгиванием холодной воды и обходился без воздушного насоса. Но такой способ работы не удержался. Его конденсатор был очень велик, и воздух в начале варки удалялся струею пара. Прибор Рота оказался невыгодным вследствие очень большого расхода пара, и теперь обыкновенно соединяют действие насоса с действием конденсатора.

Вакуум-аппарат бывает из красной меди и шаровидной формы или цилиндрический железный; реже встречаются другие формы. Прежде вакуумы всегда имели двойное дно; в промежуток между днами впускается пар. Наружное дно, или кожух, можно делать из чугуна. Нагревание дна паром устраняет выделение сахара на дне. Теперь вакуумы часто не имеют двойного дна. Внутри аппарата, в нижней его половине, помещается несколько паровых змеевиков из красной меди, латуни или железа. Змеевики имеют отдельные клапаны. Для нагревания наичаще служит пар с рабочим давлением 3—5 атм., или в 150 — 160° , и берется он прямо из парового котла. Обратный пар, пройдя чрез водоудалитель (см. выше с. 284), направляется в общую трубу для обратного пара (Retour Dampf). Для закрытых паровых змеевиков Гровес и Торп принимают, что в час на кв. ф. нагревательной поверхности сжигается 1,7 фунтов пара; если диам. трубки не более 1—1,3 д. и длина змеевика от $6\frac{1}{2}$ до 10 ф. Гаусбранд находит, что передача тепла в 1 час чрез 1 кв. м. поверхности, при разности температур 1° , от водяного пара, текущего по медной трубке, к кипящей воде выражается приблизительно формулой

$$k = \frac{1900}{\sqrt{d \cdot l}} \text{ больш. калорий.}$$

Здесь d диам. и l длина трубы в метрах. Из формулы видно, что чем тоньше и короче трубка, тем быстрее передача тепла и испа-

рение кипящей воды ¹⁾. Пары, выделяющиеся из увариваемого сиропа, отводятся в конденсатор. Так как кипение бывает беспокойно, то делаются приспособления, в виде копаков и перегородок, препятствующие перебрасыванию капелек сиропа в конденсатор. Действием воздушного насоса, сообщаемого с конденсатором, точка кипения сиропа в вакууме бывает понижена до 60—80°. В конденсатор вбрызгивается холодная вода.

У вакуум-аппарата имеются отверствия, закрытые стеклами, и у одного из них зажигается лампа с рефлектором, освещающая внутренность аппарата. Имеются: кран для впуска воздуха, манометр, термометр, пробный ключ, позволяющий брать пробы сиропа, не вводя в аппарат воздуха, лаз для чистки и в самом низу выпускное отверстие, плотно запираемое (при помощи каучука) металлическою пробкою.

На рис. 876 представлен в разрезе шарообразный вакуум сравнительно старого устройства, но дающий общее понятие о приборах этого рода. Изображенный на рисунке вакуум имеет форму колбы. На шарообразном сосуде *V* находится цилиндрическая часть *D*, приспособленная для задерживания капелек сиропа, уносимых паром. Отсюда пары проходят трубою *R* в другую ловушку *H*, а из нее в конденсатор *C* ²⁾. Жидкости, подлежащие увариванию, поступают в вакуум *V* чрез общий кран *z*^o по трубе *z*, оканчивающейся в нижней части вакуума. К крану *z*^o ведут снизу 4 трубки *z*₁, *z*₂, *z*₃, *z*₄; по одной из них доставляется к вакууму клерс, по 2 другим—сиропы другого рода, тоже подвергаемые увариванию, по 4-й—вода для промывки вакуума. Для нагревания пар приводится по трубе *d*, ответвленной от главного паропровода из парового котла. Клапан *d*₂ вводит пар в междудонное пространство *b*, клапан *d*₁—в змеевик *s*. В изображенном приборе был 1 змеевик; чаще бывает 3, при чем к каждому полагается отдельный клапан, чтобы можно было по произволу действовать отдельными змеевиками. Трубка *s*₁ отводит конденсационную воду и оставшийся пар из змеевика, а трубка *b*₁ из междудонного пространства; *l* воздушный кран для выпуска воздуха из пространства *b* при впуске пара. Чрез кран *l* можно также впускать воздух, когда потребуется по ходу работы быстро охладить дно вакуума. При изображенном приборе имелись термометр *t*, манометр *m* (называемый также укороченным барометром), воздушный кран *g*, чрез который вводится, смотря по надобности, воздух, жир, парафин. Для наблюдения кипения в вакууме имелись отверстия *u* и *u'*, закрытые толстыми стеклами (не тоньше 10—12 мм.); перед одним из них горела лампа для освещения внутренности вакуума. Для извлечения пробы сиропа служил пробник или зонд *p*. Выпускное отверстие из вакуума *a*, расположенное в самом низком месте дна, закрывалось конусом из красной латуни (Rothguss), тщательно приточенным, или покрытым каучуком. Этим конусом управляют посредством рычага и

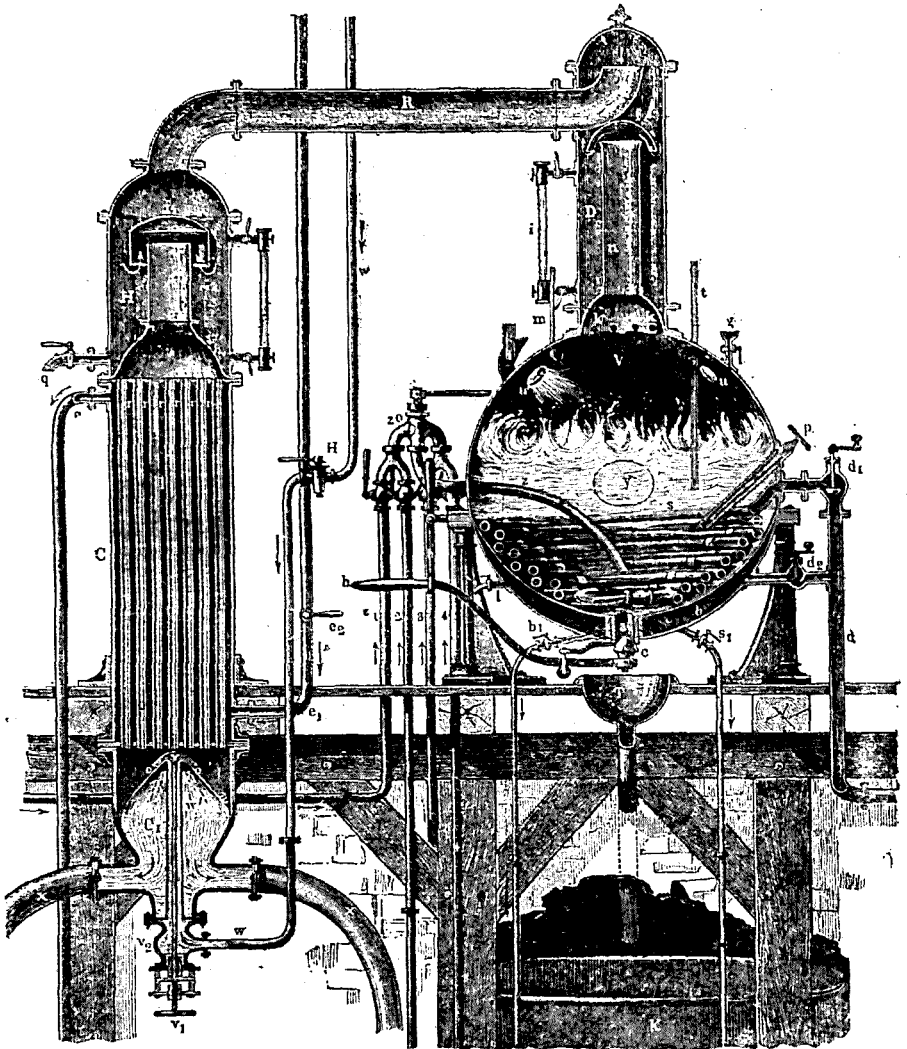
¹⁾ Groves and Thorp, Chemical Technology 1, 588. Hausbrand, Verdampfen, Kondensieren u. Kühlen, 70, Berl. 1912; Там приведена таблица, показывающая количества испаряемой воды в час при разности температур 1°, при различных длине и ширине медных труб с текучим паром. Все числовые данные и расчеты по применению тепла на свеклосахарных заводах имеются в книге Зуева, Теплота в сахарном производстве, Харьков, 1913.

²⁾ Боденбендер сообщил, что на одном заводе ловушками при вакууме было задержано 9600 к. сахара после переработки 16000000 к. свекловицы.

рукоятки *h*. Выпускаемая из отверстия *a* масса утфиля направляется через воронку *T* или в большой чан с двойным дном *K*, нагреваемый паром и называемый кульфаною, или собирается в небольшие тазы. Для осмотра и чистки вакуума служит лаз *y*.

Пробник *p* изображен отдельно в бóльшем масштабе на рис. 877 в нескольких видах. Он состоит из длинной трубки, косвенно и не-

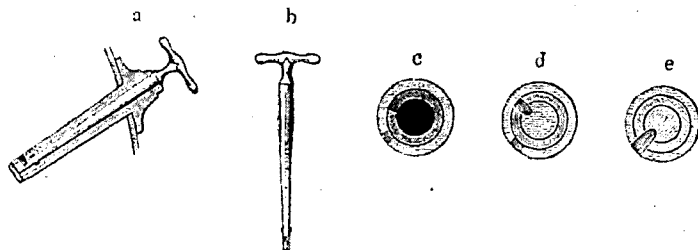
Рис. 876.



проницаемо для воздуха ввинченной в стенку вакуума, из короткой трубки, находящейся в конце предыдущей, и стержня с рукояткою. Длинная трубка на нижнем конце закрыта, но имеет сбоку, близ конца, отверстие. Тут же вставлена концентрически в длинную трубку короткая, тоже имеющая боковое отверстие, приходящееся против отверстия длинной трубки, когда короткая повернута около оси надлежащим образом. Во время варки пробник устанавливают так, что

отверстия этих трубок не совпадают, и следовательно внутренность вакуума здесь вполне изолирована от внешнего воздуха. Такое положение показано на поперечном разрезе *б* рис. 877. Металлический стержень, входящий в 2 трубки пробника, изображен отдельно в *в*. Близ нижнего конца на стержне есть углубление, находящееся на одной высоте с отверстиями обеих трубок, когда стержень введен в длинную трубку до самого конца. Посредством 2 коротких штифтов стержень *в* может захватывать за 2 углубления на короткой трубке. Тогда, вращая стержень около его оси, вращают вместе с тем короткую трубку в длинной (неподвижной). Так как стержень и канал, в котором он лежит, немного расширяется кверху, то имеющиеся на стержне 2 невысоких штифта не мешают вытаскиванию его из трубки. Углубление на стержне совпадает с отверстием у короткой трубки, как видно в *д* и *е* рис. 877, при чем положение *д* бывает во время уваривания. Когда же понадобится взять пробу сиропа, поворачивают стержень вместе с короткою трубкою около их оси на $\frac{1}{4}$ круга; тогда приходят в совпадение углубление стержня и отверстия обеих

Рис. 877.



трубок, как показано на разрезе *е*, отчего сок попадает в углубление стержня. Повернув его опять на $\frac{1}{4}$ круга, получают положение *д*, в котором можно вынуть стержень, не вводя воздуха в вакуум, и на вынутом стержне, в углублении будет находиться проба жидкости.

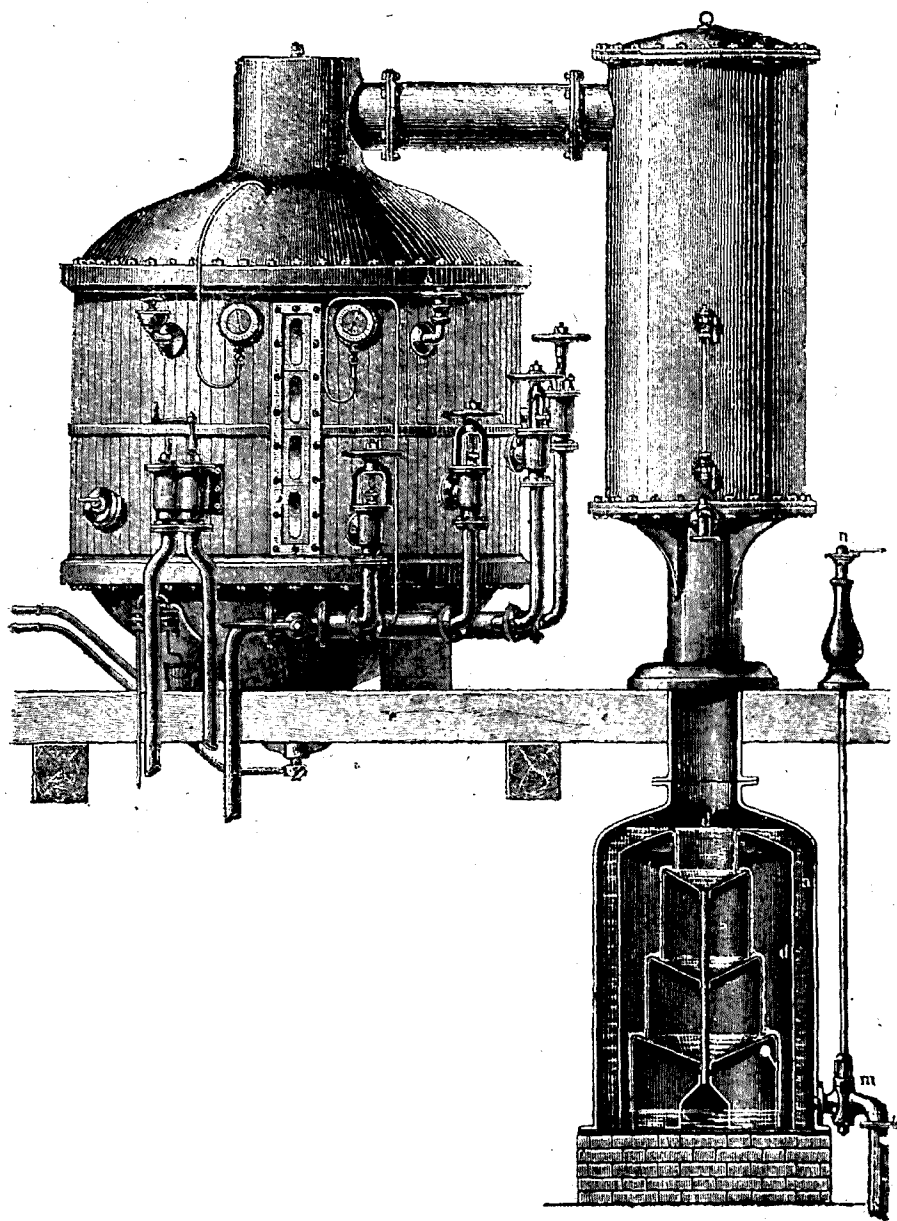
Капельки сока, собирающиеся в цилиндрической части вакуума *D* (рис. 876), стекают чрез отверстие *k* обратно в шарообразный котел. Стекла́нная трубка *i* обнаруживает крупные перебро́сы сиропа во время кипения. Жидкость, переброшенная дальше в ловушку *H*, выгнускается чрез кран *g*.

Конденсатор в изображенном приборе представлял комбинацию трубчатого конденсатора *C* с вбрызгивающим конденсатором *C*₁ (рис. 876). В первом пары спускались по большому числу узких трубок, а холодная вода, обмывавшая эти трубки, приходила по трубке *e*₁ и уходила по трубке *e*. По трубке *w* холодная вода притекала в нижнюю часть конденсатора и, ударяясь об изогнутую пластинку *v*, образовала водяной колпак, в виде которого спускалась в отводные трубы *x*. Притекание холодной воды в нижнюю часть конденсатора регулируется краном *H*, помещенным в таком месте, где он легко доступен мастеру, ведущему уваривание в вакууме.¹⁾

¹⁾ О конденсаторах см. также выше с. 275 и ниже рис. 878 и 879. При вакуум-аппаратах могут употребляться те же конденсаторы, как при выпарных аппаратах.

Во Франции издавна преобладала цилиндрическая форма вакуумов, подобная форме выпарных аппаратов. Потом цилиндрические, железные вакуум-аппараты распространились и в других местах. В Австрии

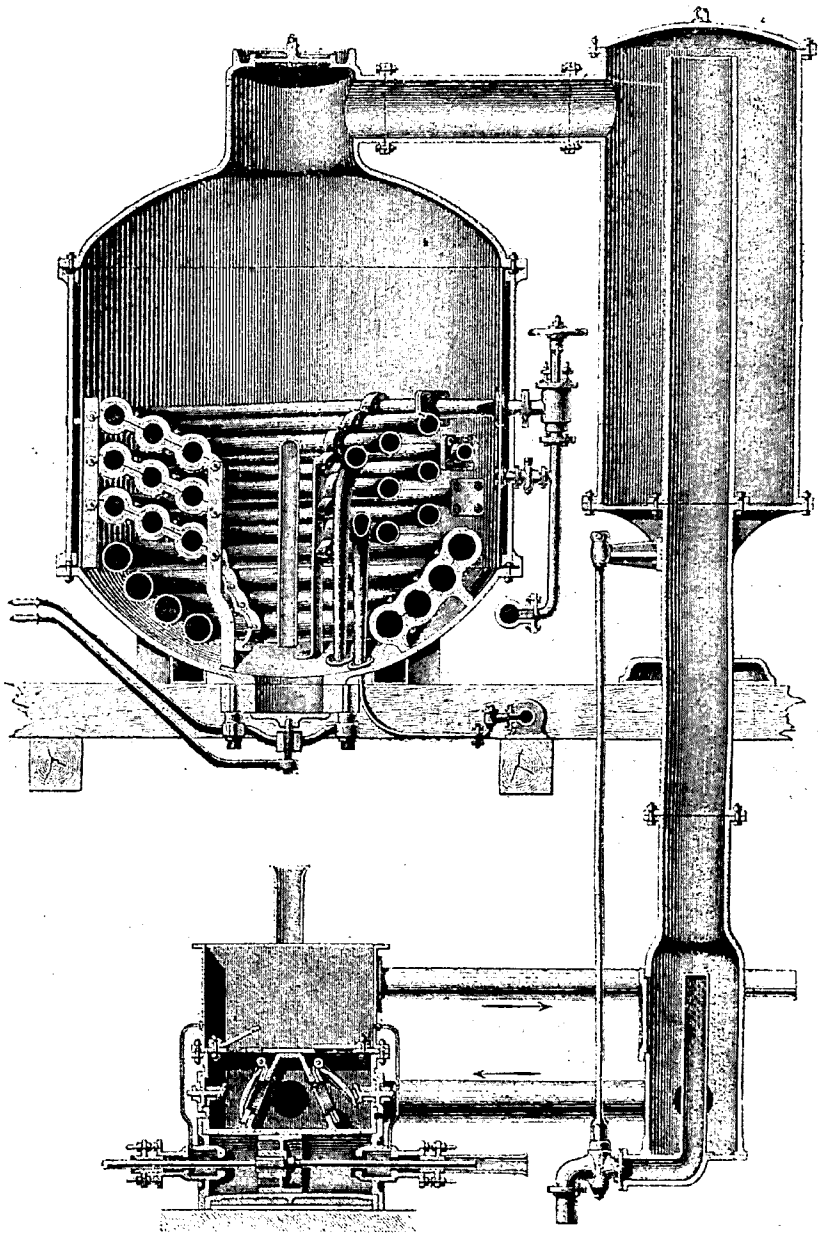
Рис. 878.



много употреблялись вакуумы сундучной формы с плоским дном и горизонтальными нагревательными трубами системы Вельнера и Иелленка. На рис. 878 представлен цилиндрический вакуум во внешнем виде; на рис. 879 он же в вертикальном разрезе, только с конденса-

тором другого устройства. Этот вакуум представляет вертикальный цилиндр с выпуклыми верхом и низом; стенки окружены деревом. Здесь нет двойного дна, за то 4 паровых спирали; последних, смотря

Рис. 879.



по величине вакуума, может быть до 6. Спереди в стенке имеются 4 окна, расположенные друг над другом. На рис. 878—конденсатор без вбрызгивания воды; она подается клапаном *m* и, поднявшись до *d'*, течет внутри цилиндра *d* каскадами. На рис. 879 вода в конден-

сатор вбрызгивается мелкими струями; каскадный конденсатор удобнее, когда пользуются жесткою водою, выделяющею осадки. На рис. 879 изображен также мокрый насос, вытягивающий из конденсатора воздух и воду; путь воды здесь показан стрелками. Подобный цилиндрический вакуум-аппарат, имевший диам. 2,75 м., вмещал при наполнении до нижнего края верхнего окна 11 куб. м. или около 16000 к. утфиля. Бывают и более крупные вакуумы. По Зуеву (1915), если завод делает 12000 п. утфиля в сутки, то ставят 2 вакуума, каждый вместимостью на 1500 п. утфиля, и в каждом производят по 4 варки в сутки. Вакуум на 1110 п. утфиля, по Рейсеру, весил 9220 к.; вакуум другой системы на 1200 п. весил 9093 к.; конденсатор высотой 3,1 м. и диам. 1,15 м. весил 1843 к. Аппарат, весивший 9093 к., наполненный утфилем, вместе с арматурою и коммуникацией, представлял нагрузку в 28973 к. (Рейсер, *op. c. 59*)¹⁾.

Паровые змеевики прежде делали из меди; потом стали делать и железные. Недостаток медных змеевиков в разъедании их амиаком; железные не разъедаются амиаком, за то хуже проводят тепло и во время бездействия легко ржавеют. Движение пара в змеевиках очень быстро, если они не слишком длинны и конденсационная вода уносится струею пара²⁾. В очень длинных змеевиках движение конденсационной воды замедляется, что в свою очередь замедляет нагревание жидкости, в которую погружены змеевики. Поэтому Грейнер (Greiner) в своих вакуум-аппаратах заменил змеевики кольцами труб, расположенных друг над другом; при чем каждое кольцо на конце своего диаметра сообщается с общею паровою коробкою, а на противоположном конце диаметра сообщается с общим собирателем конденсационной воды. Средина колец остается свободною для движения выпариваемого сиропа. Гальштрем (Hallstroem) делал паровые трубы в виде лиры, один конец которой входит в общею паровую коробку, а другой—в собиратель воды. Эти лиры, имеющие в одном и том же вакууме разные диаметры, располагаются горизонтально, параллельно друг другу, в нижней части вакуума. Выгодно иметь в вакуумах как можно большую поверхность нагревания; потому что, чем она больше, тем быстрее идет работа, и большая нагревательная поверхность позволяет производить выпаривание посредством пара невысокой температуры. Понижение температуры нагревательной поверхности выгодно еще тем, что уменьшается потеря сахара от разложения. Увеличения нагревательной поверхности достигали заменою змеевиков большим числом узких трубок вертикальных или горизонтальных. В некоторых вакуумах имеются приспособления для нагревания паром разного рода, смотря по ходу работы: то пускают в трубки прямой пар из паровика, то обратный из каких-либо других приборов. Есть вакуумы, для нагревания которых пользуются паром из выпарных аппаратов. По Дежонгу вакуумы для варки 20—50 тонн утфиля имеют поверхность нагревания 80—150 кв. м.³⁾

¹⁾ Описание вакуум-аппаратов других систем см. в цитир. сочин. Штамера, Дежонга, Шандера. Комбинацию вакуума с мешальным цилиндром и обрел Гух (Huch) под назв. Kochmaische. Описание этого прибора в Schander, *op. c. 626*.

²⁾ О коэффициентах передачи тепла в змеевиках и двойном дне см. выше, *c. 270*.

³⁾ По сообщению Худякова (Производит. силы России, XII, 33; 1896) вакуум-аппараты, как и выпарные аппараты для свеклосахарных заводов, в 1896 г. делались русскими машиностроительными заводами.

Уваривание клерса или процеженного сиропа производится следующим образом. Сначала разрежают в вакуум-аппарате воздух. После этого открывают кран у трубы, опущенной в клерс. Тогда давлением воздуха он переводится в вакуум. Аппарат наполняют до $\frac{2}{3}$ высоты; после, по мере сгущения, несколько раз прибавляют клерса, что называется деланием „подкачек“. Когда жидкость при наполнении вакуума поднимается до известного уровня, запирают кран, приводящий клерс, и начинают нагревать аппарат, продолжая разрежать воздух. По Словарию Вюрца давление в вакууме доводят приблизительно до $\frac{1}{7}$ атмосферы. Дежонг сообщает, что уваривание клерса ведут под абсолютным давлением 260—210 мм. и называют это пустотою в 500—550 мм. Точка кипения в вакууме бывает при этом около 60°.

Так как жидкость в вакууме может стоять высоким слоем, то во время кипения температура ее на дне может быть выше, чем наверху; потому что на пузырь пара, образующийся там, кроме атмосферы, давящей на поверхность жидкости, давит еще столб этой жидкости. По сделанным вычислениям полагали, что в высоких выгарных аппаратах, при уд. в. жидкости 1,5, разница может достигать до 20°. Однако опыты, сделанные в Киеве в лаборатории Всерос. Общ. Сахарозав. (Труды Лабор., 199; 1913), показали, что разница температур в столбе кипящей жидкости в 1 м. высоты наверху и внизу далеко не столь велика, а всего 1,5—2,5°, в зависимости от уд. в. жидкости. Разница с теоретическим вычислением произошла от того, что кипящая жидкость представляет смесь собственно жидкости и пузырей пара, и потому удельный вес этой смеси значительно меньше, чем жидкости без пара (ср. выше, на с. 201, Мамутов насос).

Сироп, введенный в вакуум, быстро закипает. Прибавляют время от времени новые количества клерса, так чтобы жидкость постоянно покрывала первый змеевпк. Так продолжают, пока не получится крючковая проба, состоящая в том, что капля сиропа по растягивании между большим и указательным пальцами вытягивается в нить, которая по разрыву загибается крючком. После производят испарение медленнее и дают внутреннему давлению немного подняться, приливая время от времени клерс так, чтобы постоянно держалась крючковая проба. По Штамеру образование кристалов сахарозы начинается после 3—5 подкачек. По Тавилдарову при уваривании на зерно первоначально вносят лишь 40% всего сиропа, предназначенного к увариванию; остальное вносят подкачками, которых бывает 20—60. Зуев считает, что выпаривание до пробы требует $1\frac{1}{2}$ часа. Если в вакууме 3 змеевника, то пар вводят в них последовательно, начиная с нижнего, когда уровень сиропа повысится до них. После, по опускании уровня до известной метки, понижают температуру и уменьшают давление усилением действия насоса. Понижение температуры вызывает образование кристалов в пересыщенном растворе. Принимают, что в сгущенном сиропе, представляющем пересыщенный раствор сахарозы, выделение кристалов происходит от сотрясений, вызываемых подкачками. Вводимый сироп, вследствие меньшей концентрации, имеет низшую температуру кипения, чем сироп, находящийся в вакууме и нагретый до своей точки кипения, а потому, входя в вакуум, сироп быстро закипает, как при попадании эфира в кипящую воду, и вызывает сильное движение в жидкости. Сироп, вследствие выделения кристалов, превращается под конец в вязкую, зернистую массу. Пробу ее берут пробным ключом и исследуют. Если ее взять 2 пальцами, большим и указатель-

ным, и отводить указательный палец от большого, то почти вся она остается на большом пальце. Если образчик массы положить на пропускную бумагу, то сироп вбирается в бумагу, и на ней остаются хорошо образованные кристаллы. Кроме того сахаровар берет время от времени пробы на стеклянную пластинку, на которой хорошо видны кристаллы, и по виду их судит о результате варки. Добиваются получения по возможности крупного кристалла, так как с него легче стекает маточный раствор.

Когда варка кончена, впускают в вакуум-аппарат воздух. По прекращении свиста от входящего воздуха, открывают нижний клапан и выпускают все содержимое в кулфану. Варка продолжается 4—6 часов (Ост). Дежонг находит, что для получения хорошего продукта не следует варить слишком быстро и что продолжительность варки должна быть, по крайней мере, 6—8 часов. По Зуеву в 1 вакууме успевают сделать в сутки 4 варки, следовательно, на каждую приходится 6 часов; но из них около часу тратится на выпуск утфиля, парпарку аппарата и наполнение его сиропом.—Получается густая, зернистая масса, называемая *утфилем* (Füllmasse), в количестве 5000—10000 к. По Зуеву, если в сутки делают 12000 п. утфиля, то из 2 вакуумов выпускают по 1500 п. утфиля каждый раз.

Клерс обыкновенно уваривают на кристал, т.-е. до получения кристаллов в горячей жидкости. Менее чистые растворы выпаривают лишь до пробы, т.-е. до получения вязкой жидкости, не содержащей кристаллов, но выделяющей их по охлаждению. Чем чище сироп, тем сильнее можно выпарить его в вакууме, и тем крупнее и многочисленнее будут в нем кристаллические зерна. При быстром кипении и частой прибавке клерса получают более мелкий кристалл, а при медленном кипении и редких подкачках грубое зерно. Прибавка сразу слишком большого количества клерса может растворить уже образовавшиеся кристаллы. Таким образом требуется известное уменьше варить в вакуум-аппарате, чтобы получить продукт желаемых качеств.

В вышеизложенном намечен лишь общий ход работы уваривания клерса. Большие подробности можно найти в цитированных раньше сочинениях по свеклосахарному производству ¹⁾. Но и они не избавят от необходимости учиться сахароварению на практике. Мастер при вакууме, называемый тоже аппаратчиком, следит за увариванием, наблюдая кипение в окна аппарата. Появление в жидкости кристаллов можно видеть в сплесках на стеклах этих окон; с увеличением концентрации волны кипящей жидкости делаются короче и менее подвижными, и кипение происходит спокойнее. Во время варки наблюдаются термометр и барометр и берутся пробы жидкости пробником. При растягиваний пробы сиропа между большим и указательным пальцами может быть 3 случая: 1) жидкость вовсе не образует нити, 2) масса может образовать нить, которая не разрывается при наибольшем расхождении пальцев друг от друга, и 3) образуется нить, которая, дойдя до известной длины, разрывается. В 1-м случае раствор недостаточно гущен, во 2-м он слишком сконцентрирован; 3-ий случай представляет состояние раствора, промежуточное между этими двумя. Затем о

¹⁾ О разных способах варки в вакуум-аппаратах также Icinsky, Wagner's J. 1872, 490. Указания, как вести варку в разных случаях, Steffen, ib. 1891, 871 (патент). Об уваривании сиропа, Schneider, ib. 1892, 754; Curin, ib. 766; Claassen, ib. 1896, 793 (патент); Vibrans, ib. 800; Claassen, ib, 1897, 825, и 1897, 807; Zscheye, ib. 1903, II, 257; Cerny ib. 1904, II 257.

степени концентрации можно судить по длине, до которой можно вытянуть из сиропа нить, по толщине ее и по тому, как она разрывается, напр., загибается ли крючком по разрыве или нет. Вытягивание нити наз. пробой на волос. Средства, которые имеет в своем распоряжении сахаровар, чтобы направлять кипение целесообразно, состоят в подкачках, частых или редких, значительных или малых, и в регулировании температуры кипения, что производится изменением давления в вакууме, посредством ускорения или замедления действия насоса, увеличения или уменьшения притока холодной воды в конденсатор.

Клаасен обратил внимание на то, что кристаллизация сахарозы при уваривании в вакуум-аппарате происходит из пересыщенного раствора и что степень пересыщенности, в связи с температурой и различной чистотой сиропа, бывает различна. Он наз. *коэффициентом пересыщенности* (c) частное от деления количества сахара (Z_1) в 1 ч. воды пересыщенного раствора на количество сахара (Z) в 1 ч. воды насыщенного раствора при той же температуре:

$$c = \frac{Z_1}{Z}$$

Напр. насыщенный при 70° раствор сахара в воде содержит 3,2 ч. его на 1 ч. воды, и если пересыщенный раствор при той же температуре содержит 3,84 ч. сахара на 1 ч. воды, то коэф. пересыщенности $3,84 : 3,2 = 1,2$. По Клаасену при уваривании клерса с чистотой 90—92 коэффициент пересыщенности при образовании кристаллов должен быть не менее 1,2 и не более 1,5—1,6. При кипячении раньше образования кристаллов он должен быть не более 1,2; при непрерывном притоке клерса лучше всего держать его на 1,1, а при периодических подкачках давать ему по введению клерса понижаться до 1,0 и затем медленно повышаться до 1,2. К концу варки коэф. пересыщ. должен быть не ниже 1,2. Но в зависимости от степени чистоты сиропа приходится доводить пересыщение до других коэффициентов. Клаасен изобрел контрольный прибор (Schander, op. с. 621), посредством которого можно узнавать коэффициент пересыщения сиропа, находящегося в вакуум-аппарате, в каждый момент. Отчитывают точку кипения клерса в вакууме и упругость его пара и сравнивают эту температуру с точкою кипения воды при том же давлении. Таким образом узнается повышение т. кип. воды от растворения в нем сахара; из этого повышения, по имеющимся таблицам, можно узнать содержание сахара в растворе. Сравнив это содержание с растворимостью сахара для данной температуры, узнаем коэф. пересыщенности в данный момент. В приборе Клаасена находятся манометр и термометр и 4 линейки с указателями, передвигая которые, соответственно наблюдаем температуре и давлению, отчитывают содержание воды в растворе в данный момент. Прибор Клаасена представляет усовершенствование подобного прибора Курина (Curin), назвавшего свой прибор *брасмоскопом*.

Уваривание на кристал возможно только с сиропом, содержащим много сахара и сравнительно чистым. Если сироп содержит на 100 ч. твердого вещества более 30% несахара, то последний вполне препятствует образованию кристаллов; при 25% несахара кристаллизация происходит трудно и медленно. При 85% сахарозы и 15% несахара кристаллизация идет нормально. Очень нечистые продукты, в особен-

ности сиропа, отделенные от первых кристаллов, не уваривают на кристал, а только до пробы; получаются густые сиропы, в которых при долгом стоянии кристаллизуется сахароза. При уваривании на кристал крупное зерно старается получать при добывании сахарного песка; если же делают головчатый сахар (Brodzucker, Saftmelis), то предпочитают получать мелкие кристаллы. Выше приводились условия, от которых зависит величина зерен сахара. К ним нужно прибавить еще размеры вакуум-аппарата; в крупных аппаратах легче удается получение больших кристаллов, чем в малых.

При уваривании в вакуум-аппарате встречаются два неправильных явления; сильное вспенивание, если дефекация была недостаточна, и отсутствие кипения, несмотря на высокую температуру жидкости. Последнее бывает в присутствии декстрана, или от трудно растворимых кальциевых солей органических кислот. Это перегревание сопровождается побурением жидкости и разложением сахара. При пенистом кипении жидкость может перебросить в конденсатор. Вначале иногда удается остановить образование пены впуском небольшого количества масла или открыванием воздушного крана. При появлении пенистого кипения нужно быть очень осторожным с нагреванием, ведя его слабо и быстро прекращая впуск пара, когда грозит переборс жидкости. Иногда не остается ничего другого, как, прекратив нагревание, выпустить жидкость из вакуума и подвергнуть ее снова дефекации¹⁾.— Остановку в кипении называют *тяжелым* или *жирным кипением*. Если оно происходит от избытка щелочи, то, выпустив жидкость из аппарата и протировав щелочь, нейтрализуют ее кислотой, серною, соляною или фосфорною, тщательно избегая избытка. Фосфорная кислота предпочитается, потому что обладает наименьшею инверсирующею силой. Для удаления вредных кальциевых солей употребляют соду. Иногда тяжелое кипение обусловлено присутствием пектиновокислой извести, при чем пектиновая кислота попала или от неправильной работы диффузоров, или вследствие недоброкачественности свекловицы. Клаасен нашел, что можно заставить кипеть правильно тяжело-кипящий клерс, если во время нагревания вбрасывать в него пар²⁾.

Для очищения вакуум-аппараты моют водою; некоторые из них имеют для этой цели специальные водяные краны. Но одной воды для чистки аппарата часто бывает недостаточно, вследствие накопления известковых осадков, нерастворимых в воде. Для удаления их в вакуум-аппарате наливают слабую соляную кислоту и нагревают паром. Здесь, как и при очистке выпарных аппаратов, должно иметь в виду возможность разъедания железных частей и выделения водорода в таком количестве, что получится внутри вакуума гремучий газ. В Ch. Zeit. 1899 г. (с. 790) был сообщен несчастный случай при такой очистке, когда рабочий для осмотра приблизился с огнем.— Бюлов (Bülow, Ch. Repert. 1906, 159) исследовал грязь, которая получалась при уваривании клерса в вакуум-аппарате, и нашел в ней 9,12—9,5% золы, в том числе 1,17—1,42% меди. Медь наблюдалась только в грязи, полученной в понедельник. Он приписывает это тому, что перед началом новой недели чистились, до получения металлической поверх-

¹⁾ О пенистом кипении клерса, Degener, Wagner's J. 1883, 713.

²⁾ О трудном кипении клерса, Bodenbender, Wagner's J. 1883, 713; Drenkman, ib. 715. Боденбендер сообщил, что трудное кипение наблюдается в некоторые годы и не бывает в другие, и, по видимому, находится в связи с погодой лета и осени.

ности, латунные трубки аппарата, и затем во время варки они разъедались аммиаком, выделявшимся из сиропа. — Бирнбаум и Кокен (Birnbäum, Koken, Ber. 1875, 83) наблюдали сильно кислую реакцию в жидкости, собравшейся в ловушки вакуум-аппарата. В ней оказались искусная кислота, немного масляной, аммиак и бурые пластинки искусно-кислой окиси железа.

Зуев (1915) предложил вести варку и кристаллизацию сиропа и патоки непрерывно так, чтобы вакуум-аппарат никогда не оставался без жидкости. Это достигается таким образом, что время от времени выпускается из вакуума нижняя часть жидкости, где скопляется наиболее концентрированный раствор, а в верхнюю часть впускается нагретый до 75° сироп (или патока)¹⁾.

Чрез замену уваривания сиропа в открытых сосудах увариванием в вакуум-аппаратах значительно уменьшились потери сахара при получении его в кристаллах; но избежать их вполне не удалось и в вакууме. — Панченко (1899) нашел, что коэффициент чистоты клерса 90,51 при уваривании в вакууме до нитевидной пробы (в 40 мин.) понизился до 90,45, при уваривании до утфиля (5 часов) пониз. до 90,28; таким образом, разложилось 0,23% сахарозы. В другом опыте разложилось 0,49% ее. — Иссер (1899) сообщил, что при уваривании клерса нередко значительное количество сахарозы разлагается. Особенно это бывает при уваривании 2-го, 3-го и 4-го продуктов. Он приписывает это частью недостатку щелочности в жидкости, частью инверсирующему действию некоторых составных частей несахара или продуктов перегревания сахара. — Герман и, после него, Олар нашли, что следует избегать слишком высокой температуры при уваривании сахарного раствора. По Олару побурение и разложение наступает уже при 116—120°. — Дегенер (1898) убедился лабораторными опытами, что при уваривании даже нейтральных растворов сахарозы в разреженной атмосфере образуется некоторое количество веществ, восстанавливающих Фелингову жидкость. Он (1888) полагал, что замеченное Липманом присутствие пирокатехина в сахарном песке есть следствие подобного разложения сахарозы водою при высокой температуре, вероятно при содействии небольшого количества щелочи пирокатехин восстанавливает Фелингову жидкость. — Штолле (1903) наблюдал при выпаривании сахарных растворов в вакуум-аппарате карамелизацию и образование вещества состава $C_{12}H_{18}O_9$. — По исследованию Моленды (1905) разложение сахарозы при уваривании в вакууме на нагревательных поверхностях не больше, чем в других местах. Разложение сахара, потемнение раствора, понижение щелочности и усиление восстановительной способности при уваривании тем больше, чем выше температура и дольше нагревание. Нейтральные растворы сахарозы делаются при нагревании скоро кислыми, восстанавливающими Фелинг. жидк., и инвертированными, при чем разлагается сахара больше, чем в щелочном растворе. Разложение сахара в растворе от нагревания не связано с увеличением восстановительной способности, и карамелеобразные вещества, образующиеся в щелочной жидкости, по Моленда, почти не имеют ее. Потемнение щелочных растворов бывает сильнее, чем нейтральных и кислых. Щелочность, произведенная кали или натром, вызывает при нагревании

¹⁾ Описание лабораторного прибора для непрерывной варки и работы с ним: Зуев, О непрерывной варке и кристаллизации сиропа и патоки, в Вестнике Сахарной Промышленности за 1915 г.

более сильную окраску, чем щелочность от извести. — Клаасен (1912), на основании многолетних наблюдений нашел, что потеря щелочности сиропа при уваривания в вакууме гораздо меньше, чем при выпаривания в выпарных аппаратах; она составляет лишь 7—15⁰/₁₀₀ всей потери щелочности свеколовичным соком от начала выпаривания до получения некристаллизующейся патоки. По тому же автору, при достаточной щелочности сиропа можно уваривать 8—12 час. при получении 1-го продукта и 15—20 час. при получении следующих продуктов, употребляя пар 110—120° без заметного разложения¹⁾.

Получение сахарного песка. Продукт уваривания очищенного сиропа носит название *утфиля* (Füllmasse)²⁾. Он представляет сильно сгущенный раствор сахарозы в воде с теми примесями, которые не удалены предыдущими обработками. Это вязкая, полутвердая масса. Утфиль, сваренный на зерно, содержит кристаллы сахарозы уже в горячем состоянии; в утфиле, сваренном до пробы, их еще нет в горячем состоянии, но они выделяются по охлаждению. Равным образом и в утфиле, сваренном на зерно, увеличивается по остыванию количество выделившейся сахарозы. Дальнейшая обработка должна состоять в отделении кристаллов от их маточного раствора. Отделение таким образом кристаллы, если они не представляют твердых скоплений, кусков, называются *сахарным песком*, *сахаром-сырцем* или *сырцевым сахаром* (Rohzucker). Реже сахар-сырец, выделенный из свеколовицы, обращают, без дальнейшего рафинирования, в головчатый сахар, называвшийся прежде *мелсом*. Из отделенного маточного раствора дальнейшим выпариванием и кристаллизацией можно получить новые фракции кристаллов сахарозы, менее чистые, чем в 1-ой фракции. Первую фракцию сахарозы называют первым продуктом, а следующие— *вторым*, *третьим*, *четвертым продуктом*. Вообще же можно назвать фракции, получаемые после 1-го продукта, *вторыми продуктами* (по нем. Nachprodukte). У нас называют их *желтым сахаром*.

Обработка утфиля и получение первого продукта. Первый продукт получается обыкновенно из утфиля, сваренного на кристал. Утфиль первого продукта представляет по охлаждению почти белые кристаллы в смеси с бурой, но прозрачной жидкостью. Отношение между количествами жидкости и кристаллов может быть очень различное, смотря по степени уваривания. По Штамеру (1874) содержание сахара (выделенного и растворенного) в утфиле бывает 68—92⁰/₁₀₀, а воды 6—14⁰/₁₀₀; Шандер (1912) принимает содержание 85—92⁰/₁₀₀ сахара. Дежонг (1910) дает для утфилей, полученных во Франции, Германии и Австрии, содержание сахара (по поляризации) 83,5—90,5⁰/₁₀₀, воды 4,7—7,5⁰/₁₀₀, углекислой золы 2,1—3,5, коэффициент чистоты 90,3—93,9; высшие коэффициенты чистоты и содержания сахара и наименьшие содержания воды и золы имели утфили австрийских заводов. Бородулин³⁾ находил в утфилях, полученных в русском заводе и стоявших 3 дня при обыкновенной температуре после выпуска из вакуума,

¹⁾ О разложении сахара при уваривании: Панненко, Ch. Repert. 1899, 54; Iesser, ib. 375; Lippmann, Ch. Zeit. 1907, 124; Degener, Wagner's J. 1898, 804; Stolle, ib. 1903, II, 256, и 1904, II, 259 (дана таблица потерь сахара в зависимости от температуры; ср. выше примеч. к с. 104); Degener, Jahresb. f. Ch. 1888, 2787; Molenda, Ch. Centralbl. 1905, I, 633; Claassen. ib. 1912, II, 1499 и W. J. 1912, II, 321. Ср. о разложении водных растворов сахарозы при нагревании выше на с. 100 и 101.

²⁾ Пишут тоже „утфель“.

³⁾ Н. Бородулин, Ж. Хим. Общ. 1871, 69.

57,2—72,3% кристаллов; содержание кристаллов шло вообще параллельно содержанию всей сахарозы (кристаллизованной и растворенной), определенному поляризацией. Хорошо сваренный на кристал утфиль должен иметь, по Дежонгу, маточный раствор с чистотой 80—82%. Вес 1 куб. м. утфиля в 93° Брикса Гейсер (ор. с. 55) принимает в 1467 к. и в 90° Бр. 1415 к. По тому же автору (ib. 145) в среднем за год на одном русском заводе утфиль при получении первого продукта, имел 93,8° Бр. и чистоту 90,9, содержал 85,3% сахара.

Состав утфиля по Андрику ¹⁾.

Сухое вещество	92,98—96,94%	Азотаммиач.	
Сахар	85,75—90,70	и амидный	0,011—0,040%
Зола, серникокслая	1,77—3,24	Азот глицин.	0,174—0,466
Органич. несахар	3,62—7,18	K ₂ O	0,919—1,991
Реакция	от кис. до 0,05% CaO	Na ₂ O	0,120—0,199
Азот, весъ	0,322—0,646%	CaO	0,004—0,052
Азот, белочный	0,021—0,056	MgO	0,001—0,100
Азот, осаждаемый фосфор.		Al ₂ O ₃ и Fe ₂ O ₃	0,002—0,026
„ новольфр. кисл.	0,042—0,140	SiO ₂	0,006—0,030
„ в том числе		P ₂ O ₅	0,002—0,019
„ аммиачный	0,019—0,056	SO ₃	0,072—0,196
Азот нитратов	0,005—0,012	Cl	0,050—0,111 % ²⁾

При стоянии в утфиле может развиваться пенное брожение, при чем появляются вещества, восстанавливающие Фелингову жидкость (Герцфельд, 1890). Лафар (Lafar, 1913) нашел, что при этом разлагаются глицины (амидокислоты) с выделением углекислоты; вызывается это разложение микроорганизмами, частью бактериями, частью дрожжами.

Сироп, сваренный до одной и той же концентрации, может дать продукты различного вида, смотря по температуре, которую имел при выпуске из вакуума и по быстроте охлаждения. Утфиль, сваренный на зерно и выпущенный при 62° Ц., может дать кристаллы, несвязанные друг с другом, представляющие сахарный песок. Но если, при той же концентрации, утфиль выпущен при 88—90° Ц., то по охлаждению образуется больше кристаллов и они сростаются друг с другом в плотные массы. По отделении от маточного раствора эти кристаллические массы поступают в продажу в виде головчатого сахара (Brodzucker) и различных кусков (пале, и т. п.). Величина кристаллов сахарного сырца, при прочих равных условиях, зависит от быстроты остывания утфиля; более крупные кристаллы получаются при медленном остывании, тогда как при быстром получаются мелкие. На это же сводится влияние количества утфиля, подвергающегося зараз остыванию; в мелкой посуде и кристаллы получаются и мелкие. Все здесь сказанное о величине кристаллов применяется и к утфилям, сваренным до пробы. Как вести варку и кристаллизацию, т.-е. делать ли сахарный песок и какого качества, или готовить прямо головчатый и кусковой сахар, определяется местными условиями, спросом на тот или другой сорт, тем, будет ли сырец перерабатываться в рафинад на собственном заводе, или будет продан на другие рафинадные заводы, или за границу, и какие требования относительно качества предъявит покупатель.

¹⁾ Andrlík (1900), цитир. в Wohryzek, Ch. d. Zuckerindustrie, 455. Состав первых утфилей австрийских заводов.

²⁾ В утфилях этих были соли органических кислот; последние извлекались эфиром по подкислении утфиля; часть кислот летуча, другая нелетуча.

Для контроля производства сахара определяют вес полученного утфиля и содержание в нем сахарозы. Для суждения о качестве утфиля, кроме определения сахара поляризацией, определяют содержание золы и воды. Вычитая воду и сахар из всего утфиля, узнают в нем количество несахара, а по вычитании из этого золы получают содержание органического несахара. Процентное содержание сахарозы в сумме сахара и несахара представит чистоту утфиля. Утфили при получении первого продукта содержат, по Штамеру (ор. с. 693), 8—22 ч. всего несахара и 4—11 ч. золы на 100 ч. сахара. По тому же автору при уваривании до пробы на одном заводе было получено 12,5% утфиля от веса бураков. Из этого утфиля получено 46,5% 1-го продукта, 18,1% 2-го и 6,2% 3-го; на вес бураков это составит: 5,8% 1-го прод., 2,25% 2-го и 0,8% 3-го, всего 8,85% сахара (ор. с. 724). Валькгоф (Walkhoff, ib.) сообщил, что из хорошего утфиля можно получить 68% 1-го продукта при уваривании на зерно и 60% при уваривании до нитевидной пробы. В последнем случае получается сверх того из утфиля 9,1% 2-го прод. и 3,5% 3-го.

Шандер (ор. с. 784) советует брать пробы из утфилей отдельных варок, смешивать их в банке с притертой пробкою и раз в неделю анализировать среднюю пробу. В ней определяются вес сухого вещества, поляризация непосредственно и после инверсии, щелочность, зола, делаются качественные пробы на известь, сернистую кислоту (в том случае, когда сернистая кислота употреблялась в работе) и обращенный сахар. Для определения веса сухого вещества берут 2—3 гр. утфиля, смешивают с 50 гр. белого песка, сушат $\frac{1}{4}$ часа при 70° и 6—8 час. при 100—110° до постоянного веса. Для определения золы отвешивают в платиновой чашке 3 гр. утфиля, приливают около 2 куб. с. м. крепкой серной кислоты и осторожно нагревают до полного озоления. Если качественная проба покажет порядочное количество кальция (щавелевокислым аммиаком), то титруют его содержание мыльным раствором. Растворив навеску утфиля в определенном количестве воды, находят густоту цвета раствора посредством колориметра Штамера.

Кроме перечисленного выше, находят иногда полезным определять количество кристаллов в утфиле. Бородулин (1871), видоизменив способ Пайена определения кристаллов в сахарном песке, делал это таким образом, что навеску утфиля смешивал с насыщенным раствором сахара в спирте и процеживал; кристаллы, оставшиеся на фильтре, взвешивал. Спирт брали в 70%; по насыщении его чистым сахаром насыщали раствор сернистою кислотою. Она предназначалась для разложения могущего быть в утфиле сахара. Лалеман (1898) определял количество кристаллов в утфиле, подвергая навеску его центрофугированию в ручной центрифуге и взвешивал полученный сахар. Урбан смешивал утфиль с глицерином, процеживал и взвешивал собранное на фильтре ¹⁾.

Андрлик ²⁾ анализировал 13 утфилей и сравнивал их состав с составом диффузионных соков, из которых эти утфили были получены. Сравнение показывало, какие составные части диффузионного сока

¹⁾ Бородулин, Ж. Хим. Общ. 1871, 70; Vivien, Wagner's J. 1894, 824; Pellet, Lallement, Urban, ib. 1898, 850—851; Труды Лабор. Всерос. Общ. Сахароз., Киев, 1913, с. 509 (о глицериновом способе и способе Шейблера).

²⁾ Andriik, Wagner's J, 1900, II, 320.

удалялись дефекацией, сатурацией, процеживанием и выпариванием. Напр., в одном опыте было найдено на 100 ч. сухого вещества:

	В дифуз. соке.	В утфиле.
Зола	2,744 ч.	1,952 ч.
MgO	0,260	0,011
P ₂ O ₅	0,340	0,003
Азот, весъ	0,821	0,415
Азот, белочный	0,216	0,038
Азот, аммиачный	0,125	0,020
Азот, глицинов.	0,295	0,257
Азот, органич. основан- ный (бетаин и др.).	0,024	0,064

Из анализов Андрилика видно, что после всех обработок, с увариванием включительно, из дифузионного сока удаляются преимущественно минеральные составные части: Mg, Ca, Al, Fe, Si, P, серная кислота. Удалялось средним числом 47% всего азота, преимущественно в виде белковых веществ и аммиака, удаляются почти вполне щавелевая кислота, красящее вещество и жир; обращенный сахар так разрушается, что при правильной работе получается утфилъ, не действующий на Феллингову жидкость. Глицины, органические основания, калий и натрий не удаляются.

Отделение кристаллического сахара от остальных составных частей утфиля, представляющих маточный раствор кристаллов сахарозы, производилось в разное время разными способами. Первоначально уваривали до нитевидной пробы. Это делалось в то время, когда сок выпаривали в открытых чренах под обыкновенным давлением. Тогда выливали утфилъ в небольшие, конусообразные сосуды с отверстием внизу, называвшиеся *формами*. Отверстие пред вливанием утфиля запыралось какою-нибудь пробкой и открывалось лишь по прекращении кристаллизации. Для ускорения ее и получения мелких кристаллов, срастающихся в одну плотную массу, утфилъ во время стояния в формах несколько раз перемешивали. Потом, вместо перемешивания утфиля в каждой форме отдельно, выливали его в большоѣ сосуд, где давали остывать, перемешивая время от времени; но раньше полного застывания переносили в формы, где кристаллизация и затвердевание оканчивались, после чего открывали нижнее отверстие формы и давали стекать маточному раствору. Большие чашеобразные сосуды, в которые спускали утфилъ для остывания, назывались *кульфанами* (Kuhler, Kühler, Kùhlpfanne). Дальнейшее усовершенствование состояло в том, что стали варить сироп на зерно в вакуум-аппаратах. Но так как выпущенный из вакуума утфилъ был недостаточно горяч для застывания в формах, то его перед кристаллизацией нагревали. Это делалось тоже в кульфанах, которые снабжали двойным дном для нагревания паром. Вышеупомянутые конусообразные формы теперь редко употребляются на свеклосахарных заводах, но они применяются на заводах рфинальных. В 1845 г. в Америке стали выливать утфили в большие 4-х угольные, желѣзные ящики с двойным дном, при чем верхнее дно состояло из мѣталлической сетки с очень мелкими отверстиями. Пространство между днами сообщалось с вытяжным насосом для вытеснения маточного раствора из кристаллической массы атмосферным давлением. По стекании маточного раствора промывали застывшую кристаллическую массу керсом. На германских заводах вышеупомянутые формы и кульфаны Шютценбах (Schützenbach) заменил переносными, желѣз-

ящми, лакированными ящиками, вмещающими 120—125 к. утфиля. Они были кубической или 5-угольной формы, сверху немного расширяющаяся, около 0,7 м. высоты, со сточною трубкою на передней стороне, и имели двойное дно, подобно американским ящикам, упомянутым выше; верхнее дно состояло из частой сетки. Маточный раствор проходил сквозь сетку и вытекал чрез переднее отверстие ящика. После эти ящики несколько изменили, удалив сетчатое дно; называют же их по прежнему *Шютценбаховыми ящиками*. Диаметр отверстия спереди внизу бывает около 2 с. м.; пред вливанием уфиля это отверстие затыкается деревянной или каучуковой пробкой. На рис. 880 представлен ящик Шютценбаха с утфилем. Роте (Rothe) увеличил эти ящики до емкости в 500 к. утфиля; выпускное отверстие он поместил в дне и закрывал его винтом. Ящики Шютценбаха бывают лакированные или цинкованные. Летом, когда завод бездействует, возобновляют лакировку; в цинкованных ящиках возобновляют время от времени цинковую покрывку. В Шютценбаховых ящиках взвешивают утфилъ, а потому на стенках обозначают краской вес пустого ящика.

Рис. 880.

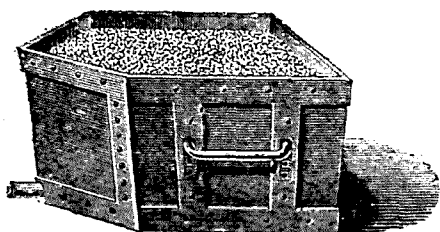
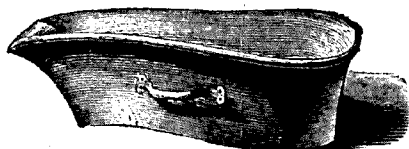


Рис. 881.



Если утфилъ выпускается не в кульфачу, то его собирают в переносные тазы, вроде изображенного на рис. 881, и ими разливают утфилъ по Шютценбаховым ящикам или другим большим вместительным. Иногда утфилъ выпускают прямо в Шютценбаховы ящики, передвигаемые под вакуум-аппаратом. Чтобы избежать приставания сахара к стенкам ящика, перед наполнением ящик вытирали внутри мокрой губкой.

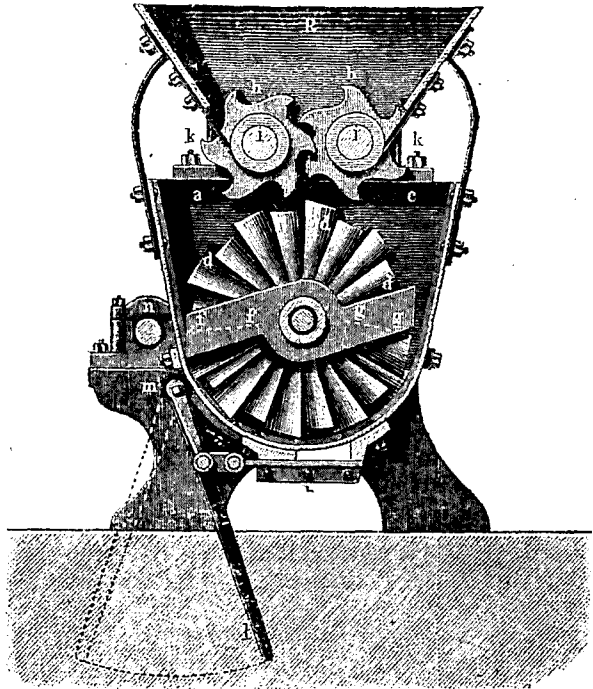
В прежнее время довольствовались стеканием маточного раствора с кристаллизованного сахара при стоянии на сетчатом дне; теперь же обыкновенно удаляют маточный раствор из сахарного сырца вращением на центрофуге. В ящиках, по Шандеру, оставляют утфилъ кристаллизоваться 6—10 час.—По описанию Штамера, до употребления центрофуг, с ящиками поступали следующим образом. Их ставили в комнате, где держали температуру 30—36° Ц., помещая на низких столах такой ширины, что выпускные отверстия у 2 параллельных рядов ящиков обращались наружу и приходились над 2 желобами, отводившими маточный раствор в особый сборник. Пробку у выпускного отверстия вынимали после стояния утфиля 6—12 час., смотря по тому, какой товар желали получить; чем раньше вынимали пробку, тем белее получался сахар, но за то тем меньше был выход его. Через 12—18 час. после открывания отверстия протыкали чрез него острым копьём, на 3—4 дюйма, массу сахара. Через 48 час. по наполнении ящиков протыкали 2-ой раз, но уже глубже, на протяжении 10—12 д.;

при этом ящички ставили на пол, где тоже была темпер. 30—36°, и наклоняли ящички к выпускным отверстиям, на 45° к горизонту. Прокладывание делали еще 1—2 раза. К выниманию и упаковке сахарного песка приступали через 8 дней.

Центрофуги, по сообщению Дежонга, были изобретены в Швеции Ротсом и Зейригом (Rohts, Seyrig) и употреблялись несколько лет при крашении хлопка, прежде чем стали применять их на свекло-сахарных заводах. Кармарш (Gesch. d. Technol. 716), приписывает изобретение центрофуги с вертикальною осью вращения немцу Пенцольду (Penzoldt), жившему в Париже в 1837 г. Пенцольдт применил центрофугу для высушивания тканей.

Сахар, застывший в ящичках, не может быть переносим непосредственно в центрофуги, так как получаются комки, которые трудно разложить равномерно в ситчатом барабане центрофуги. Между тем это безусловно необходимо, так как иначе вращение центрофуги происходит неправильно, и она может сломаться. Поэтому сахарную массу перед центрофугированием измельчают. Достают ее из Шютценбаховых ящичков таким образом. Ящик опрокидывают и в нижнее отверстие его, посредством толстой каучуковой трубки и острого, трубчатого, железного наконечника, вводят сжатый воз-

Рис. 882.



дух; тогда вся сахарная масса вываливается из ящика. Для раздробления, а часто и для разбавления сиропом, если масса слишком тверда, переносят застывший утфил в утфилемешатель. На рис. 882 представлен в поперечном разрезе один из утфилемешателей Фески. Это глубокое железное корыто, в котором вращается вал с ножами *d*, насаженными винтообразно. При вращении вала эти ножи проходят сквозь щели между неподвижными ножами *gg* и *ff*. Над корытом находится воронка *R*, чрез которую бросают утфил; в воронке имеются 2 горизонтальных вала *ii* с сидящими на них зазубренными пластинками *h*. Для разбавления утфиля берут сироп, стекавший в предыдущей операции центрофугирования. По достаточном измельчении и размешивании отодвигают рычагом заслонку *b*, закрывающую широкое отверстие в дне корыта, и выбрасывают измельченный утфил в небольшие сосуды, которыми несут его в центрофуги.

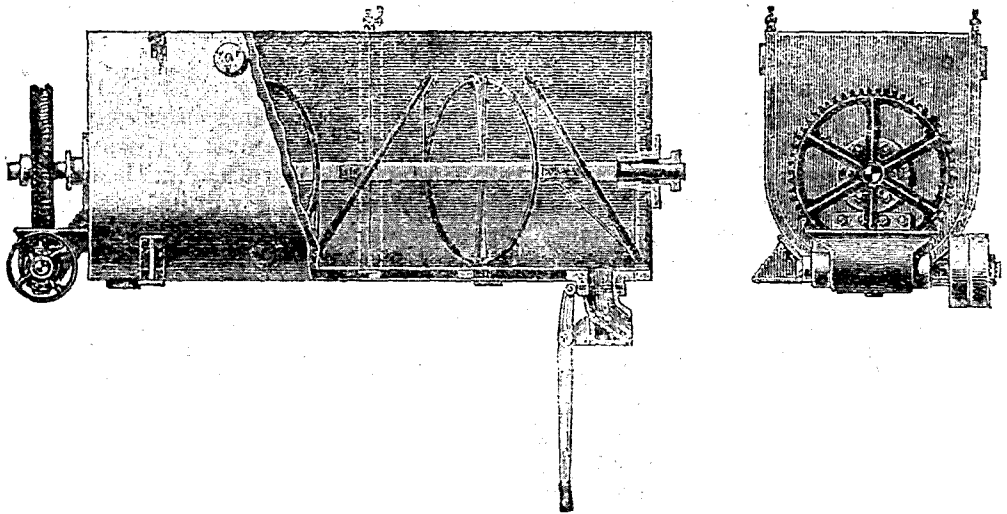
В прежнее время для получения сахара в возможно более крупных кристаллах давали утфилю остывать в полном спокойствии. Вульф (Wulf, 1884) показав опытом, что кристаллы сахарозы хорошо растут, если их взбалтывать с насыщенным раствором ее. Опыт его состоял в следующем. В колбу вносили крупные, буроватые кристаллы сахарозы, называемые кандисом, нагревали до 55—60° и приливали в колбу раствор сахарозы в воде, насыщенный при той же температуре. Колбу окружали полотенцем для замедления остывания и непрерывно взбалтывали. Через час удаляли полотенце, а колбу давали остывать еще час или два. По сливании маточного раствора оказывалось, что кристаллы выросли, и бурое ядро в них было окружено бесцветным слоем. Кристаллизация в движении особенно полезна при выделении сахарозы из очень нечистых растворов. Поэтому первоначально этот способ кристаллизации утфилей применяли при получении вторых продуктов, но после стали применять и для кристаллизации 1-го продукта. Липман (1899) сообщил, что кристаллизация сахара в движении теперь применяется даже для получения заводским путем крупных, отдельных кристаллов, подобных кандису. По сообщению Дежонга Бокэн (Bosquin) еще в 1880 г. предложил прибор для охлаждения утфиля при непрерывном размешивании перед внесением утфиля в центрофугу. Но тогда этот прибор оставлен был без внимания и лишь после опытов Вульфа охлаждение при движении стало распространяться на свеклосахарных заводах ¹⁾.

Для кристаллизации утфиля в движении употребляются *утфилемешатель*, называемые тоже *мешалками-кристаллизаторами* (Maischen, Submaischen, malayeurs), иначе устроенные, чем выше описанный мешатель Фески (с. 303). Здесь нет раздробляющих ножей, а только мешалка. На рис. 883 представлен один из таких новых мешателей в боковом виде (с продольным разрезом) и спереди. Они бывают с простыми и двойными стенками; мешатель на рис. 883 имеет двойные стенки. Это большое корыто, вмещающее всю варю утфиля с прибавлением сиропа, служащего для разбавления. В корыте вращается четырехгранный, горизонтальный, железный вал, к которому прикреплены железные обручи эллиптической формы, насаженные на ось под косыми углами. Вал медленно вращается, около 5 раз в минуту; вращение производится зубчатым колесом, приводимым в движение бесконечным винтом (червяком), который вращается в чугунной коробке, наполненной маслом. Готовая полужидкая масса остывшего утфиля выпускается чрез патрубок, находящийся в дне мешателя и запираемый затвижкой, которою управляют посредством рычага. В промежутке между стенками пускают по желанию холодную воду, когда нужно ускорить охлаждение утфиля, или пар, когда требуется замедлить остывание. Мешатели с двойными стенками употребляются при получении вторых продуктов, а для первого продукта стенки обыкновенно простые. Шандер советует прибегать к искусственному охлаждению лишь в конце остывания, так как иначе выделяются столь мелкие кристаллы, что не удерживаются сетчатую стенкою центрофуги. По Рейсеру утфилемешатель Бока на 1500 п. утфиля весит 24500 п.; груз распределяется на 6 или 8 лап. В мешателе утфилъ разбавляют, если он слишком густ, сиропом, иногда с прибавлением воды. Это

¹⁾ Олар (Aulard) сообщил, что первые опыты кристаллизации при движении были сделаны в Бельгии в 1860 г. Ван Аэртенриком (Van Aertemik).

делается, когда варка велась на зерно; прибавляется тотчас же по выпуске из вакуума, на 1 об. утфиля $\frac{1}{3}$ об. сиропа, стекавшего на центрофуге в предыдущей работе; сироп предварительно нагревается (Шандер). Пускают в ход мешалку и перемешивают до остывания утфиля до известного градуса, напр. до 40° , выше или ниже, смотря по концентрации утфиля. Мешатели располагают непосредственно под вакуум-аппаратом, и ставят их 2. Если вакуум находится в 3-м этаже фабричного здания, то мешатели помещают в 2-м, центрофуги ставят в ряд в 1-м этаже. Над центрофугами располагают рельсы, по которым ходит на колёсах каретка воронкообразной формы. В нее выпускают количество утфиля, достаточное для 1 центрофуги, и передают в последнюю. Если мешатели не могут быть поставлены под вакуум-аппаратами, а приходится помещать их рядом или выше, то мешатели делают закрытыми и поднимают в них утфилъ или напором сжатого

Рис. 883.



воздуха, или посредством разрежения его в них. Для утфиля 1-го продукта насосы неудобны, так как масса слишком скоро твердеет и может застыть в трубах.

Новые утфилемешатели вытеснили на заводах Шютценбаховские ящики частью потому, что последние требуют много ручной работы.— Размешивание утфиля при кристаллизации на некоторых заводах производят вдуванием воздуха ¹⁾.—Клаасен (1894) замечает, что сироп, полученный посредством кристаллизации при движении, при прочих равных условиях, лучше полученного в ящиках, потому что кристаллы крупнее и однороднее. Сверх того и сироп, стекающий с них, жиже. Но если размешивают при кристаллизации очень долго, то чистота стекающего с кристаллов сиропа опускается ниже 70 и на выделившихся раньше кристаллах осаждаются другие, менее чистые; такой сахар труднее рафинируется. Поэтому Клаасен советует размешивать до получения сиропа с коэффициентом чистоты 70—72. Дальнейшее размешивание может увеличить выход сахара лишь на 0,7—0,8%,

¹⁾ Ehrhardt, Wagner's J. 1903, II, 259. Dejonghe, op. e. 322.

что не окупает затраченного времени и ухудшения продукта ¹⁾. Если утфил сварен до коэффициента пересыщения 1,3, то в нем остается лишь 6—7% воды. Такой раствор нельзя охлаждать быстро; его держат несколько часов при 75—80°. Но когда вследствие кристаллизации пересыщенность понизится до 1,1—1,2; тогда можно начать охлаждать медленно. Когда через 18—24 час. температура понизится до 60°, прибавляют достаточно сиропа для разбавления массы. Ее переносят в центрофуги, когда температура опустится до 55°. Кристаллизацию утфилей, сваренных до пересыщения 1,3, трудно вести. Легче работать с более жидкими утфилями, имеющими пересыщенность 1,15—1,2, и такой способ предпочитается. Тогда, при варке до пересыщенности 1,3, утфил в мешателе разбавляют конденсационною водою или соком до получения пересыщенности 1,15—1,2 и содержание 8—8,5% воды. Эту жидкость можно охлаждать с самого начала и в 15—20 час. доводить до 45—55°, с какою температурою вносить в центрофуги. В этом способе работы получается несколько меньший выход, чем с неразбавленным утфилем, сваренным до пересыщения 1,3, т.-е. с более „сухим“; но работа с очень сухими утфилями требует большего внимания (Дежонг).

Измельченную и, если нужно, разбавленную массу остывшего утфиля переносят в центрофугу, где быстрым вращением выжимают, выбрасывают маточный раствор из зернистой кристаллической массы, пользуясь центробежною силою, которая при этом развивается. Назначение центрофуги такое же, как фильтпресса, но она употребляется, когда осадок зернистый, напр. крупнокристаллический, тогда как фильтпресс служит для отделения мелких или клочковатых осадков, преимущественно аморфных.

Центрофуга (Zentrifuge, Schleuder, turbine) ²⁾ для получения сахарного песка представляет дырчатый барабан, могущий быстро вращаться на вертикальной оси, к которой он прикреплен. Барабан (tambour), называемый тоже корзиной (rapièr), имеет дно из литой стали; в центре этого диска находится ступица конической формы. Боковая цилиндрическая оболочка барабана из мягкого железа со множеством отверстий; она окружена внизу обручем из углового железа, прикрепленного к диску винтами. В верхней части барабан поддерживается в своем положении шейкой, обхватывающей ось центрофуги. У больших центрофуг бывает 2-ой железный обруч, окружающий барабан на половине его высоты. Внутри барабана, около стенок его помещают сперва сетку из гальванизированной (покрытой цинком) железной проволоки, а затем сетку из фосфористой бронзы (Дежонг).

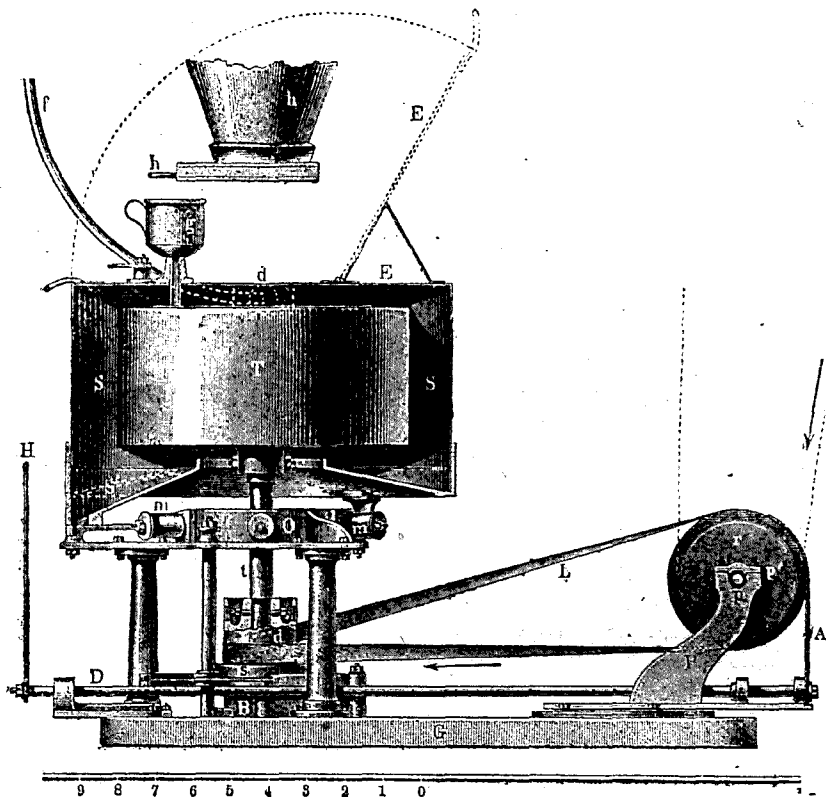
Центрофуги, употребляемые в свеклосахарном производстве, бывают многих систем. Прежде всего они различаются по двигателю, приводящему их в действие. Большею частью на центрофугу действует привод от какого-нибудь центрального заводского двигателя, обыкновенно паровой машины. Но есть центрофуги, заключающие в самих

¹⁾ Claassen, Wagner's J. 1894, 823. Опыты в лаборатории над получением белого сырцевого сахара в разных способах замешивания и центрофугирования произвел Herzfeld, ib. 1903, II, 270. Числовые результаты работы кристаллизации при движении на одном свеклосахарном заводе сообщил Aulard, Ch. Zeit. 1901, 499.

²⁾ Вебер (Крахмальное производство, 161; 1910) называет центрофуги *швырлялки*.

себе двигатель в виде водяной турбины (Пельтоново колесо), в которую вода нагнетается насосом; есть тоже центрофуги,двигаемые электрическим током ¹⁾. Центрофуги с передачею движения обыкновенными приводами различаются по тому, передается ли движение оси сверху или снизу, передача верхняя или нижняя. Те и другие центрофуги могут иметь ось, способную качаться („свободную“) и неспособную („неподвижную“, fixe). В первом случае центрофуга может быть

Рис. 884.



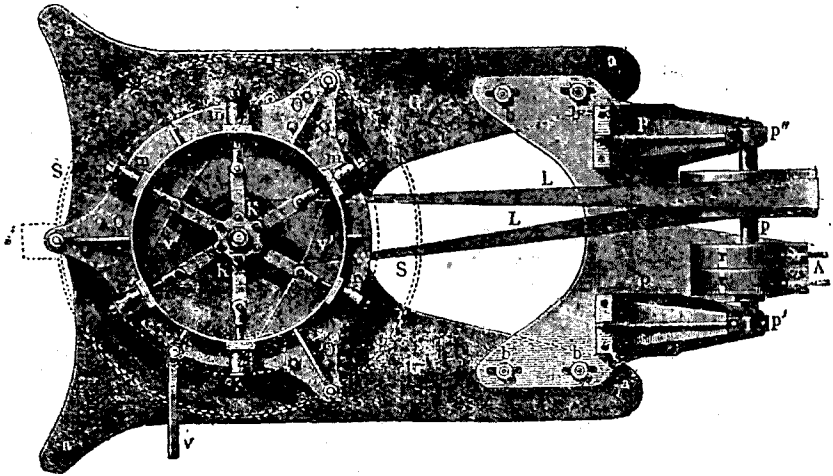
поставлена в каком угодно этаже здания; во втором же ее следует ставить в нижнем этаже, на прочном фундаменте, так как при быстром вращении центрофуга с осью, неспособною качаться, приводит в сотрясение свою опору. У некоторых центрофуг имеется приспособление для опоражнивания барабана вниз; дно барабана имеет тогда широкое, кольцеобразное отверстие, закрываемое заслонкою. Большинство центрофуг наполняется и опоражняется периодически; но есть центрофуги, допускающие непрерывную работу. Теперь употребляются вообще более крупные центрофуги, чем прежде ²⁾,

¹⁾ Dejonghe, op. с. 309, 353 (1910).

²⁾ Описания многих центрофуг имеются в цитир. выше сочинениях Штамера, Дежонга и Шандера. Fesca, Wagner's J. 1867, 430 (центрофуга с непрерывной работой).

Одна из более известных центрофуг представлена на рисунках 884 (боковой вид и частью вертикальный разрез), 885 (вид сверху без кожуха и барабана) и 886 (подпятник вертикальной оси в большем масштабе, чем предыдущие рисунки). Это центрофуга Фески (Fesca) с нижним приводом и свободной осью. Барабан T из котельного железа в 7,5 мм. толщины (отверстия в его стенке на рис. не обозначены) прикреплен к оси t , которая своим нижним, полунаправленным окончанием вращается в подпятнике B ; пята и подпятник делаются из твердого сплава. Для того, чтобы ось t при не вполне равномерной нагрузке барабана могла во время вращения немного наклоняться в стороны, ее шейка K (рис. 885) удерживается в своем положении 6 каучуковыми рессорами m . К шейке K прикреплено 6 горизонтальных распорок, противоположные концы которых, имеющие винтовую нарезку, пропущены через кольцо O . На эти концы насажены, по нескольку штук, каучуковые колечки, которые снаружи прижаты гайкой. Вся машина помещена на основной плите G , на которой

Рис. 885.



находятся подпятник B и 3 столбика; к последним прикреплено кольцо O с шейкой и рессорами. Основная плита имеет 4 отверстия a , через которые пропускаются болты, прикрепляющие плиту к деревянной раме, свободно лежащей на полу. Под плиту около болтов подкладываются небольшие каучуковые пластинки для смягчения сотрясений. Эту центрофугу можно ставить во всяком этаже. Приводный вал p имеет 2 шкива: *рабочий шкив* r , соединенный с валом, и *холостой* r' , свободно скользящий по валу p . На шкив r' перекидывается приводной ремень посредством вил A , когда нужно прекратить вращение центрофуги. Подшипники p' и p'' приводного вала p находятся в стойках PP , основание которых закрепляется 4 болтами b на основной плите g . Около этих болтов имеются щели, позволяющие удалить приводный вал от оси центрофуги, когда приводной ремень L от употребления растянется. Ось t имеет шкив s d (рис. 884), который обхватывается ремнем L . Тут же находится тормоз, состоящий из 2

дугообразных кусков дерева v' (рис. 885), которые прижимаются к оси t посредством рукоятки v , когда, по прекращении передачи движения, ремнем L нужно остановить барабан, продолжающий вертеться по инерции. H (рис. 884) рукоятка, которою управляют при помощи стержня D вилами A для пускания центрофуги в ход или прекращения ее движения. S —кожух, в который летит выбрасываемая при вращении барабана жидкость; она выводится наружу при S' ; h —каретка, которою развозятся заряды утфиля по центрофугам; g —воронка для вливания сиропа, которым промывают кристаллы сахара; fd —паровая трубка, тоже употребляемая при

очистке кристалов от маточного раствора; E —крышка центрофуги, откидывающаяся кверху. Описанная центрофуга делает 1000—1200 оборотов в минуту (Stam-mer, Lehrb. 256, 708). — Чтобы избежать наклонов оси t при неравномерной нагрузке утфиля в корзине центрофуги, Феска снабжает свои центрофуги особым регулятором, состоящим из 4 бронзовых колец, свободно надетых на ось t и заключенных в цилиндрической коробке B внутри барабана, как показано на рис. 887. Если от неравномерной нагрузки корзины ось наклонится, напр., вправо, то кольца, вследствие центробежной силы, отлетят влево и таким образом остановят дальнейший наклон оси вправо.

Рис. 888.

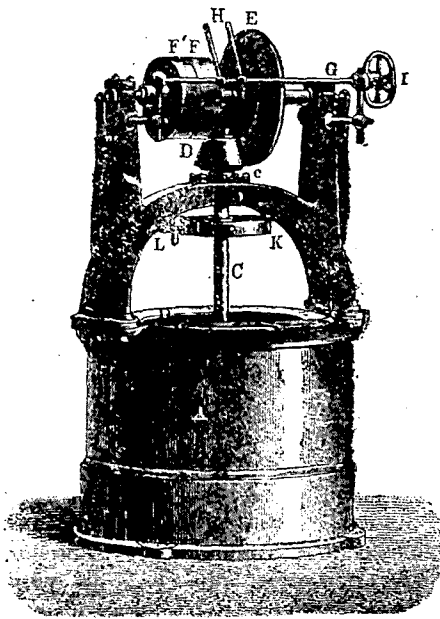


Рис. 886

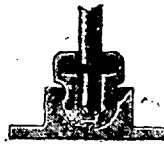
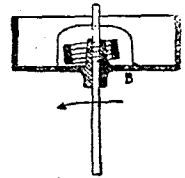


Рис. 887.



на рис. 888 представлена центрофуга с верхним приводом движения и с несвободною осью. A — толстый чугунный кожух, B —вращающийся барабан, прикрепленный к валу C , который упирается внизу в подпятнике, а наверху проходит сквозь шейку c . Передача движения на ось C совершается конусами трения D и E ; F и F' —шківы; H —вилы, которыми перебрасывается передаточный ремень с одного шкива на другой, что делается посредством маховика J и стержня G ; K —тормоз, управляемый рукояткою L . Сироп вытекает из кожуха внизу по патрубку, не показанному на рисунке. Эта центрофуга более безопасна, чем предыдущая, потому что в случае разрыва барабана полету

кусков препятствует толстый чугунный кожух. Но в ней нет приспособлений для равномерного движения барабана, и ее можно по-

мещать только в нижних этажах. — К центрофугам с верхней передачей движения и свободною осью барабана принадлежит центрофуга Вестона (Weston). Верхний конец ее оси проходит сквозь кольцо, прикрепленное к балкам, проложенным под потолком заводского помещения. Между кольцом и осью каучуковая прокладка, а на верхний конец оси навинчена массивная гайка, препятствующая оси провалиться вниз. Эта ось совершенно неподвижна. На нее надета полая ось, на которой уже находится барабан центрофуги, а также приводный шкив. Полая ось насажена на неподвижную ось таким образом, что может свободно вращаться на ней, не соскальзывая вниз. Этому препятствует ряд колец, надетых на нижний конец неподвижной оси, и муфта, соединенная с пологой осью и скользящая по верхнему из колец. Таким образом, в машине Вестона корзина центрофуги висит на потолке. Есть центрофуги Вестона, имеющие двигателем водяную турбину в самой центрофуге. По Васильеву (1904) центрофуги Вестона очень распространены. — Центрофуги с нижней передачей движения и с несвободною осью называются английскими.

Центрофуги с неподвижною осью вращения имеют преимущество перед центрофугами со свободною осью в меньшей трате движущей силы, потому что в последних часть силы затрачивается на сжимание каучуков, помещенных в машине. Прежде употребляли небольшие центрофуги, с диам. 70—80 с. м. Но удорожание ручной работы заставило перейти к более крупным центрофугам. Производительность их чрез это не увеличилась, потому что крупные центрофуги нельзя вращать столь быстро, как мелкие, вследствие опасности разрыва барабана. Дежонг высчитал, что при наибольшей скорости на периферии 50 м. в секунду, как безопасной, барабаны с диам. 75 с. м., 1 м. и 1,25 м. должны делать 1270, 955 и 763 оборота в минуту. Вследствие этого при всех 3 диаметрах перерабатывается одно и то же количество утфиля. С употреблением более прочных барабанов у центрофуг стали допускать большую быстроту вращения, доводя скорость на периферии до 65 м. Вообще центрофуги на свеклосахарных заводах делают 1000—1200 оборотов в минуту. По Шандеру, барабанам в 0,8 м. внутреннего диам. и 0,35 м. высоты ситяной поверхности, с зарядом в 125 к. утфиля, можно давать 1200 оборотов в мин.; если же барабан имеет диам. 1 м., высоту ситяной поверхности—0,45 м. и вмещает 225 к. утфиля, то число оборотов должно быть не более 1000 в мин. Количество утфиля, вносимого в центрофугу, бывает, смотря по величине ее, от 50 до 400 к. Вблизи оси центробежная сила мала; поэтому утфилъ старается помешать к периферии барабана. Вследствие этого в большинстве центрофуг находится в середине барабана конус, внутри которого проходит ось центрофуг. У некоторых центрофуг барабан имеет внутри цилиндрическую оболочку, параллельную боковой поверхности барабана, и утфилъ размещается кольцом между ними. В виду возможности разрыва барабана от центробежной силы при очень быстром вращении, барабан должен делаться из прочного материала. Обыкновенно берется ковкое железо; чугун и медь не должны употребляться для стенок барабана. Стенки бывают или спаяны, или склепаны, или сварены, но не соединяются накладкой. Отверстия, просверленные в стенках барабана, уменьшают их прочность. Для возможного меньшего ослабления их отверстия располагают в шахматном порядке. Барабаны от употребления изнашиваются и ослабевают вследствие

разъедания сахарным раствором; поэтому необходимо время от времени их осматривать и заменять новыми ¹⁾.

Работа с центрофугами ведется так. Сообщив барабану круговое небыстрое движение рукою, вносят в него определенный вес утфиля, Его должно наложить равномерно в барабан, для того чтобы кристаллы тоже ложились равномерно по стенке; в противном случае движение центрофуги идет неправильно. Ось может наклоняться в сторону наибольшей нагрузки, и барабан может колотиться о кожух и вызвать поломку машины. Для равномерной укладки утфиля нужно, чтобы он был хорошо размешан, не содержал крупных комков. Если утфилль очень жидок (при выделке вторых продуктов), то его вводят, когда центрофуга уже пущена в движение. Должно остерегаться вносить утфиля больше, чем назначено для данной центрофуги, так как перегрузка может вызвать разрыв барабана во время вращения. Когда барабан наполнен, его закрывают крышкой, если таковая имеется при центрофуге, и рабочий надевает приводный ремень на шкив, двигающий барабан. Скорость вращения тоже должно давать не больше назначенной. Для контроля ее есть прибор, навинчиваемый на верхний конец оси барабана. Это закрытый, цилиндрический, стеклянный сосуд с водою. Под влиянием центробежной силы верхняя поверхность воды делается вогнутою; чем больше скорость, тем выше поднимается вода по стенкам сосуда и ниже опускается центральная часть ее. На стенках нанесены деления, которые показывают, какому числу оборотов соответствует каждое положение низшей точки вогнутой поверхности воды.

При вращении барабана вытекает из центрофуги сироп. Для полного вытекания его требуется различное время, смотря по величине центрофуги и быстроте вращения. Большею частью стекание после 4—5 минут вращения прекращается. Когда перестанет стекать жидкость из спускной трубы, то для получения более белого продукта вливают немного крепкого и чистого раствора сахара, продолжая вращать барабан. Это наз. *заливкою клерсом, пробеливанием* (clairçage, Decken). По Дежонгу вливают 2—3 л. сахарного раствора в 30° Боме; по Тавилдарову берут 8% клерса по весу утфиля. Вместо прибавки сиропа или после него вводят в центрофугу водяной пар; при чем поступают двояко: одни вводят пар трубкой внутрь барабана, другие—вне его, в промежуток между барабаном и кожухом центрофуги. Второй способ был изобретен на русском свеклосахарном заводе, но потом распространился и на германских заводах, где его называли *русским паровым пробеливанием*, russische Dampfdecke; он считается более совершенным, чем введение пара внутрь барабана. Когда пар вводится снаружи барабана, он только нагревает его, отчего маточный раствор делается подвижнее и легче выбрасывается из скопления кристаллов, но кристаллы при этом растворяются незначительно. При введении пара внутрь барабана не только происходит нагревание его, но и сжижение пара; образовавшаяся вода растворяет некоторое количество кристаллов сахара. Недостатком „русского парового пробеливания“ является сильное разогревание центрофуг, вызывающее высокую температуру в помещении, где они стоят, что тягостно для работающих в нем. Штамер советует для устранения этого неудобства окружать кожух цен-

¹⁾ Дальнейшие подробности о прочности барабанов: Васильев, Несчастные случаи на свеклосах. заводах, 60.

трофуг веществом, не проводящим теплоту. Иногда вытеснение маточного раствора из сахара производят небольшим количеством воды. Впуск пара при пробеливании продолжают до тех пор, пока сахар не побелеет достаточно и жидкость не будет стекать почти бесцветною, для чего требуется, напр., 3—4 мин. Тогда прекращают передачу движения центрофуге и затем останавливают вращение барабана тормозом. При торможении центрофуги следует остерегаться делать это внезапно, на всем ходу ее, ибо за этим может последовать разрушение барабана или его оси. Не должно оставлять барабан в движении после того, как прекращен впуск пара, ибо сахар тогда так высыхает, что его нельзя вынуть без повреждения барабана. По Тавилдарову вся операция центрофугирования, с нагрузкой и выгрузкой, продолжается 15—20 мин.¹⁾ Вытекающий под конец пробеливания, слабо окрашенный сироп можно употреблять для заливки при центрофугировании следующей порции утфиля.

По окончании центрофугирования и остановке центрофуги вынимают из нее сахар медною или деревянною лопаткой с короткою рукояткою и перекладывают в мешки, которые переносят в амбар, или передают туда транспортером без мешков. Там рассыпают сахар по деревянному полу или помостам для окончательной просушки. Для ускорения ее температуру этого помещения немного повышают (до 30—40°) особою печью. Сахар оставляют на полу или помостах 1—2 суток, перелопачивая несколько раз. Затем упаковывают.

Тавилдаров отличает *горячее* и *холодное пробеливание* утфиля. В первом случае пускают в центрофугу нагретый утфил, а во втором остывший. При горячем пробеливании утфил из вакуума переводится в большой сосуд с мешалкой, откуда по размещивании разносят утфил по центрофугам черпаками или небольшими сосудами, которые называются басонами и вмещают количество утфиля, достаточное для одной центрофуги; об этих сосудах см. выше на с. 302 (рис. 881). При холодном пробеливании утфил, выпущенный из вакуума, оставляют остывать в больших сосудах (кульфанах, утфилемешателях) часов 12 и следовательно перерабатывают в центрофугах через смену. Дальше поступают, как при горячем пробеливании.—В 1912 г. обычный способ пробеливания на русских заводах состоял в том, что давали стечь на центрофуге большей части патоки, потом делали небольшую заливку и наконец пускали пар. При этом собирали 2 оттека, редко 3 (Шумилов).

Иногда утфил трудно отбеливается; его приходится дольше центрофугировать, чем утфил, легко отбеливающийся. Это бывает, когда кристаллизация велась неправильно и образовалось слишком много кристаллической муки. Трудно отбеливаются пенистые утфили. В них пена образуется во время размещивания утфиля, вследствие попадания и задерживания воздуха.

Работа с центрофугами соединена с некоторым риском, и на свекло-сахарных заводах считают центрофуги самыми опасными приборами после паровых котлов. При чрезмерной быстроте вращения или перегрузке барабана может произойти взрыв его. При этом он разрывается на куски, получающие большую метательную силу. Эти взрывы могут сопровождаться поранениями, переломами конечностей и смертью ра-

¹⁾ Дежонг (ор. с. 307) сообщает, что в малых центрофугах всю операцию, в том числе нагрузку и выгрузку, можно производить в 2 минуты.

бочих при центрофугах. Поранения и переломы происходят и независимо от взрывов, если рабочие попадают каким-либо образом в центрофугу, находящуюся в движении. По сообщению Штамера (1881) при работе 2440 центрофуг на 285 германских свеклосахарных заводах за несколько лет приходилось средним числом около 1 смертного случая в год от разрыва барабанов и около 1 случая смерти от собственной неосторожности. Для уменьшения опасности от разрывов окружают барабаны панцырями, помещая их как можно ближе к барабану. Кроме того необходима большая осторожность в обращении с центрофугами по отношению к быстроте вращения и нагрузке. Для устранения случайных поранений рабочих во вращающейся центрофуге накрывают ее легкой железной крышкой, и рабочие не должны опускать в нее руки, лопатки или какие-либо другие предметы. Дотрогивание лопаткой делалось, чтобы узнать, освободился ли сахарный песок от патоки. Но для этого должно пользоваться какими-нибудь другими признаками, напр. видом и количеством стекающей жидкости. Должно заметить, что внутренность быстро вращающегося барабана кажется неподвижною; и это может вводить в заблуждение лиц, видящих центрофугу в работе первый раз.—Кроме взрывов центрофуг от центробежной силы в технической литературе отмечены взрывы во время центрофугирования утилей, содержащих много селитры. Такой случай наблюдал Дельвиль на утиле, содержащем 15—20% кристаллов калийной селитры¹⁾.

Продуктом всей вышеописанной работы является высший сорт сахарного песка или сахара-сырца, называемый *первым продуктом*. По Тавилдарову он в сухом состоянии представляет почти чистую сахарозу; по поляризации содержание ее 99,0—99,8%. Иена (Ie·a, 1890) сообщил, что первый продукт может содержать от 93 до 98% сахара (по поляризации) и 0,5—2,0% золы. Вероятно, в разных местах готовят первый продукт с различною степенью чистоты.

Получение вторых продуктов. Маточный раствор, стекающий с 1-го продукта и содержащий еще много сахара, уваривают в вакуум-аппарате большею частью до нитевидной пробы. На кристал он уваривается с трудом вследствие большого содержания примесей. Уваренный сироп спускают в большие кристаллизаторные сосуды, 4-хугольной формы, очень глубокие и объемистые. Они стоят в помещении, имеющем 35—40°. По окончании кристаллизации массу крошат в утилемешателе и удаляют патоку в центрофуге. Таким образом получают 2-й продукт, представляющий более мелкие кристаллы, чем первый. Он содержит до 92% сахарозы, имеет светлобурый цвет, и его приходится очищать перед отправкою в продажу. Его маточный раствор на некоторых заводах опять уваривается и кристаллизуется и дает 3-й продукт; на французских заводах этого большею частью не делают. Маточный раствор 3-го продукта или 2-го (где его не уваривают) оставляют стоять несколько месяцев в больших железных сосудах, при чем кристаллизуется 4-й (или 3-й) продукт, еще более темный. Остается наконец чернобурый сироп, который уже не кристаллизуется. Этот сироп наз. *зеленою* или *кормовою патокою*.

Случается, что утили, сваренные для получения вторых продуктов, разлагаются с образованием пены. Это разложение называется неправильно *пенистым брожением*. Оно бывает довольно редко и

¹⁾ Delville, Wagner's J. 1878, 804; Gallois, ib. 1893, 371.

сопровождается образованием густой пены на поверхности утфиля; при нем не происходит ни большого выделения газа, ни карамелизации. Липман (1887) описал пену, как бурую, полужидкую массу противного запаха, в котором слышится запах масляной кислоты. Она состояла, главным образом, из кальциевых солей жирных кислот и тех же кислот свободных. Липман выделил из этой пены декстрины и фитостерин. Большинство наблюдателей (Липман, Дегенер, Карч) отрицает участие бактерий в образовании пены, ибо температура утфиля слишком высока для жизни бактерий. По мнению Карча (Karsz) разложение, вызывающее образование пены может происходить вследствие перегревания сахарозы или обращенного сахара, когда утфиль выпускается при слишком высокой температуре. Клаасен наблюдал образование пены при переработке дурносохранных и загнивших бураков¹⁾.—Липман (Ch. Centr. 1912, I, 266) сообщил, что на одном сахарном заводе заметили образование пленок хитина при долгом стоянии разбавленного водкою сиропа, стекавшего при центрифугировании утфиля.

Закристаллизовавшийся утфиль 2-го продукта прежде вносили для отделения маточного раствора в Шютценбаховы ящики; только пробку из выпускного отверстия вынимали позже и в ящиках держали дольше, чем утфиль 1-го продукта. По Штамеру пробку вынимали через 24 часа по наполнении ящика и оставляли сахар лежать в нем 9—10 дней. Теперь же обыкновенно отделяют 2-й продукт от его маточного раствора центрифугой. Штамер замечает, что центрифуги были употреблены впервые в свеклосахарном производстве именно для отделения 2-го продукта от его маточного раствора. При употреблении центрифуг уже не пользуются Шютценбаховыми ящиками; утфиль 2-го продукта выпускается в железные ящики с мешалкой, емкостью напр. в 2 куб. м., и по окончании кристаллизации переносится в центрифуги.—Утфиль 3-го продукта, по тому же автору, вносится в еще более крупные кристалловательные сосуды, в 6—10 куб. м., поставленные в помещении, нагреваемом паровыми трубами до 30—36°. Третий продукт можно центрифугировать лишь при достаточной величине кристалла. Если кристаллы слишком мелки, то центрифугирование невозможно, ибо кристаллы пройдут сквозь сетку. Получение достаточно крупного кристалла достигается надлежащим ведением варки в вакууме и соответственной кристаллизацией выпущенного утфиля. Если кристаллы слишком мелки, то дают стечь с них сиропу, насколько возможно, и оставшиеся кристаллы растворяют в свекловичном соке до его процеживания или перерабатывают вместе с другими, третьими продуктами.—Сироп, стекающий с 3-го продукта, еще раз уваривают до слабой нитевидной пробы, доводя перед выпуском утфиля температуру до 90—95°, посредством впуска небольшого количества воздуха. Утфиль выпускают в очень большие резервуары, до 30 куб. м., стоящие в теплом подвале, или в ямы, вырытые в земле и выложенные кирпичем. Здесь кристаллизуется сахар очень медленно; можно ускорить кристаллизацию повторным нагреванием (трубами) до 50°. Получается черная кристаллическая масса, которую подвергают центрифугированию по окончании заводской кампании, лишь в августе или сентябре. Если 4-й продукт выделится в таком состоянии, что его

¹⁾ Lippmann, Wagner's J. 1887, 916; Herrfeld, Degener; ib. 917; Claassen, Lippmann, Jahresb. f. Ch. 1888, 2789; Lippmann, Ch. Zeit. 1899, 108.

нельзя центрофугировать, то с ним поступают, как с 3-м в подобном случае. При уваривании 3-го и 4-го продуктов чаще приходится иметь дело с жирным кипением (см. выше с. 296), чем при получении 1-го и 2-го. — Второй продукт по отбеливанию присоединяют к первому; иногда поступают так же и с третьим, если он достаточно бел. В противном случае третий продукт, иногда с примесью 4-го, продают, как второй сорт сахарного песка, идущего на рафинирование, как и первый сорт. Иногда 3-й и 4-й продукты идут на приготовление мелиса; иногда их растворяют в воде, очищают и вновь уваривают¹⁾.

Относительные количества 1-го, 2-го и 3-го продуктов очень различны в разных случаях, потому что они зависят от чистоты сиропа, способа варки и кристаллизации. Напр., на одном заводе, по Штамеру, было получено 12,5% утфиля 1-ой варки, считая на вес бураков. Из этого утфиля выделили 46,5% 1-го продукта, 18,1% 2-го и 6,2% 3-го. Вообще вес фракций кристаллического сахара быстро убывает с возрастанием порядка фракции; вместе с тем убывает и чистота их. Напр., 1-й утфил, сваренный до пробы, содержал, по тому же автору, 81% сахара, 8% несахара и 11% воды, чистота его была 91. После стояния в Шютценбаховом ящике и центрофугирования без пробелки получено 59,1% сахара от веса утфиля; этот 1-й продукт содержал 94% сахара, 2,05 несахара и 3,95 воды, чистота была 97,87. Маточный раствор 1-го продукта был уварен до уд. в. 1,483; утфил тогда содержал 74,4% сахара, 14,85% несахара и 10,75 воды, чистота 83,4. Из него, без пробелки, получено 31,8% 2-го продукта, содержащего 92% сахара, 4,65 несахара и 3,35 воды, чистота 95,2. Маточный раствор 2-го продукта был уварен до уд. в. 1,478 и дал утфил, содержащий 64% сахара, 25,9 несахара и 10,1 воды, чистота 71,2. По центрофугированию без пробелки получено 27,86% 3-го продукта, содержащего 89% сахара, 7,3 несахара и 3,7 воды, чистота 92,4. Йена (Jena в Post Ch.-techn. Anal. II, 292; 1890) дает содержание во вторых продуктах (желтом сахарном песке) сахара 87—95% и золы 1,8—4%.

По сообщению Тавилдарова (ор. с. I, 440) уваривание сиропа, стекавшего с 1-го продукта, производится в вакуум-аппаратах, называемых *паточными*, которые отличны от вакуумов, служащих для получения 1-го утфиля. Второй утфил спускают в 4-хугольные железные ящики в 2—3 куб. м. и подвергают медленному остыванию в помещениях с температурой 35—40°, где оставляют 8—12 дней, после чего перемешивают в утфил-мешателе с сиропом и затем центрофугируют. На некоторых заводах 2-й продукт не пробеливают, на других же делают паровую пробелку и тогда получают сахар, годный в продажу. Выход 2-го продукта 35—43% относительно веса сиропа, стекавшего с 1-го продукта; содержание сахара 90—95%. По уваривании сиропа, стекавшего со 2-го продукта, выпускают 3-й утфил при 80° Ц. в резервуары емкостью 8—10 куб. м. в помещении, имеющем 30—35°, где кристаллизуют 1½—2 месяца или долее. Получается 3-й продукт в количестве 15—25% по весу сиропа, стекавшего со 2-го продукта. Третий продукт содержит 85—90% сахара. На русских заводах вторые продукты, или „желтый сахар“, не поступают в продажу, а перерабатываются на заводе, их получившем, в 1-ый продукт, применяя

¹⁾ Формы, в которых кристаллизуется сахароза из патоки, описал Шааф Schaaf, Wagner's J. 1883, 791).

2 способа. Один способ состоит в растворении желтого сахара в сатурованном соке, выпаренном (в выпарном аппарате) до 35° Брикса, при чем доводят этим концентрацию до той степени, при которой можно направлять сок в вакуум-аппарат. Подвергают желтый сахар иногда „переварке“, состоящей в том, что растворяют его в кипящей воде, процеживают через полотняные фильтры, потом через угольные и затем уваривают в вакууме, производя в сущности обыкновенное рафинирование.

Предложено несколько других способов переработки сиропа, стекающего с первого продукта. Некоторые из них имеют целью выкристаллизовать весь сахар, способный кристаллизоваться, однократным увариванием в вакууме и получить при этом патоку с соляным коэффициентом 4,5—5,0; это значит, что на 1 ч. солей она содержит 4,5—5,0 ч. сахара ¹⁾.—Уваривание сиропов на вторые продукты представляют вообще более трудное дело, чем уваривание на первый продукт. Нужна большая опытность сахаровару, чтобы вести варку по обычной нитевидной пробе. Иногда эту пробу заменяют показаниями сахарометрического ареометра. Пользуются также вышеупомянутым (с. 295) прибором Клаасена и его вспомогательными таблицами.—Когда кристаллизацию вторых продуктов производят в неподвижно стоящих утфиллях и количество выделившихся кристаллов сравнительно небольшое; то по окончании кристаллизации масса разделяется на кристаллический осадок и жидкость на нем стоящую. Конец кристаллизации обнаруживается осветлением этой жидкости. Перед перенесением сахара в центрофугу жидкость сливают с осадка. Кристаллизация в спокойствии требует много времени, работы и топлива; последнее вызывается необходимостью держать помещения нагретыми. Введение с 1890 г. кристаллизации в движении представляет в этом отношении усовершенствование, так как движение значительно сокращает время кристаллизации.

Кристаллизацию утфилей вторых продуктов в движении производят в приборах, называемых мешалками-кристаллизаторами, о которых говорилось выше (с. 305). Для кристаллизации вторых продуктов они представляют большую частью закрытые цилиндры, стоячие или лежащие, с мешалкой, делающей не более 2 оборотов в минуту. Цилиндр часто окружают кожухом, чтобы можно было пускать, смотря по надобности пар или холодную воду. При получении 2-го продукта этот способ кристаллизации введен на большей части германских и австрийских свеклосахарных заводов. Кристаллизация в движении не только сокращает время получения продуктов, но и кристаллы дает более чистые и светлые даже из последних маточных растворов. При кристаллизации в движении применяются 2 способа. Бок (Вок) уваривает сироп до нитевидной пробы и выпускает утфилль в кристаллизатор, в котором уже находится кристаллическая масса сахара; при перемешивании существующие в этой массе кристаллы будут лишь нарастать на счет сахара в пересыщенном растворе, внесенного в утфилле. Клаасен поступает иначе: ведя надлежащим образом варку, он получает кристаллы уже в вакууме, т.-е. уваривает на зерно. Подробности этих работ см. в цитир. выше соч. Шандера.—Последний маточный раствор,

¹⁾ Новые способы переработки маточного раствора 1-го продукта описаны в Dejonghe op. с. 318—332, и Schander op. с. 709—720. Hanus, Wagner's J. 1893, 820 и 1894, 822; Claassen, ib. 1898, 807; Mittelstaedt, ib. 808; Schnell, ib. 1903, II, 262, 263; Vibrans ib. 263, Eger ib. 265.

патоку, считают достаточно освобожденным от сахара, способного кристаллизироваться, если коэф.ч. чистоты зеленой (окончательной) патоки 60. В некоторые годы удается понизить его до 58 и 56, в особенности, если последнюю кристаллизацию продолжают несколько месяцев. По Клаасену, если ведут работу до получения зеленой патоки с коэф.ч. чистоты 58, то при уваривании сиропов до нитевидной пробы должно вести варку до оставления следующих содержаний воды при данной чистоте сиропа:

Коэф.ч. чистоты сиропа.	Содержание воды.	Коэф.ч. чистоты сиропа.	Содержание воды.
68	11,5%	63	13,2%
67	11,8	62	13,5
66	12,2	61	13,8
65	12,5	60	14,1.
64	12,8		

Таким образом, чем грязнее сироп, тем больше воды нужно оставлять в получаемом утфиле.

По Зуеву (1915), на свеклосахарных заводах большею частью бывает 1 вакуум для 1-го продукта с 2 мешалками-кристаллизаторами и 1 вакуум для вторых продуктов с 6 мешалками кристаллизаторами. В сутки успевают сделать $1\frac{1}{2}$ варки патоки на утфиле.

Для контроля получения вторых продуктов берут образчик из каждого утфиля нескольких варок в банку с притертою пробкою и после перемешивания берут навески для анализа. Отвешивают 250 гр. утфиля в тарированном стакане со стеклянною палочкою. Прибавляют приблизительно равный вес горячей воды и размешивают до полной однородности. По остывании доливают холодною водою до получения в точности двойного веса взятого утфиля. В разбавленном растворе определяют содержание сахара аерометром Балинга или Брикса и поляризацией, и оба полученных числа помножают на 2. В 10 гр. неразбавленного утфиля титруют щелочь.

Делают качественную пробу на известь. Измеряют густоту цвета колориметром Штамера. При более тщательном исследовании находят истинное содержание сухого вещества сушкою 2—3 гр. утфиля с 50 гр. белого песка, как это делается при высушивании утфиля 1-го продукта. Сиропа анализируются как утфили.

Сахарный песок или сахар-сырец. Сахарный песок по выниманию из центрофуг подвергается некоторым дополнительным обработкам прежде, чем отправляется в торговлю. В барабане центрофуги он отлагается на стенках слоями, которые неодинаковы по составу, отчего затрудняется взятие средней пробы. Затем в вынудом из центрофуги сахаре находятся комочки и корочки, частью легко разваливаемые, частью твердые. Наконец, этот сахар влажен, и его нужно высушить. Помещение для хранения сахарного сырца часто устраивается в верхнем этаже, где его рассыпают по полу. Туда доставляют сахар в мешках, ящиках (поднимаемых иногда лифтом), в вагонетках, элеваторами, винтовыми транспортерами. Так как при передаче последними очень ломаются кристаллы сахара, то изобретены транспортеры в виде длинных желобов, в которых ломка кристаллов устранена. Для приведения сахарного песка в однородность перемешивают его деревянными лопатами. От хорошего сахарного песка требуется, чтобы он состоял из

отдельных кристаллов и не содержит комочков и корочек. Рыхлые комочки не вредят, если сырец пойдет на рафинирование, потому что они легко растворяются в воде; но твердые комочки могут не вполне раствориться. Мелкие узелки иногда образуются во время центрофугирования, или выделяются как корочки во время уваривания или замешивания в утфилемешателе. Твердые узелки происходят через сплавление отдельных кристаллов в вакууме, когда в нижней части его жидкость не находится в достаточном движении или когда нагревательная поверхность выше уровня сиропа и на нее попадают брызги раствора и там пригорают. Для удаления узелков сахарный песок просеивают сквозь проволочные сита. Отделенные ситом узелки можно растворить в сагурированном соке при следующей работе.

Средний состав хорошего сахара сырца (Rohzucker), по Осту, в Германии такой: 93,5% сахарозы, 1% органич. несахара, 1% золы, 1,5% воды, следы (редко более 0,2%) обращенного сахара. Во Франции, по Дежонгу, делают белый сахарный песок, поступающий в непосредственное употребление, и буроватый сорт, идущий на рафинадные заводы. Состав этих сортов колеблется в следующих пределах: 98—99,8% сахарозы, 0,5—0,05 золы, 0,6—0,1 воды и 0,9—0,05 других примесей (Dejonghe, op. c. 317). Штример (Strohmer, Wagner' J. 1903, II, 286) находил сахар-сырец многих австрийских заводов составленным так: 0,01—0,69% воды, 99,1—99,95 сахара по непосредственной поляризации, 0,01—0,1 золы, 0,02—0,29 органич. несахара, восстанавливал 15—59 мгр. меди при определении обращенного сахара по способу Герцфельда.—Тавилдаров (1889) заметил, что в Германии и Австрии вырабатывают сахар-сырец менее доброкачественный, чем в России, и первый продукт содержит там 96—98% сахарозы. В России, по тому же автору (op. c. I, 444), 1-й продукт содержит 99,59% сахарозы, 0,18 воды и 0,3 несахара; 2-й прод.—93,4% сахарозы, 2,2 воды и 4,4 несахара. Егоров (Технич. Анал. 224; 1914) дает следующие числа для русского сахарного песка: поляризация около 99,7—99,8%, цветность 0,8—1,5 единиц Штаммера, 0,03—0,6% золы, 0,03—0,6% воды, обращенного сахара нет. В лежалом сахарном песке содержание воды до 0,15—0,3% и более; в нем встречается обращенный сахар в количестве до 0,2% и более. Лаборатория Всерос. Общ. Сахарозав. в Киеве (Труды Лаб. 391; 1913) считает нормальным русский белый сахарный песок такой, в котором нет обращенного сахара, определяемого по Герцфельду, поляризация около 99,7%, воды около 0,15% и золы около 0,03%.—По анализам Боденбендера (1873) 3 образца 1-го продукта содержали 94,7—95, 1% сахарозы, 2,51—3,46 несахара, 1,44—2,59 воды и 1,11—1,41 золы, коэф. чист. 96,5—97,4; 11 образцов 2-го продукта содержали 88,1—93,0% сахара, 4,28—8,36 несахара, 2,36—3,99 воды, 2,34—4,08 золы коэф. чист. 91,33—95,6; 3 образца 3-го продукта содержали 90,8—93,3% сахара, 5,0—6,03 несахара, 1,43—3,17 воды, 2,76—2,8 золы, коэф. чист. 93,77—94,85 (Stammer, Lehrb. 803; 1874). По числам, приводимым Кенигом (Ch. d. menschl. Nahrungsmit. II, 385; 1880), в сырце свекловичного сахара находили: 1,09—5,3% воды, 90,6—96,8 сахарозы, 1,25—3,26 орган. несахара и 0,76—2,69 золы.—В следующей таблице приводится состав 3 образцов сахарного сырца, анализированного в Германии¹⁾.

¹⁾ Stade, Wagner's J. 1883, 732; Dubke, ib. 1885, 691; Bercht, ib. 694; Strohmer, ib. 1903, II, 269. Анализ Берхта см. выше.

Состав сахарного песка.

	Штаде, 1883.	Дубке, 1885.	Штромер, 1903 ¹⁾ .
Сахар	96,39%	96,8%	96,0%
Несахар (весь).	2,01	—	—
Вода	1,60	1,38	1,55
Зола	0,99	0,91	1,00
Орган. несахар.	—	0,91	1,45
Обращ. сахар.	—	0,21	2)
SO ₃	—	0,01	—
CaO	—	—	0,03
N	—	—	0,12

Зола сахарного песка, 1-го продукта по анализу Гейденприма³⁾

CO ₂	25,73%	Al ₂ O ₃	0,12%
SiO ₂	0,59	CaO	3,52
SO ₃	6,29	MgO	0,17
Cl	4,10	K ₂ O	50,88
P ₂ O ₃	0,24	Na ₂ O	7,50
Fe ₂ O ₃	0,20	Сумма	99,34

Герцфельд и Ланге⁴⁾ встречали образцы сахарного песка, содержавшие мышьяк, в количестве 0,00005—0,0001%. Они приписывают происхождение его ископаемым углям, на которых обжигался известняк. Если углекислота, выделявшаяся при этом, недостаточно промывалась водою, то летучие мышьяковистые соединения могли быть уносимы углекислотою в сатурационный котел и задерживаться раствором сахара. Считают полезным, чтобы сырец имел слабо щелочную реакцию, ибо тогда лучше сохраняется. Если сырец совершенно нейтрален, то при сохранении получает кислую реакцию, что вызывает инверсию некоторого количества сахарозы. Штромер⁵⁾ для избежания порчи сахарного песка при сохранении считает нужным присутствие не менее 0,03% извести или эквивалентного количества щелочи.—Сахарный песок может содержать немного рафинозы. В сырце, получаемом в Германии и Австрии, содержание рафинозы столь незначительно, что нет надобности ее определять в анализе. Во вторых продуктах, а также в сахаре, добываемом из патоки, бывает больше рафинозы, чем в 1-м продукте⁶⁾.—Валер и Плимер (Waller, Plimmer, Ch. Centr. 1903, II,

¹⁾ Сырец имел светлый буроватый цвет и щелочную реакцию. Сахар определен поляризацией, зола взвешена в виде сернокислых солей. По способу Клерже найдено 96,2% сахара. Выход рафин. сахара (rendement) 91.

²⁾ При определении по способу Герцфельда обращ. сахара не оказалось, а по способу Иессера (Jesser) найдено 0,049%. Способ Герцфельда состоит в восстановлении Фелинговой жидкости, как обыкновенно, и в переведении закиси меди в метал. медь (водородом), которая взвешивается. Способ Иессера основан на титровании децинормальной щелочи до и после кипячения с обращенным сахаром, продукты разложения которого щелочью нейтрализуют определенное количество последней. Способ Иессера дает немного больше обращ. сахара, чем спос. Герцфельда.

³⁾ Heidegrim in Stammer Lehrb. d. Zuck. 804 (1874). Там приведены анализы еще 2 образцов золы 1-го продукта, сделанные тем же химиком. Анализы золы сахарного песка: Wallace, Wagner's J. 1878, 842; Macdonald, ib. 843.

⁴⁾ Herzfeld u. Lange, Ch. Centralbl. 1911, I, 1459.

⁵⁾ Strohmcr, Jahresh. f. Ch. 1888 г., 2786.

⁶⁾ О рафинозе см. выше с. 168. О рафинозе в сахарном песке: Lippmann Wagner's J. 1911, II, 294; Strohmcr, ib. 295; Sachs, Ch. Centralbl. 1914, I, 1118 Molenda, ib. 1978.

1457) нашли в одном образце свекловичного сахарного песка 0,375% бетаина.

Об употреблении сахарного песка см. дальше.

При анализе сахарного песка определяют содержание сахарозы (поляризацей), воды, золы, обращенного сахара, свободной щелочи. Органический несахар вычисляют на основании содержания сахарозы, воды и золы, принимая все нехватящее до 100 у суммы этих содержаний за органический несахар. Вычисляют теоретический выход рафинада; это наз. нахождением *rendement*, *Rendement*. Некоторые определяют содержание кристалов в сахаре-сырце; иногда измеряют цветность водного раствора.

Для определения содержания сахарозы в Германии растворяют 26 гр. сырца в воде, прибавляют немного свинцевого уксуса, разбавляют до 100 куб. с. м., процеживают и наблюдают вращение плоскости поляризации в слое в 200 мм. Если сахар содержит рафинозу, то поляризационный прибор покажет содержание сахара больше действительного; тогда инверсируют разбавленную кислоту и вновь измеряют вращение плоскости поляризации (определение сахарозы по способу Клерже). Иногда, не делая определения по способу Клерже, отмечают лишь, во избежание недоразумений, что определение сахара сделано поляризацией. Фрюлинг предложил при определении сахара поляризацией не давать процентов его, а писать просто „поляризацию“, понимая под нею условное процентное содержание сахара.—Обращенный сахар определяют Фелинговою жидкостью, вводя поправку на небольшое восстановление закиси меди, производимое сахарозой. Часто ограничиваются качественною пробой¹⁾.—Соли определяют сжиганием по прибавлению нескольких капель серной кислоты и вычитании $\frac{1}{10}$ найденного веса сернокислых солей (способ Шейблера).—Воду находят посредством медленного сушения, под конец при 110°C .

Достоинство сахарного сырца в Германии и Франции определяют между прочим по теоретическому выходу из него чистого сахара, рафинада, что наз. по нем. *Rendement*. Условно определяют этот выход, вычитая из количества сахарозы, найденного поляризационным прибором, пятерное количество золы. Напр. для сырца с поляризацией 96,5 и содержанием золы 1%, выход рафинада (*Rendement*) будет $96,5 - 5 \times 1 = 91,5$. При этом принимается, что при рафинировании 1 ч. золы делает некристаллизующимися 5 ч. сахарозы. Этот способ расчета вышел повидимому из Франции. Пелиго еще в 1851 г. высказал, что 1 ч. соли препятствует кристаллизации 4—5 ч. сахара. В заводскую же практику коэффициент 5 для теоретического расчета выхода рафинада из сырца ввел Монье (*Monnier*) в 1862 г. После этот способ расчета перешел в Англию и Германию. Липман (1892) показал, что этот способ определения достоинства сырца неудовлетворителен, потому что количество получаемой при рафинировании патоки зависит не только от количества солей, но и от количественного отно-

¹⁾ Об определении обращенного сахара в сахарном песке, *Jungfleisch Wagner's J.* 1890, 917; Васильев, *Ch. Centralbl.* 1904, I, 227; Pellet, *ib.* 1914, I, 295; Труды Лаборатории Всерос. Общ. Сахароз., Киев, 1913 г., с. 445 и 473; Saillard, *Ch. Abstracts*, 10,979; Maquenne, *ib.* 980, 1108, 1280. См. выше, примеч. 2-е.

²⁾ Об определении воды в сахарном песке в Трудах Лаборат. Всерос. Общ. Сахароз., Киев, 1913 г., с. 391.—Подробности различных вышеприведенных определений см. в *Schander Handb. d. Zuckerf.*, 794 (1912); Егоров, *Технич. Анализ*, 2-е изд., 221 (1914). Анализ сахарного песка по международному соглашению в Париже в *Wagner's J.* 1900, II, 343.

шения между золою и граничным несахаром, от качества последнего, от содержания воды в сырце и от способа работы при рафинировании. Эти заключения Липмана были подтверждены другими. Соответственно этому предлагались некоторые изменения в определении теоретического выхода рафинада. Напр., по одному из видоизменений из найденной поляризации вычитают не только 5-ное содержание золы, но и 5-ное содержание обращенного сахара¹⁾.—По замечанию Липмана (Ch. Zeit. 1907, 124) в Германии и Австрии одно время жаловались на ухудшение сырца. Главные причины этого заключались в небрежной работе и чрезмерном возвращении сиропов, стекающих при центрофугировании, а также в небрежном и неравномерном уваривании. По мнению Липмана все это обуславливалось тем, что сырец покупался на основании теоретического выхода рафинада (Rendement), определяемого вычитанием 5-ного содержания золы из поляризации. При такой оценке совершенно упускали из вида 2 важные обстоятельства: качество кристаллов и количество их в сырце. Получали при анализе сырца одинаковый теорет. выход рафинада в 2 образцах, содержание кристаллов в которых различалось на 7%. Такие 2 образца не могли дать одинаковое количество рафинада. Соответственно этому некоторые химики предпочитают определять достоинство сахарного песка для рафинирования по содержанию в нем кристаллов сахарозы²⁾.

Для определения достоинства сахарного песка, кроме результатов анализа, о которых говорилось выше, имеют значение еще следующие качества его. Кристаллы должны быть блестящи, с острыми ребрами и по возможности однородны. Присутствие среди кристаллов мучнистого вещества и матовых зерен может служить указанием негодности такого сахара для некоторых рафинадных заводов. Цвет должен быть как можно светлее; желтый сахарный песок должен иметь чисто желтый цвет. Красноватая, краснобурая или серая окраска указывает на присутствие железа и на неудовлетворительную сатурацию. Хороший сахарный песок должен быть сух на ощупь и не иметь липкости. Липкость служит признаком неудовлетворительного состава несахара (Шандер).

Сакс³⁾ сообщил, что одно английское техническое общество разослало образцы одного и того же сахарного сырца нескольким десяткам теххимиков Зап. Европы для определения, как велики могут быть разногласия в результатах анализа по общепринятым способам исследования сахарного песка. В 81,2% всех определений поляризацией отступления от средней величины были менее 0,2°; 94,6% менее 0,3; только в 11 поляризациях из 663 отступления были больше 0,4° и только у 3 более 0,5° от среднего. Определения обращенного сахара были все согласны между собою. Зола первых продуктов определялась точнее, чем вторых. В 84% всех определений золы отступления от среднего были не более 0,03% и в 97,1% не более 0,06%. Опре-

¹⁾ Об определении теоретического выхода рафинада: Lippmann, Wagner's J. 1892, 774; Mittelstadt, ib. 1896, 812, и 1898, 819; Rydlewski, ib. 1896, 813.

²⁾ Koydl, Wagner's J. 1906, II, 271; Herzfeld u. Zimmermann, Ch. Centralbl., 1912, I, 1047. Об определении количества кристаллов в продуктах свеклосахарного производства, выше, с. 300. Способ Шейблера определения количества кристаллов в Stammer, Lehrb. d. Zuckerfabr. 792 (1874). Об определении сахарозы в сахарном песке Павленко в Трудах Лабор. Всерос. Общ. Сахароз. Киев 1913 г. (с. 600).

³⁾ Sachs, Ch. Centralbl. 1914, I, 1118.

деления воды в первых продуктах тоже несколько точнее, чем во вторых; отступления от среднего были не более 0,2⁰/₀ у 87,3⁰/₀ всех определений и не более 0,3⁰/₀ у 96,3⁰/₀ ¹⁾).

Химический контроль производства сахара, выходы сахара из свекловицы. На свеклосахарных заводах производится вообще довольно тщательный химический контроль добывания сахара. Определяют вес взятой в работу свекловицы и содержание в ней сахара; затем определяют вес полученного утфиля и его содержание сахара. Определяют также содержание его во всех отбросах. При добывании сахара всегда бывают потери: он остается в вылащенной резке, в воде, выбрасываемой из диффузоров, в дефекационной и сатурационной грязи; некоторое количество сахара разлагается во время выпаривания в вакууме. Небольшое количество сахара может уноситься в выпарных и вакуум-аппаратах с парами и оказываться в конденсационной воде. Пелле (1906) находил иногда в 100 куб. с. м. воды конденсаторов 0,26—0,51 гр. сахара.

Липман (Ch. Z. 1904, S1) сообщил, что средняя потеря сахара при получении его из свекловицы бывает 1⁰/₀ на 100 ч. сахара, бывшего в свежей свекле. Здесь заключаются все потери во время производства.—Пини (Pini, Ch. Z. 1904, 498) допускал возможность потери сахара во время уваривания. Рашкович (в Киеве) приписывал потерю сахара в диффузорах действию бактерий. Но Клаасен не допускает разложения сахарозы в диффузорах действием энзимов и бактерий, если работа ведется быстро и при достаточно высокой температуре.—Иена (в Post, Ch.-techn. Anal. II, 256) принимал, что при правильной работе теряется в воде, спускаемой из диффузоров, не более 0,2⁰/₀ сахара относительно веса бураков и в вылащенной резке 0,3—0,4⁰/₀ по отношению к тому же весу. По Осту в дефекационной грязи терялось в одном случае 0,17⁰/₀ сахара.—Пелле ²⁾ дает следующую таблицу распределения сахарозы по различным продуктам свеклосахарного производ-

	На 100 гр. сахарозы, бывшей в свекловице	
	При плохой работе.	При хорошо веден- ной работе.
Сахарный песок (I-III прод).	69 гр.	77 гр.
Потеря в резке.	5,5	3
„ „ воде из диффузоров	2,0	1
„ „ дефекац. и сатурацион- ной грязи	4,5	2
Потеря в костяном угле	1,0	0
„ различные	2,5	1
Сахароза в патоке	15,5	16

ства. Таким образом при тщательной работе потери сахара значительно уменьшаются, но количество сахара в патоке остается почти одинаково при всякой работе. Количество сахарозы в патоке зависит от качества переработанной свеклы.

Сакс (Sachs, Wagner's J. 1894, 820) нашел на 9 свеклосахарных заводах потери сахара за исключением потерь при диффузии, 0,35—

¹⁾ О влиянии осаждения основным уксуснокислым свинцом на точность поляризации сахара, Pellet, Ch. Centralbl. 1907, II, 1193 и 1911, I, 1766. О возможной погрешности при определении сахара поляризацией по способу Клерже Stanek, ib. 1914, I, 1704.

²⁾ Pellet в Wurtz, Diction. 1-re Suppl. 1475.

1,22⁰/₀. Из них потеря в дефекационной и сатурационной грязи 0,07—0,23⁰/₀; остальное (0,15—1,03⁰/₀) представляло потери от неизвестных причин (unbestimmbaren Verluste).—Шнель (Schnell, ib. 1908, II 221), при правильной диффузионной работе на заводе, получил следующий результат. Внесено в работу в бураках 23,04⁰/₀ сухого вещества с 15,6⁰/₀ сахара, в отрезанных корневых концах 0,15⁰/₀ сухого вещества с 0,08⁰/₀ сахара и в диффузионной воде 0,06⁰/₀ сух. вещ.; всего 23,25 к. сухого вещества и 15,68 к. сахара на 100 к. свекловицы. Получено на 100 к. свекловицы: в I продукте—13 к. сух. вещ. и 12,67 к. сахара, во II прод.—0,97 к. сух. вещ. и 0,92 п. сахара, в патоке—1,56 к. сух. вещ. и 0,95 к. сахара, в выслащенной резке—6,65 к. сух. вещ. и 0,26 к. сахара, в воде, спущенной из диффузоров, 0,33 к. сух. вещ. и 0,08 к. сахара, в дефекационной грязи—0,74 к. сух. вещ. и 0,16 к. сах., неизвестной потери 0,64 к. сахара.—По Тавилдарову (ор. с. I, 443), на русских заводах в кампанию 1885—1886 гг. средний выход сахара был 8,58 к. и патоки 3,49 к. на 100 к. бураков, а на германских заводах 8,98 к. сахара и 2,99 к. патоки ¹⁾.

Выше неоднократно упоминалось о потерях сахара в производстве от неизвестных причин. Высказывалось мнение, что эти потери кажущиеся, что они происходят частью от неточности употребляемых аналитических способов, частью от употребления неверных коэффициентов при вычислениях. Пелле (1887), напр., указал, что вычисление содержания сахара в свекловице посредством общепринятого содержания сока в ней 95⁰/₀ давало больше сахара, чем в действительности находилось его в свекле, и что с фактором 93 или 92 получался более верный результат. Неточность в определении сахара поляризацией может произойти от присутствия оптически деятельного несакара, меняющего знак вращения после действия извести. По Мюгге (1904), потери от неизвестных причин при нормальной работе не должны превышать 0,25⁰/₀, и только при переработке плохого материала они могут доходить до 0,6⁰/₀. Герпфельд (1914) находит, что в обыкновенных условиях потеря сахара от неизвестных причин должна составлять, по крайней мере, 0,5⁰/₀; меньшая этого потеря заставляет подозревать неточность употребляемых весов. Потеря от карамелизации сахара при выпаривании бывает не более 0,1⁰/₀, кажущаяся потеря от присутствия других оптически деятельных веществ тоже не больше 0,1⁰/₀. Таким образом, причины потерь в 0,3—0,4⁰/₀ остаются пока не выясненными ²⁾.

Клаасен (1904) определил расход тепла в свеклосахарном производстве. На 100 к. бураков тратится всего 63 к. пара, в предположении, что он получается из воды при 95°. Из тепла, приносимого этим паром, теряется 3,2⁰/₀ на пути от парового котла к выпарному аппарату, 6,3⁰/₀ теряются вследствие охлаждения паропроводов и цилиндров, 46⁰/₀ уходят с водою из конденсаторов испарительных приборов, 12,7⁰/₀ уносятся водою, сжижающеюся в нагревательных трубах этих приборов, 1,6⁰/₀ уходят в утфиле и сахарном песке, 8⁰/₀—в выслащенной резке и воде, спускаемой из диффузоров, 1,6⁰/₀—в фильтрпрессной

¹⁾ Выходы сахара на многих германских заводах в кампанию 1874—1875 гг. сообщены в *Stammer Ergänzungsband zu dem Lehrb. d. Zuck., 488 (1881)*. О потерях в свеклосахарном производстве имеется: *Herrmann, Verlustbestimmung u. Betriebskontrolle d. Zuckerfabrikation, 1905*.

²⁾ О потерях сахара в производстве от неизвестных причин. *Pellet, Wagner's J. 1887, 899; 1895, 824; Ch. Centrabl. 1911, I, 1766; Strohmeyer u. Salich. ib. 1906, I, 1855; Claassen, W. J. 1895, 824; Herzfeld, Chemical Abstracts 9, 1405 (1915)*.

грязи, 12,7% теряются вследствие охлаждения в паропроводах, чанах, подогревателях, выпарных аппаратах и при сатурации; 7,9% составляют неизвестные потери, напр., от неплотности приборов, сумма 100. Клаасен замечает, что для уменьшения потерь тепла в свеклосахарном производстве нужно давать паровым трубам надлежащие размеры и хорошо защищать их от охлаждения.

Бунге (Произв. силы Рос. IX, 43) сообщил, что в 1894—1895 гг. на русских заводах расходовали на получение сахарного песка 20—44 ч. дров или 10—22 ч. каменного угля на 100 ч. перерабатываемой свекловицы. По сообщению Зуева (Вестн. сах. пром. 1914 г.) расход каменного угля в сахарном производстве, вследствие введенных усовершенствований, понизился с конца прошлого столетия с 60 фун. до 30 фун. на берков. свеклы¹⁾.

Сохранение сахарного песка. Сахар-сырец портится при сохранении. Порчу сырца приписывают недостаточной щелочности его и действию микроорганизмов, которые раньше были в сахаре или после в него попали. Гредингер замечал расположение к порче, когда сырец сохраняется в местах с высокой температурой, или когда упаковывается в горячем состоянии, или когда бросается в кучу. Замечено, что в мешках сахарный песок лучше сохраняется, чем в насыпную (Герцфельд, 1903). Штамер советует хранить сырец в сухих и проветриваемых помещениях, в не очень высоких кучах, высотой не более 8—10 ф. Раз начавшееся образование обращенного сахара продолжается и в закупоренных склянках. По Штамеру, Липману, Шене (1906), порче подвергается преимущественно сырец, плохо очищенный, содержащий много сиропа. Разложению содействуют влажность, если ее более 2,5%, и большое количество несахара (в особенности азотистые вещества); вреден также остаток загрязненной, бродящей воды.

Порча сырца выражается в закисании, потемнении, инверсии сахарозы и появлении кислого запаха. Нейтральная или щелочная реакция переходит в кислую, и уменьшается выход рафинада. Инверсия может быть последствием появления кислой реакции или действия энзима, вырабатываемого микроорганизмами. Изменения этого рода наблюдаются при хранении сырца более полгода, а иногда и ранее. Сырец, анализированный Штримером (1903) и состав которого был приведен выше (с. 319), после 4 месяцев хранения принял темнобурый цвет, содержал 90,35% сахара по непосредственной поляризации и 92,35 по определению способом Клерже, 2,47% воды, 1,27 золы (в виде сернокислых солей), 5,91 орган. несахара, 3,65 обращенного сахара (по спос. Герцфельда), 0,05 азота. Теоретический выход рафинада 84. Реакция была щелочная и соответствовала 0,07 СаО. Число бактерий (кокки) за 4 месяца увеличилось. На заводе, где хранился этот сырец, приписали его порчу тому, что он был сброшен в кучу теплым. Сравнение приведенного сейчас состава с первоначальным показывает, что в нем уменьшились содержание сахара и теоретический выход рафинада (Rendement); в то же время увеличились содержание воды, органического несахара и обращенного сахара. Этот случай показывает

¹⁾ О расходах тепла на свеклосахарных заводах: Зуев, «Теплота в сахарн. произв.», Харьков 1913; Pokorny, Wagner's J. 1898, 803; Claassen ib. 1904, II, 261; Dejonghe, ср. с. I, 332 (1910). Дежонг советует иметь на свеклосахарном заводе по крайней мере 2 паровые машины, чтобы не останавливать работу в случае порчи одной машины. Он сообщает, что на этих заводах стали употреблять иногда электрические двигатели.

также, что щелочность сырца не гарантирует вполне от порчи, и что не всегда порча сопровождается появлением кислой реакции. Герцфельд (1903) тоже нашел, что щелочность сырца не всегда предохраняет его от порчи, и он наблюдал, что сахар, имевший кислую реакцию, сохранился хорошо, тогда как сахар со щелочной реакцией испортился. Однако все же сырец со щелочной реакцией на фенолфталеин в большинстве случаев оказывается более стойким при сохранении, чем имеющий кислую реакцию. К тому же заключению пришли и другие (напр., Шгромер, 1888, Липман, 1896, Шене, 1906). Шгромер находит нужным содержание щелочи в сырце, эквивалентное 0,03% СаО. Позже (1893) он высказал, что сырец, имеющий щелочность, эквивалентную 0,033% СаО и содержащий не более 3% воды, может сохраняться в сухом месте по крайней мере год. Рыдлевский (1897) считает необходимым титровать щелочь с фенолфталеином в сырце перед его хранением.

В разлагающемся сырце развиваются грибы, кокки, бактерии. В 1 гр. сырца Шене (Schöne, 1906) находил весною от 400 до 16000 микроорганизмов; чем сырее и кислее сахар, тем больше. По мнению Шене развитию микроб содействуют азотистые вещества, находящиеся в сырце.—В виду возможной порчи сырца при хранении выгодно переработывать его скорее на рафинад; но этому препятствуют иногда акцизные правила, требующие хранения неприкосновенного запаса сахарного песка.

Роланд (Rohland, Wagner's J. 1913, I, 622), заметив, что сахарная вода способна разъесть бетон, советовал покрывать его в кладовых для хранения сахарного песка каким-нибудь непроницаемым для воды веществом. Разъедающее действие сахарной воды на бетон наблюдал и Шик (Schick, ib.); по его показанию, уже при 0,25% сахара вода получает способность делать цемент негодным.

Патока. *Патокой* (die Mellase) называют в свеклосахарном производстве последний маточный раствор кристаллизации сахарозы, сироп, из которого нельзя получить кристаллы этого вещества ни стоянием, ни новым увариванием, несмотря на то, что содержание сахарозы в сиропе может составлять около половины веса. Кристаллизация не происходит, потому что этому препятствует накопление в жидкости большого количества других веществ, несакхара. Патока может получаться при добывании сахара-сырца из свекловичного сока непосредственно, при делании рафинада (*рафинадная патока*) и при извлечении сахарозы разными способами из первоначальной патоки свеклосахарных заводов. Патока, получаемая непосредственно при переработке свекловичного сока и представляющая последний маточный раствор всех продуктов сахарного сырца, носит название *черной, зеленой или кормовой патоки*. В торговле называют „патокою“ сиропообразные продукты, не подходящие под вышеприведенное определение; называют так сиропы, способные еще кристаллизовать сахарозу. Это бывает в тех случаях, когда свеклосахарный заводчик находит, по существующим ценам, невыгодным вести кристаллизацию сахара до конца, а предпочитает продавать сироп, способный кристаллизоваться, напр., на винокуренные заводы или на другие надобности¹⁾.

Кормовая патока представляет темную или зеленовато-черную, непрозрачную, густую жидкость, солоновато-сладкого вкуса и непри-

¹⁾ Кроме того есть патока крахмальная.

ятного запаха. В неразбавленном виде имеет 85—86% Балинга (45°Б.) содержит средним числом 50% сахарозы (46—53%) и 16—19% воды (Штример); обыкновенно реакция патоки щелочная.

По сообщению Шандера (1912), на германских заводах в последние года получали около 2½% кормовой патоки от веса свекловичной. По Рейсеру (1913), из 100 п. свекловичной получается 2,5—4,5 п. кормовой патоки¹⁾. Для хранения ее должны быть на свеклосахарном заводе сборники. Сборник на 40000 п. патоки, по Рейсеру, весит 930 п.

Неразбавленная кормовая патока имеет, по Штрамеру, уд. в. около 1,4545. Но она нередко бывает разбавлена промывною водою, и тогда показывает уд. в. 1,4118—1,4267. Кельнер (Kellner, Ch. Repert. 1900, 214) анализировал 12 образцов патоки, частью кормовой, частью рафинированной, частью составлявшей отброс добывания сахара из патоки; их уд. в. был больше, от 1,679 до 1,709. Напротив, меньшие удельные веса наблюдались в патоке французских заводов: Пелле (Pellet, W, J. 1878, 824) нашел средний уд. в. многих образцов 1,391, Паннюль (Pagnoul, ib. 825) сред. для 120 образцов 1,405. — Грегер (Gröger, 1898) сравнивал вязкость (по времени истечения) патоки с вязкостью чистых растворов сахарозы при том же удельном весе и нашел, что чистый раствор сахара течет медленнее патоки. Из этого видно, что неспособность сахара кристаллизоваться из патоки не может быть объяснена большою вязкостью ее. — Патока имеет вращательную способность вправо; но она обусловлена не одною сахарозою, а и некоторыми составными частями органического несахара, из которых одни могут вращать плоскость поляризации вправо, другие—влево. Но так как сахароза по количеству сильно преобладает над этими спутниками, то и является возможность определять количественное содержание сахара в патоке по поляризации. Нужно только помнить, что это определение включает некоторую погрешность. — Дивис (Divis, 1876) делал опыты центрофугирования патоки в сосуде со сплошными стенками (стеклянными), вращая этот сосуд в охлаждающей смеси с температурой—11°. На стенках образовался слой твердого вещества, но он имел почти тот же состав, как жидкая часть. — При правильно веденной работе патока должна иметь щелочную реакцию. По Клаасену (Claassen, 1912), нормальная щелочность свекловичной патоки должна быть не ниже 0,05, и не выше 0,12—0,15, лучше всего 0,07—0,1. Если она ниже 0,05, то есть возможность, что 1-й и 2-й продукты сахара „не совсем здоровы“, при хранении их щелочная реакция может исчезнуть. Если щелочность выше 0,12—0,15, то могут происходить затруднения при варке. — Бурый цвет патоки, по Герцфельду (1906), хорошо уничтожается гидросульфитом натрия уже на холоду; выбеленная жидкость имеет кислую реакцию.

Состав патоки не постояен, зависит от состава свекловичного сока и способа получения патоки. Штоман принимал в круглых числах, что кормовая патока содержит 50% сахара, 30% несахара и 20% воды; из несахара около 20% органического и 10% неорганического, среди последнего первое место занимает кали, в количестве около 5% патоки. Органический несахар состоит из органических кислот, соединенных со щелочами, некоторых углеводов и многих азотистых веществ. Здесь находятся соли кислот муравьиной и уксусной (Рюмплер). Липман иногда встречал триоксимасляную (C₄H₈O₅) и оксияглюгаровую (C₅H₈O₅)

¹⁾ О вы:одах патоки в России см. тоже выше на с. 151.

кислоты. Толенс и Шене (1901) нашли в 13 образцах патоки молочную кислоту в количестве до $1/2^0/0$; образование ее приписывают действию извести или стронциана на сахарозу при нагревании. Из углеводов встречаются рафиноза (Толенс, 1886), левулан (Липман, 1881), обращенный сахар (Андрлик, 1901) и др. Йодер и Тагарт (Yoder, Taggart, 1910) нашли, что патока содержит формальдегид, если он прибавлялся для дезинфекции свекловичного сока.— Из азотистых органических веществ в патоке найдены: аспарагиновая кислота ($C_4H_7NO_4$, Шейблер, 1869), глютаминовая ($C_5H_9NO_4$, Шейблер, 1869), глютаминовая ($C_5H_7NO_3$, Липман, 1884), лейцин ($C_6H_{13}NO_2$), тирозин ($C_9H_{11}NO_3$, Липман, 1884), бетаин ($C_5H_{11}NO_2$, Шейблер, 1869). Некоторые из перечисленных веществ встречаются в небольшом количестве и не всегда; так, Смоленский (1911) не нашел тирозина в патоке заводов долины Днепра. Липман обнаружил в патоке присутствие небольших количеств ксантина ($C_8H_4N_4O_2$), гипоксантина ($C_5H_4N_4O$), гуанина ($C_5H_5N_5O$), аденина ($C_5H_5N_5$), карнина ($C_7H_8N_4O_3$), аргинина ($C_6H_{16}N_4O_2$), гуанидина (CH_5N_3), алантоина ($C_4H_6N_4O_3$), вернина ($C_{16}H_{10}N_8O_4$) и вицина ($C_{28}H_{51}N_{11}O_{21}$). Андрлик (Andrlik, 1911) выделил из патоки гуанинпентазид, $C_5H_8O_4 \cdot C_5H_5N_5O \cdot 2H_2O$, в количестве $0,095^0/0$).—В патоке и барде, остающейся по добывании спирта из патоки, находятся 2 красящих вещества: одно бурое с зеленою флуоресценцией, другое бурое же, но без флуоресценции²⁾. Первое может быть осаждено спиртом, а второе растворимо в спирте и имеет состав $C_{20}H_{24}N_2O_2$; его было в патоке около 0, $12^0/0$. Оно осаждается уксуснокислым свинцом и выделяется из осадка сероводородом; в твердом виде имеет бурочерный цвет, легко растворяется с бурым цветом в щелочах, аммиаке и крепкой соляной кислоте; из щелочного раствора осаждается при нейтрализации. Разлагается при нагревании выше 100^0 ; окисляется кислым раствором минерального хамелеона; очень мало растворимо в воде. В фильтрате патоки, по удалении 2 упомянутых красящих веществ, находится вязущее и очень горькое вещество.

Количественное содержание главных составных частей патоки представляет большие колебания. Кормовая патока французских заводов большую часть имела $42—45^0$ Б., содержала $45—50^0/0$ сахара, $17—18^0/0$ воды и $33—34^0/0$ несахара (Wurtz, Dict. V, 62). Кормовая патока, выставленная одним русским заводом на Нижегородской выставке 1896 г., содержала $44,5^0/0$ сахара и $22,2^0/0$ воды. По Андрееву (Фабр. пром. России, 19; 1893), на русских заводах черная патока бывает с содержанием $43—58^0/0$ сахара. Рейсер (1913) для одного русского завода дает среднее за год для кормовой патоки: $80,2^0$ Брикса, $45,62^0/0$ сахара и $57,1$ чистоты. — Кормовая патока с 54 русских заводов, производства 1907—1908 гг., была анализирована в Киеве в Лаборатории Всерос. Общ. Сахароз. (Труды Лабор. 1913 г., с. 259). Эти патоки имели $73—89,3^0$ Брикса, прямую поляризацию $45,3—54,5$ содержали $12,8—26,9^0/0$ воды, $7,42—11,95^0/0$ золы (в виде M_2SO_4), $0—2,62^0/0$ обращ. сахара; зольный коэф. (отнош. сах. к золе) $4,13—6,71$; содержание азота $1,28—2,97^0/0$. Все исследованные русские патоки имели щелочную реакцию на мокрую лакмусовую бумажку; но на фенолфталеин

1) О выделении из патоки азотистых органических веществ, Rümpler, Nichtzuckerstoffe d. Rüben 1898; Andrlik, Ch. Centralbl. 1911, 1, 1766 (гуанинпентазид); Stoltzenberg, ib. 1912, I, 1515 (аденин), и II, 911 (бетаин); Ehrlich u. Lunge, ib. 1913, II, 1604 (бетаин); Stanek, ib. 1710 (глютаминовая кислота).

2) Stoltzenberg, Ch. Abstracts II, 1761 (1917).

оказались щелочными лишь около $\frac{1}{3}$ всех паток. Из этого видно, что патоки, в сущности кислые, могут давать на лакмус щелочную реакцию. Истинная доброкачественность этих паток была 56,4—65,1. Некоторые из них выделяли при стоянии в лаборатории кристаллы сахара.—По многочисленным анализам Боденбендера в патоках было 35—57,3% сахара, 7—13 золы, 15,12—34,4 органич. несахара и 12,5—35,1 воды (Тавилдаров, ор. с. I, 445). Цан и Штригель (1900), анализируя патоки разного происхождения, нашли в них 18,5—29,2% воды. По расчету на сухое вещество оказалось в этих патоках: 7,1—10,7% золы, 63—70,8 всего сахара, рассчитанного на сахарозу, 0—0,7 общ. сахара по поляризации, от -17° до $-20,4^{\circ}$ инвертной поляризации, 20,2—26,3% органич. несахара, 1,72—2,44 всего азота, 0,04—0,21 белочного азота. Содержание белковых веществ вообще было очень незначительно; менее всего их находилось в рафинадной патоке (0,19%). Патока, полученная по извлечению сахара (из патоки) стронциановым способом, отличалась большим содержанием рафинозы (в среднем 15,1% сухого вещества).

Средний состав патоки нескольких французских заводов 1878 г.

	Анализы	
	Пелле.	Паньюля.
Вода	29,46%	26,04
Сахароза	40,90	45,08
Некристал. сахар	0,96	0,83
Органич. несахар	19,87	17,16
Неорганич. несахар	8,81	—
Зола растворимая	—	10,10
Зола нерастворимая	—	0,79
Сумма	100,00	100,00

Зола паток, анализированных Пелле, содержала в среднем 28,6% CO_2 ; всего азота было 1,661%, из них 0,263 в виде азотной кислоты, 0,024 в виде NH_3 и 1,374 органич. азота; органического углерода было 28,38%. Состав неорганического несахара патоках, анализированных Пелле, на 100 ч. патоки, в среднем, был следующий.

Неорганический несахар паток, анализированных Пелле.

Нерастворимое в воде.		Растворимое в воде.	
Al_2O_3	0,019%	N_2O_5	1,01%
CaO	0,5510	K_2O	4,84
MgO	0,0153	Na_2O	1,32
SiO_2	0,0900	SO_3	0,136
Fe_2O_3	0,0237	Cl	1,038
P_2O_5	0,0050		

Паньюль, анализовавший 120 образцов патоки, поступавшей на винокурный завод, нашел в ней 5,19% K_2O , 1,29 Na_2O и 1,31 N_2O_5 . Удельный вес паток, анализир. Пелле и Паньюлем см. выше

Вольф (Wolff, в Maercker Handb. d. Spiritusfabrication, 80; 1886) нашел для свекловичной патоки содержание золы, без углекислоты, 9,48—10,57%, среднее 9,97%. В ней находилось: 69,85% (66,15—72,74%) K_2O , 12, 17 (9,42—15, 86) Na_2O , 0, 5, 7 (4, 37—7,09) CaO , 0,31 (0—0, 78) MgO , 0, 28, (0,08—0, 45) Fe_2O_3 , 0,6 (0,23—0,8) P_2O_5 , 2,04 (1,59—2,56) SO_3 , 0,41 (0—1, 45) SiO_2 и 10, 26 (8, 51—11,32) Cl .

В золе патоки бывает средним числом 27—28% CO₂, так что главной составной частью этой золы являются углекислые щелочи (около 80%).

В Лаборатории Всерос. Общ. Сахорозав. (Труды Лабор., Киев 1913, с. 288) была анализирована зола 12 кормовых патонок русских заводов. Одна из них содержала (по сжиганию без H₂SO₄):

SiO ₂	0,11%	Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0,24%	Na ₂ O	следы
P ₂ O ₅	0,12	CaO	12,96	CO ₂	37,37
Cl	1,84	MgO	0,70	Потеря	0,92
SO ₃	0,40	K ₂ O	45,34		<u>100,00</u>

Состав золы русских патонок представляет большие колебания, напр., извести иногда находили только 1,2% фосфорной кислоты во многих патоках вовсе не оказывалось, патра иногда было 10%, и пр. Русские патоки вообще содержали меньше щелочей и больше извести, чем германские и австрийские¹⁾.

Андрилик (1911) нашел в одной свекловичной патоке 0,095% гуанинпентазида.—Аденина в одной патоке оказалось, по Штольценбергу (1912), около 0,1%. Бетаин, по тому же автору, находится в патоке в свободном состоянии, а не в виде солей и может быть извлечен спиртом.—Станек (1912) нашел в свекловичной патоке австрийского происхождения левую глютаминовую кислоту в количестве 2,8%.—Смоленский (1911) заметил, что патока приднепровских заводов содержит вообще больше азота, чем патока западноевропейских.—В ненормальной патоке, находившейся в пеннестом брожении, оказалось много азотистых веществ и в том числе 0,03—0,04% азота азотистогокислых солей (Андрилик и Станек)²⁾.

Гунинг (1878) и после него Принсен-Герлинг (1895) высказали мнение, что сахара в патоке не находится в свободном состоянии, а вступает в реакцию с щелочными солями органических кислот таким образом, что часть щелочи соединяется с сахарозой в сахарат, который в свою очередь соединяется с калийными солями органических кислот Гунинг сообщил, что ему удалось приготовить соединения сахарозы с калийными солями кислот муравьиной, уксусной, яблочной, янтарной и лимонной³⁾.

Свекловичная патока может подвергаться различному брожениям. Выше упоминалось пеннестое брожение. По Лафару⁴⁾ оно всегда сопровождается выделением углекислоты, представляющей продукт разложения глицинов действием бактерий или дрожжей.—В патоке наблюдали образование такого же клека, как в свекловичном соке. Выше сообщалось, что Дюрен наблюдал, как 5000 л. 10%-ного раствора патоки, налитые в деревянный чан, содержащий бактериальную

¹⁾ Pellet, Wagner's J. 1878, 824; Pagnoul, ib. 825. Анализы многих образцов патоки приведены в Stammer, Lehrb. 728—734 (1874), и Ergänzungsband 310—314 (в том числе анализы Боденбендера). Кроме того: Бородулин, Ж. Хим. Об. 1871, 276; Zahn u. Striegel, Wagner's J. 1900, II, 326; Andriik, Urban, Stanek, ib. 1901, II, 328 (анализы 7 образцов 1); они же, Ch. Centralbl. 1901, I, 758. В Schander, Stohmann's Handb. d. Zuckerf. (744; 1912) приведены отдельно средние составы сухого вещества патонок кормовой, рафинадной и стронциановой.

²⁾ Andriik u. Stanek, Wagner's J. 1902, II, 335; Andriik, Ch. Centralbl. 1911. I, 1767; Stoltzenberg, ib. 1912, I, 1615; Stanek, ib. II, 1770; Смоленский, ib. 1911 I, 518.

³⁾ Gunning, Wagner's J. 1878, 825; Prinsen-Gerling, ib. 1895, 827. Были ли анализированы соединения, полученные Гунингом?

⁴⁾ Lafar, Ch. Centralbl. 1913, II, 2178.

слизь, превратились в 12 час. в сплошную студенистую массу.— Бауер (Bauer, Wagner's J. 1882, 746) упоминает о декстрановом брожении патоки, в котором образуются декстран и маннит, с выделением углекислоты. Это брожение неоднократно наблюдали на винокуренных заводах, получающих спирт из патоки. Оно происходит под влиянием бактерий и требует нейтральной жидкости; ни в щелочной, ни в кислой патоке этого брожения не бывает.

Сахароза, несмотря на значительное содержание, не кристаллизуется из патоки, потому что этому препятствуют частию соли, частию некоторые органические вещества. Это явление было предметом многочисленных исследований, но, вследствие большой сложности раствора, представляемой патокою, оно до сих пор не вполне выяснено. Не раз принимались относительно патоки положения, как доказанные, от которых потом приходилось отказываться. Принимали, что 1 ч. минеральных солей удерживает от кристаллизации 5 ч. сахара, и на этом основании вычисляли теоретический выход рафинада из песка по содержанию золы в последнем (Rendement). Но потом нашли правильным, вместо 5 ч., считать некристаллизующимися лишь 3, 75 ч. сахара. Кроме того разные соли относятся очень различно к кристаллизации сахара, и следовательно, в разных патоках этот коэффициент может иметь разную величину.—В 1-й половине прошлого столетия приписывали образование патоки присутствию обращенного сахара. Фельтц (Feltz, 1871) действительно нашел, что большое количество обращенного сахара препятствует кристаллизации сахарозы. Но в патоке, имеющей щелочную реакцию, так мало обращенного сахара, что он не может задерживать в растворе то количество сахарозы, которое находится в патоке. Фельтц и некоторые другие считали причиною отсутствия кристаллизации сахарозы чрезмерную вязкость патоки. Но Липман (Ch. Rep. 1898, 266) указывал на ошибочность этого мнения, потому что осмозированная патока имеет иногда на 50% большую вязкость, чем первоначальная и тем не менее из нее кристаллизуется сахароза. Клаасен тоже утверждал, что способность патоки задерживать сахарозу вовсе не находится в соответствии с вязкостью патоки. Однако после (Wagn. J. 1908, II, 202) Клаасен допустил, что вязкость раствора может сама по себе препятствовать кристаллизации сахарозы и, следовательно, вызывать образование патоки.—Маршалль (Marshall, 1871), произведя опыты над влиянием многих солей на растворение сахарозы в воде при 16—17° (см. выше с. 89), разделил все соли на 3 группы: положительные патокообразователи, отрицательные патокообразователи и индифферентные соли. После было показано (Клаасен, 1908), что это разделение не точно; ибо одна и та же соль, напр., хлористый кальций, в небольшом количестве действует, как отрицательный патокообразователь (высоливающим образом), а в большом количестве, как положительный. Отношение соли к растворению сахарозы изменяется тоже с температурой; напр., глютаминокислый натр при 30°, по наблюдениям С. Лебедева (1908), вытесняет сахарозу из водного раствора, а при 70° увеличивает ее растворимость, и, следовательно, действует как патокообразователь. Но и Лебедев признает, что одни соли преимущественно вытесняют сахарозу из раствора, другие уже при низких температурах действуют как патокообразователи, наконец, третьи при низких температурах слабо вытесняют сахарозу, а при высоких служат патокообразователями. К первой группе Лебедев относит хлористый кальций и уксуснокислый натр, ко 2-й — глютаминокислое кали,

к 3-ей—KCl, Na Cl, KNO₃ и KС₂H₃O₂. По Лебедеву, главными патокообразователями в свекловичном соке являются глютаминокислое кали и бетаин, так как они уже в малых количествах значительно увеличивают растворимость сахарозы в воде; при чем калийная соль действует так в пределах 30—70°, тогда как бетаин в пределах 50—70°. Минеральные соли действуют гораздо слабее, как патокообразователи¹⁾.

Выше были приведены мнения Гунинга и Принсен-Герминга о существовании в патоке двойных соединений калийного сахара с калийными солями органических кислот. Это возможно, но не доказано. Следует иметь в виду и другие возможности. Водный раствор бетаина или глютаминокислого кали физически не то же самое, что чистая вода и если сахароза растворяется в чистой воде в количестве 2 ч. на 1 ч. воды, то из этого вовсе не следует, что она должна растворяться в той же пропорции в воде, когда в последней растворены бетаин или глютаминокислое кали, ибо свойства воды несколько изменяются от растворения в ней какого-нибудь вещества.

В странах с сильно развитою свеклосахарною промышленностью получается много зеленой или кормовой патоки. Напр., в Германии, по Шандеру, она составляет около 2½% веса свекловицы или около 280.000 метр. тонн ежегодно. Поэтому давно подысканы для нее полезные употребления. Так как в патоке остается около 1/8 всего сахара, бывшего в свекловице, то предложено много способов извлечения этого сахара; о них речь будет после. Перепроизводство сахара, появляющееся время от времени, делает невыгодным добывать сахар из патоки, и тогда ее используют иначе. Много зеленой патоки идет на корм скоту, откуда и название «кормовая»; напр., в Германии в 1899 г. большая часть свекловичной патоки употреблялась для этой цели. Затем большое количество ее служит для винокурения, а остающаяся по отгонке спирта барда идет на добывание поташа и других продуктов. Патока может употребляться для оживления костяного угля по способу Ильенкова (см. выше с. 259). По Н. Бунге, в 90-ых годах прошлого столетия в России на винокурение шло ежегодно от 4 до 5 миллионов пудов патоки. Шеринг²⁾ предложил добывать из свекловичной патоки левулозу. В 1903 г. на одном русском свеклосахарном заводе, вследствие отсутствия сбыта для свекловичной патоки, ее сжигали как топливо под паровыми котлами, для чего вбрызгивали на накалинные угли в топку. Около 1½ тонны патоки производили такое действие, как 1 тонна каменного угля.

Употребление патоки в корм скоту давно предлагалось, но долго не находило сочувствия, частью по тому, что в патоке очень мало белковых веществ, частью от неумелого употребления этого корма. Главное значение патоки, как питательного вещества, заключается в большом содержании сахара, который в животном организме служит для образования жира, внутреннего и подкожного, молочного сахара, и может поддерживать мышечную работу. Сахар, не будучи источником образования белковых веществ, может, однако, уменьшать их трату. Кельнер, на основании своих опытов на животных, нашел, что 1 к.

1) С. Лебедев, Wagner's J. 1908, II, 223, и Ch. Centralbl. 1908, II, 548. О патокообразователях см. литературу, приведенную выше Schnell u. Geese, Wagner's J. 1903, II, 276. Обзор литературы о патокообразовании имеется в книге Жукова. „Материалы к вопросу о патокообразовании“ (Клев, 1901), и в Lippmann, Chemie d. Zuckerarten, II, 1147 (1904).

• 2) Schering, Wagner's J. 1893, 841 (патент).

сахара дает при откармливании быков 190 гр. телесного жира, 1 к. патоки—120 гр. тел. жира. Патока производит при питании тоже действие, как крахмал, но стоит гораздо дешевле. Количества скармливаемой патоки должны быть, однако, не слишком велики. Чрезмерные дачи патоки вызывают понос, воспаление слизистых оболочек желудка и кишек, усиленную жажду и размягчение костей (от ухода из них извести). Шандер признает нормальными следующие ежедневные дачи патоки на 1000 к. веса животных: лошадям 3 к., рабочим волам 3—4 к., молочным коровам 2, 5 к., откармливаемым быкам 4 к. и свиньям 5 к. Но при этом нужно иметь в виду, что патока корм односторонний, требующий прибавки другого корма, богатого белковыми веществами. Патока, имеющая щелочную реакцию и нерезбавленная, может храниться неопределенно долго. Разбавленная должна содержать не более 35% воды, так как при еще большем разбавлении наступает брожение. Дают животным патоку двояким способом: или в виде поила по разбавлении 3—4 ч. воды, или по предварительному смешении с порошковатыми и зернистыми веществами. Первый способ имеет преимущество в простоте, но он требует добросовестных рабочих. Без этого условия легко могут произойти заболевания животных, если то одному, то другому будут давать больше патоки, чем следует. Кроме того при давании патоки в жидком виде загрязняются ею и сами животные и их ясли, что привлекает множество мух. Если патока смешена с порошковатыми или зернистыми веществами, то корм дается как овес и подобные ему корма. Наилучшим считается мешать патоку с питательными веществами, содержащими много белковых веществ, как-то: жмыхами, отрубями, солодовыми ростками, пивной дробиною, и пр. Смотря по роду корма прибавляют патоки в количестве 40—70% окончательной смеси. Эти смеси должны содержать не более 20% воды, так как иначе портятся при хранении. Смешивают патоку тоже с высушенной резкою, с рубленую соломою, древесными опилками, торфяною мелочью. Иногда дают смеси форму брикетов. Смеси патоки с высушенной резкою подвергают высушиванию. Торфяная мелочь не представляет питательного вещества, но она имеет антисептические свойства. Даже при содержании 70—75% патоки смесь с торфом сохраняется очень долго. Торфяная мелочь полезна для предупреждения поносов у лошадей (Шандер). Смесь патоки с твердыми веществами можно готовить перемешиванием лопатами и кочергами. Если средства хозяйства позволяют это делать, такой способ представляется наилучшим, ибо гарантирует хозяину нужный ему состав корма. Есть также заводы, где паточные смеси делаются машинными. Напр. смешивают в корыте в 2 м. длины и 0,4 м. ширины, окруженном паровым кожухом; в корыте быстро вращается горизонтальный вал, на котором насажены по винтовой линии стержни. Масса выходит из машины влажною и горячею. Ее оставляют лежать несколько часов, после чего упаковывают в мешки.

Использование патоки в корм скоту представляет вместе с тем доставление почве кали, фосфорной кислоты и азота, бывших в патоке и вносимых в почву с навозом.

Барда, остающаяся по отгонке спирта из перебродившей патоки, содержит, по Штамеру (Lehrb. 750), 88,5—92,1% воды, 5,3—7,9% органич. вещ., 1,86—3,9 золы, 0,35—0,5 азота, 1,3—1,9 кали¹⁾

¹⁾ Состав золы барды приведен во II т. Техн. X., с. 16.

Из органических веществ находятся в барде частью те же, какие входили в состав патоки, частью другие, образовавшиеся во время брожения. Герцфельд (Herzfeld, 1901) нашел в барде кислоты муравьиную, уксусную, пропионовую, валериановую, молочную и янтарную. В паточной барде одного завода оказалось 1—2% лейцина и изолейцина (Эрлих, 1903).

Одно из употреблений паточной барды состоит в добычании поташа, которое было описано во II т. Техн. X. Можно пользоваться бардою как удобрением, дающим полю азот, фосфор и кали. Но это затрудняется перевозкою ее на большие расстояния. Было предложено выпаривать барду на винокуренном заводе, где она была получена, и перевозить в сгущенном виде. Во Франции добывали из барды хлористый метил и метиламин (на счет бетаина, находящегося в барде).— Ост (Ost, Ch. Centr, 1906, I, 1766) сообщил о переработке паточной барды на аммиак и цианистые соединения на Десауском рафинадном заводе. Барду перегоняли в лежачих, шамотных ретортах до обугливания; получали газы, деготь и уголь. Из угля добывали поташ. В газах, кроме водяных паров, находились CO_2 , CO , H , CH_4 , N , NH_3 , метиламин, пиридин, метиловый спирт и немного тяжелых углеводородов. Смесь этих паров и газов пропускалась через шамотный перегреватель, нагретый генераторным газом до 1000° . При этом исчезают метиламины с образованием синильной кислоты, содержание же аммиака почти не изменяется; в перегревателе выделяется много углерода. Газ, выходящий из перегревателя, содержит в объемных процентах: 7 HCN , 7 NH_3 , 8 C_xH_y (большую частью CH_4), 12 H , 18 CO , 24 CO_2 и 24 N . Его пропускают по системе труб под уменьшенным давлением, подвергая охлаждению, промывке и поглощению. Для поглощения служит крепкий раствор железного купороса, в котором осаждается фероцианистый амоний и железо $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{FeCy}_6)_2$. Из этого соединения получают цианистый натрий сплавлением с металлическим натрием. Непоглощенные газы служат для нагревания реторт.

— Из свекловичной барды можно добывать бетаин и глютаминовую кислоту. Бетаин или триметил-гликоколь представляет в больших дозах ядовитое вещество. При впрыскивании в вены теплокровных животных он вызывает паралич сердца, будучи однако более слабым ядом, чем близкие с ним холин, нейрин и мускарин (Валлер, 1903). По сообщению Эрлиха (1908) бетаин употребляется в медицине. Он (1912) добывает бетаин из свекловичной барды так. Взбалтывают 1 к. барды, содержащей около 20% воды, с 1 л. спирта, в котором бетаин растворяется очень легко. По испарении из фильтрата спирта получают кристаллы бетаина; их обрабатывают крепкою соляною кислотою и перекристаллизуют дважды из спирта, этилового или метилового, с обработкой углем. Из 1 к. барды получали 100—120 гр. хлористоводородного бетаина.— Штольценберг (1913) добывал глютаминовую кислоту и бетаин из свекловичной барды, пропуская хлороводород; тогда осаждаются хлориды щелочных металов и хлористоводородная соль глютаминовой кислоты. Их разделяют, превращая последнюю в ее эфир, для чего нагревают с абсолютным спиртом, насытив хлороводородом. Из фильтрата от глютаминовой кислоты осаждают бетаин фосфорномолибденовою кислотою¹⁾.

¹⁾ О добычании бетаина из свекловичной барды: Ehrlich, Ch. Centralbl. 1912, II, 1344; Stolzenberg, ib. 1913, I, 1104. и 1914, I, 22; Urban, ib. 1913, I, 1816. О добычании глютаминовой кислоты и бетаина из отбросов патоки Andriik, Chemical Abstracts, 10, 983 (1916).

При анализе патоки определяют ее удельный вес, поляризацию, щелочность, делают пробу на известь или количественное определение ее. При более тщательном исследовании определяют содержание сухого вещества весовым способом, содержание обращенного сахара и степень окраски, поступая как при анализе утиля. Иногда определяют содержание золы. Удельный вес патоки показывают при продаже ее. Для определения удельного веса и поляризации патоку предварительно разбавляют точно отвешенным количеством воды, напр., равным весу патоки, и тогда найденные непосредственно величины удваивают. Разбавление делается вследствие неудобства обращения со столь густою жидкостью, как патока. От свекловичной патоки требуется в продаже, по крайней мере, 76° Брикса ¹⁾.

Извлечение сахара из патоки. Так как патока содержит около 50% сахара, который нельзя выкристаллизовать из нее, то сделано было много опытов над отысканием других способов извлечения сахара. Эти опыты увенчались успехом, и добывание сахара из патоки было поставлено на свеклосахарных заводах. Возникли даже специальные заводы, перерабатывавшие патоку на сахар. Дело это, однако, не распространилось так широко, как сперва думали, вследствие перепроизводства сахара в Европе и падения на него цен. Кроме того, явился большой спрос на патоку для корма скота. Вследствие большой зависимости выгоды извлечения сахара из патоки от цен их обоих, количество патоки, перерабатываемой на сахар, представляет по отдельным годам большие колебания. Так, в Германии в 1891 г. перерабатывалось 257.227 тонн патоки, в 1902 г. 294.200 т., в 1909 г. только 184.860 т. (Schander, op. c. 746).

Отделять сахар от сопровождающих его в патоке веществ пытались разными способами. Напр., Штамер (1862) безуспешно употреблял для этого частичное замораживание, осаждение винною кислотой, спиртом, обработку костяным углем и пр. Имели заводское применение лишь способы, основанные на осаждении сахарозы в виде некоторых сахаратов или на удалении большей части солей осмосом. Из сахаратов употребляются только известковые и стронциановые. Пробовали выделять сахар в виде баритового сахарата, предложенного в 1849 г. Дюбрэнфо и Леплэ ²⁾. Но, по Шандеру (1912), этот способ не удержался. Он должен быть забракован уже потому, что барий ядовит. Известковые сахараты применяются таким образом, что пользуются или нерастворимостью их в слабом спирте, или нерастворимостью 3-известкового сахарата в воде. Стронциановый способ имеет преимущество пред многими другими в том, что сразу дает очень чистый сахар и очень полно извлекает его из патоки ³⁾; но недостаток его — в необходимости довольно редкого материала, ибо стронциановые мине-

¹⁾ Об определении уд. в. Post, Ch.-techn. Anal. II. 232 (определение в неразбавленной патоке по весу отмеренного объема); Woy, Ch. Centralbl. 1914, II 169 Об определении сахара в патоке поляризацией: Fribourg, Ch. Centralbl. 1913, I. 744; Saillard, ib. 1914, I, 1781; Stanek, ib. II, 355, В Post, Ch.-techn. Anal. (1890) I. с., описан способ Гуннинга (Gunning) узнавания полноты кристаллизации сахарозы из патоки, т.е. не содержит ли она еще сахарозу, способную выкристаллизоваться. Об определении воды в патоке в Трудах Лабор. Всер. Общ. Сах., Киев 1913, 412.

²⁾ Фивег (Viewegh, Wagner's J. 1909 II, 261) описал работу выделения баритового сахарата из патоки на одном итальянском заводе.

³⁾ По Тавилдарову (op. c. 492), на 2 заводах из патоки, содержащей 50% сахара, получали стронциановым способом 42% его.

ралы не принадлежат к обыкновенным. Исходят из стронцианита (SrCO_3) или целестина (SrSO_4) и переводят их в гидрат стронциана, которым действуют на патоку; получается нерастворимый в воде сахарат. Из сахарата выделяли сахар углекислотою (сатурацией) и из полученного углекислого стронциана возрождали прокаливанием стронциан. Это возрождение, требующее более высокой температуры, чем обжигание известняков, связано с немалыми расходами, что ограничивает применение стронцианового способа. В Германии стронциановую руду получали из Сицилии; но, по некоторым сведениям, проникшим в печать, стронциановое месторождение в Сицилии истощается. Стронциановый способ был предложен в 1849 г. Дюбрэнфо и Леплэ, но вошел в употребление лишь после того, как его разработал Шейблер в 1880 г. В Германии с 1891 г. по 1910 г. он был преобладающим способом выделения сахара из патоки¹⁾.

Осмотический способ имеет преимущество пред другими в дешевизне выполнения, но он извлекает сахар из патоки очень несовершенно и дает сахар довольно нечистый. Одновременно получают очень разбавленные осмотические воды, которые трудно использовать и которые представляют неудобный отброс. Способ осмоса есть наиболее старый из заводских способов добывания сахара из патоки; он был весьма распространен во Франции, Бельгии и Австрии. Этот способ был изобретен Дюбрэнфо в 1863 г. после работ над диализом патоки, начатых в 1854 г. ²⁾ Он состоит в том, что патока течет по одну сторону растительного пергамента, а вода—по другую. Соли диффундируют скорее сахара, и потому проходят сквозь пергамент в большей пропорции, чем сахароза, вследствие чего раствор последней получает способность кристаллизоваться по выпаривании в вакууме. Патока, отделенная центрофугой от полученного при этом выпаривании сахара, подвергается вновь осмосу; повторяют, если нужно, осмос и 3-й раз. Таким образом получали из 100 к. патоки после 1-го осмоса 17,5 к. сахара, после 2-го осмоса—8, 5 к., после 3-го осм.—4 к., всего 30% с поляризацней 92—93, и еще 25 к. остатка патоки. Большую часть выделения сахара не ведут столь далеко и оставшуюся патоку передают на винокуренные заводы. Осмотические воды содержат 3—5% солей и могут служить для получения калийных солей, а иногда и селитры.

Осмотический прибор, названный Дюбрэнфо *осможеном* (osmogène), состоит из большого числа (напр., 50) деревянных рам, которые отделены одна от другой листами пергаментной бумаги с натянутыми на нее нитями, служащими для поддержки ее. Все эти рамы сжаты в одну стопу, как рамы фильтрпресса. Через все рамы проходят 4 канала, и из каждого канала идут короткие ветви в камеры, образуемые рамами и листами пергамента, но таким образом, что от 2 каналов идут ветви только в нечетные камеры и от 2 других—в четные. Вследствие этого, при помощи каналов, по всем нечетным камерам можно пускать течь одну жидкость, а по всем четным—другую, и эти жидкости будут отделены одна от другой пергаментом. По одной системе

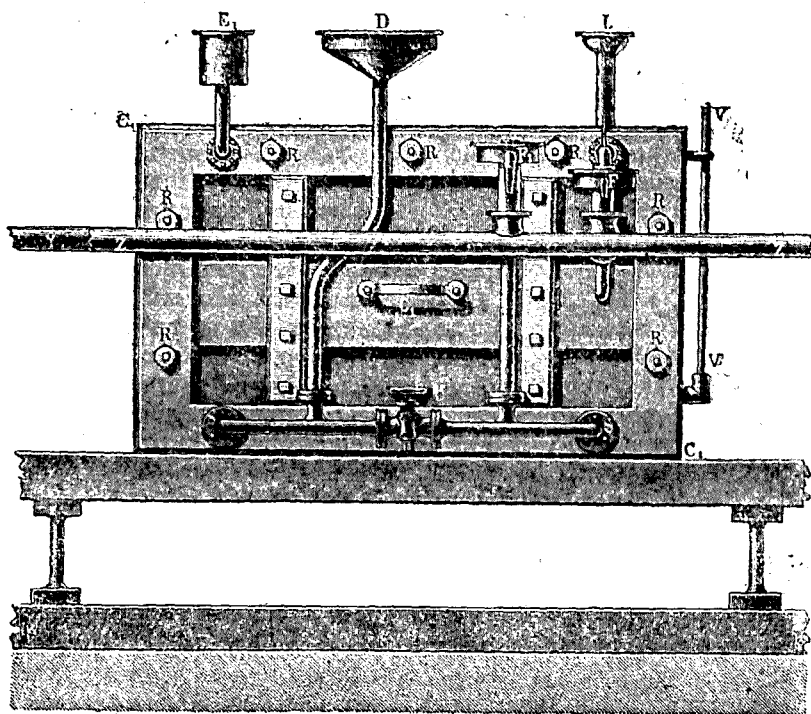
¹⁾ Scheibler, Wagner's J. 1881, 700 (патент), 1882, 751 (подробное описание). Описание стронцианового способа есть также в цитир. выше соч. Тавилдарова, Дежонга и Шандера.

²⁾ Ср. Stammer, Jahreshb. f. Ch. 1862; который тоже нашел, что при диализе патоки в воду сахар освобождается от значительной части солей. См. также Stammer, Ergänzungsband zu Lehrb. d. Zuck. 321 (1881).

пускают патоку, а по другой—воду, при чем на 1 об. протекающей патоки наичаще заставляют протекать 5 об. воды, наблюдая, чтобы осмотическая вода (дифузат) содержала не более 1% сахара. Время от времени приходится очищать камеры от слизистых веществ, отлагающихся там, где течет патока; но вообще аппарат этот требует очень мало надзора и работы.

На рис. 889, 890 и 891 представлена одна из конструкций (старая) осможена. Рис. 889—передний вид, рис. 890—продольный вертикальный разрез всего осможена; рис. 891—вертикальные разрезы, перпендикулярные друг другу, одной из камер осможена. C_1C_1 —головные

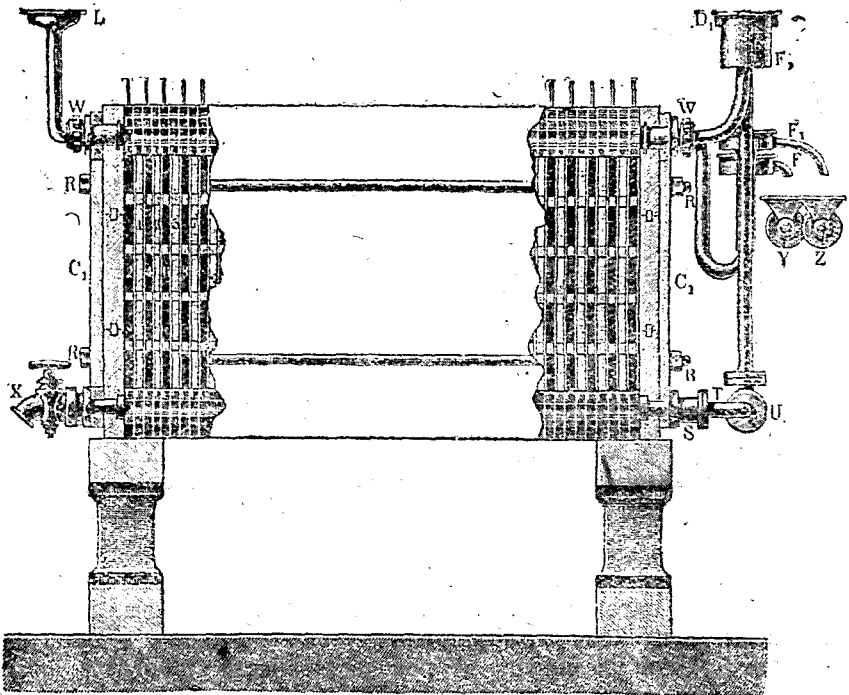
Рис. 889.



доски осможена из дубового дерева; они вставлены в железные рамы, которые стягиваются болтами и гайками RR . Нечетные числа стоят при камерах с водою. SS —железные патрубki с флянцами, T —медная трубка с краном U , устанавливающая соединение четных камер с нечетными; кран U во время осмоса закрыт. V —стеклянная трубка, служащая указателем уровня жидкости в осможене; D_1 —воронка, чрез которую втекает патока; чрез E_1 втекает вода. Патока вводится снизу, вода сверху; каждая уходит из камеры на стороне, противоположной входу, отчего устанавливается противоток. У F патока вытекает из осможена и отводится трубою V ; осмотическая вода выходит при F_1 и отводится трубою Z . L трубка для выхода воздуха из водяных камер; X —кран для опоражнивания всего прибора. В рисунке, изображающем продольный разрез камеры, a —рама с 4 горизонтальными перекладинами; b —6 отверстий в ней для болтов, стягивающих весь

осможен; c и c_1 —овальные отверстия на 2 противоположных углах рамы из них c —часть канала, по которому втекает в камеры вода, а c_1 —часть канала, по которому она вытекает; d и d_1 —такие же отверстия, составляющие каналы для втекания и вытекания патоки; e и e_1 —ходы, в которые вставлены латунные трубочки и которыми сообщаются каналы c и c_1 с внутренностью данной камеры, представляющей водяную камеру; f —проходы на 4 вышеупомянутых перекладинах. Таким образом каждая камера разделена перекладинами на 4 отделения, сообщающиеся друг с другом на противоположных концах отверстиями f , и жидкость течет по ним зигзагом, как обозначено стрелками. В g верхний конец вышеупомянутой стеклянной трубки, служащей указа-

Рис. 890.

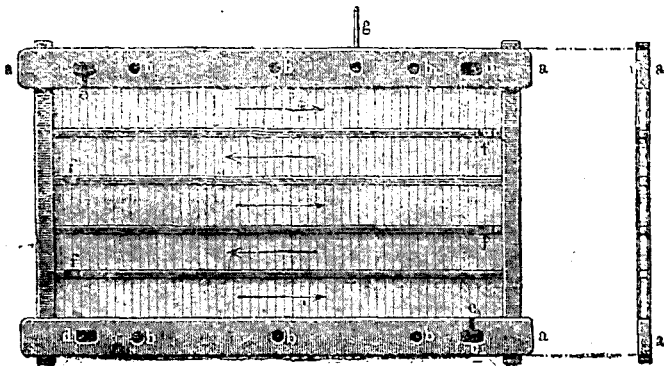


телем уровня воды в осможене. Тонкие вертикальные линии суть натянутые нити (по обе стороны) на месте растительного пергамента, разделяющего 2 камеры. Эти листы должны иметь отверстия на местах, соответствующих всем отверстиям рамы a . Успех осмоза много зависит от качества пергаментной бумаги, которая должна быть плотна, без малейших отверстий. А потому каждый лист перед помещением в осможен рассматривается на свет, и листы, имеющие отверстия, отбрасываются. Жидкости перед впуском в осможен нагреваются, потому что осмоз идет тем скорее, чем выше температура. По Штаммеру патоку нагревают до $60 - 75^\circ$, воду—не ниже 85° ; по Словарю Вюрца обе жидкости нагревают до 100° . Обе жидкости должны стоять в осможене на одном уровне, за чем следят по стоянию их в

вышеупомянутых стеклянных трубках. Патока, выходя из осможена, оказывается сильно разбавленной, вследствие проникания в нее воды сквозь перепонку. До какой степени вести это разбавление, зависит от качества взятой патоки и от того, как далеко желают вести ее очищение. Нужно иметь в виду, что сахар тоже проходит сквозь перепонку; и потому, чем дольше ведется осмос, тем больше сахара уйдет в воду, что в большинстве случаев представляет потерю. Таким образом, большая чистота достигается на счет меньшего выхода.

Пелле сообщает, что способ выполняется так. Патока, имеющая 40° Б., нагревается до кипения и направляется в осможен, содержащий от 61 до 101 перепонки пергаментной бумаги. Осмотическая вода, вытекающая из осможена, содержит обыкновенно 1 ч. солей на 1 ч. сахара и показывает $1\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}^{\circ}$ Б., а патока вытекает с 13 — 17° Б., смотря по количеству пускаемой воды. Эту патоку уваривают и кристаллизуют; полученную при этом новую патоку можно подвергнуть снова осмосу 1 или несколько (иногда до 7 раз).

Рис. 891.



Контроль при осмосе состоит в проверке доброкачественности осмозированной патоки (см. выше, с. 196) и в исследовании осмотической воды. Увеличение коэффициента чистоты в патоке должно быть не меньше 5. Если увеличение доброкачественности становится меньше, то прекращают осмос и очищают листы пергамента. В осмотической воде определяют удельный вес, сахар и его чистоту. Если коэффициент чистоты в ней повышается, до 30 по одним, до 36 по другим, то это считается признаком, что слишком много сахара уходит в воду. В таком случае усиливают приток воды. Содержание сахара в осмотической воде должно быть, по Шандеру, не более 1% . Удельный вес ее должен быть как можно выше. Если чистота патоки после осмоса оказывается недостаточно повысившеюся, то либо усиливают приток воды, либо замедляют течение патоки. Если удельный вес осмотической воды слишком мал, то это показывает, что или воды пускают очень много, или осмос происходит слабо.

Осмос замедляется вследствие образования осадков на пергаментной бумаге. А потому чрез каждые 2—3 дня или раньше, если понадобится на основании исследования осмозированной патоки, производят чистку осможена. Для этого выпускают всю жидкость через кран X

(рис. 890), открыв в то же время кран *U*, и наполняют осможен горячей водою. Если этого недостаточно, то к воде прибавляют немного соляной кислоты (0,5—1 л. на осможен) и оставляют стоять в осможене минут 5. Через несколько дней пергаментную бумагу нужно заменять новою. Для избежания засорения осможена случайным сором патоку перед впуском в осможен процеживают чрез частую металлическую сетку. Вода, употребляемая для осмоза, не должна содержать мути и слишком много солей; но присутствие органических веществ безразлично.

Предложено несколько видоизменений осможенов. В одном из них (Шейблера и Мате), для более долгого сохранения пергаментной бумаги, расположение такое, что аппарат можно перевертывать сверху вниз и таким образом менять места бумаги, на которые прежде всего притекает патока¹⁾—Есть тоже способы работы с осможенами, отличные от вышеописанного²⁾.

В нижеследующем привожу примеры заводской работы осмоза. Вилигк (1878) на одном австрийском заводе работал, пуская в осможен на 1 ч. патоки 10 — 12 ч. воды. Патока содержала до осмоза 20,28% воды, 52,2 сахара, 13,38 золы и 14,14 органич. несахара; после осмоза в ней было: 63% воды, 28 сахара, 4 золы, 4,8 органич. несахара. Осмотическая вода содержала 74,4% воды, 0,8 сахара 0,8 золы и 0,98 органич. несахара. На осмозирование пошло 600.000 к. патоки; получено 432000 к. утфиля и 180000 к. осмотической воды³⁾; из них добыто 52.600 к. сахара. Работа была выгодна лишь в том случае, когда уваривали осмотическую воду. Из 432000 к. утфиля получено 12% сахара, что соответствует выходу только 8,64% из взятой патоки. — В 1881 г. на одном австрийском заводе патока до осмоза имела 75,44° по Балингу, 51,38°—поляризации, 68,1—коэфф. чистоты; после осмоза: 37,26° по Бал., 28,25°—поляр. и 75,82—коэфф. чистоты. 811930 к. патоки дали 701700 к. осмозированного утфиля; сахара получено 186900 к. (94% поляр.) или 23% взятой в работу патоки. Средним числом в сутки завод перерабатывал 1485 к. ее; пергаментной бумаги расходовался 1 лист на 540 к. втекавшей патоки⁴⁾.

Гаваловский (1885) нашел следующий состав осмотической воды, сгущенной до уд. в. 1.4026: 24,029% воды, 7,829 K_2O , 3,008 Na_2O , 1,172 Cl , 0,13 SO_3 в растворе, 0,163 SO_3 в осадке, 0,322 CaO , 0,134

¹⁾ Описание осможена Шейблера и Мате в *Stammer Ergänzungsband*, у Та-вилдарова и в руководстве Шандера. Другие видоизменения осможена: *Wagner, Wagner's I. 1879, 761* (патент); *Selwig u. Lange, ib. 1881, 677* (патент). *Hase, ib. 1892, 779; Felemann, ib. 780; Stuckly, ib. 781.*

²⁾ *Dubrunfaul, Manoury, Wagner's I. 1881, 670* (осмоз в присутствии известкового молока); *Kroupa, ib. 672* (критика этого способа); *De Puudt, ib. 1883, 741* (известковый осмоз по способу Дюбрэнфо на одном заводе в Бельгии); *Keur u. Melichar, ib. 740* (осмоз сиропа после 1-го продукта сыра); *Vetvicke, ib. 1891, 880* (описано 2 способа осмоза, применявшихся на заводах); *Grundmann, ib. 1896, 816* (результаты осмоза, произведенного разными способами).

³⁾ Здесь либо опечатка в моем источнике, либо подразумевается выпаренная осмотическая вода.

⁴⁾ *Willigk, Wagner's I. 1878, 808; аноним, ib. 1882, 746.* Результаты осмоза на германских заводах в *Stammer, Ergänz. z. d. Lehrb. d. Zuck. 330—336* (1881). *Pellet, Wagner's I. 1881, 675* (результаты осмоза на французских заводах). *Кукла (Kuckla, Wagn. T. 1883, 747)* описал некоторые неудачи при осмозировании патоки и дал советы, как их избегать. *Leploy (ib. 1888, 876)* сообщил общие замечания и лабораторные опыты осмоза.

MgO, 0,148 Fe₂O₃ и Al₂O₃, 0,043 N₂O₅, 11,525 NH₃ и азотистых органич. вещ., 22,46 сахара и 23,038 других углеводов.—Штифт (1895) анализировал осадок, выделившийся на пергаментной бумаге при осмосе патоки. Он содержал 41,82⁰/₀ воды, 33,38 органич. вещ., 0,38 Fe₂O₃ и Al₂O₃, 22,22 CaCO₃, 0,42 MgCO₃, 0,67 CaSO₄, 0,5 Ca₃P₂O₈; органические вещества вращали плоскость поляризации вправо и, вероятно, содержали преимущественно декстран. Андрилик (1895) тоже исследовал слизь, выделившуюся при осмосе патоки. Она не растворялась в воде, но переходила в раствор после нагревания с разбавленной кислотой, при чем в растворе появлялись декстран, декстроза и другие продукты. Андрилик принимает, что слизь состояла из гемиллюлезы¹⁾.

Повидимому, не со всякой патокой осмос идет успешно. Экономическая выгода осмоса зависит от цен патоки и сахара. Бейтнагель (Beutnagel, 1890) находил извлечение сахара из патоки осмосом выгодным, когда цена патоки 2 марки, а цена желтого сахарного песка 14 марок.—Койдль (Koydl, 1908) высказал мнение, что при теперешних условиях работы на свеклосахарных заводах осмос для обработки патоки не представляет выгоды, потому что сахар не сопровождается таким большим количеством солей, как прежде.—Штамер (Ergänzungsband, 340) заметил, что утфиль, сваренный из осмосированной патоки, обыкновенно медленно кристаллизуется, и для кристаллизации помещенье должно быть нагрето. Сахарный песок, полученный из этого утфиля, довольно сильно окрашен.

Осмотическая вода содержит соли калия и азотистые вещества, которые полезно было бы передавать полям; но этому мешает очень малая концентрация этой воды. Поэтому ее сгущают в выпарных аппаратах свеклосахарного завода и в сгущенном виде употребляют как удобрение. По Бриму (Briem, 1882) попытка употреблять осмотические воды для орошения свекловичных полей была неудачна, потому что качество свекловицы значительно ухудшалось. Сгущенной водой пользовались тоже, как материалом для винокурения²⁾. Во всяком случае спуск осмотической воды в реку вызывает загрязнение речной воды.

Выделение сахара из патоки посредством известковых сахаратов предлагалось и применялось разными способами. Из водного раствора сахара и известки спирт осаждает известковый сахарат. Таким образом, пользуясь нерастворимостью известковых сахаратов в спирте, можно отделить сахарозу от большей части веществ, сопровождающих ее в патоке. Это было предложено впервые Шейблером в 1865 г. и было осуществлено на 2 заводах в Германии. Шейблер назвал свой способ извлечения сахара из патоки элюцией (Elution) и производил его таким образом, что патока смешивалась с гашеной известью, в количестве 3 мол. CaO на 1 мол. сахара. Смесь чрез некоторое время застывает; ее высушивают, поднимая постепенно температуру до 100°, измельчают и настаивают в сосудах, подобных диффузорам („элюторах“), с водкою, содержащею не менее 35% (объемн.) спирта. Слабый спирт извлекает несахар, а промытый сахарат употребляют вместо известки

¹⁾ Gawalowski, Wagner's I. 1885, 717; Stift, ib. 1895, 829; Andriik, ib. О гемиллюлезе см. в VI т. Техн. X., с. 305.

²⁾ О добычании селитры и хлористого калия из осмотических вод во Франции см. во II т. Техн. X., с. 119.

при дефекации свекловичного сока. Из спиртовой жидкости, служившей для промывки сахара, отгоняют спирт, который снова идет в дело; жидкость, оставшаяся по отгонке спирта, содержащую соли калия и азотистые вещества, употребляют для удобрения. Эта жидкость имеет большое преимущество перед осмотической водою в том, что она более концентрирована. Простая, повидимому, операция осаждения сахара известью спиртом чрезвычайно усложняется на практике. Осадок студенистый, трудно фильтруется, задерживает много сахара. Но Шейблер нашел, что по высушивании осадок хорошо промывается слабым спиртом. Однако и этого оказалось мало, и оба завода, занявшиеся применением способа Шейблера, вскоре должны были закрыться. Дальнейшее усовершенствование элюции сделано было Зейфертом (Zeyferth) в 1872 году. Шейблеру не удавалось высушить свою паточную известь так, чтобы она по измельчении хорошо промывалась слабым спиртом. Зейферт стал получать паточную известь в пористом состоянии, хорошо проникаемом водным спиртом. Для этого он брал не гидрат извести, а известь негашеную, которую истирал в порошок, и порошок смешивал с патокой. Известь гасилась на счет воды, бывшей в патоке; происходила самонагревание, избыток воды испарялся сам собою, и получалась вспученная, сухая масса, которая затем настаивалась с 35%-ным или более крепким спиртом. Этиловый спирт вполне или частично может быть заменен метиловым. В этом виде элюция, под названием способа Шейблера-Зейферта, частью в некоторых видоизменениях, применялась довольно долго в Германии и других местах. Манури (Manoury) в 1877 г. снова ввел действие на патоку гидрата извести. Он гасил известь таким количеством воды, что известь только рассыпалась в порошок, и этот порошок смешивал с патокой, предварительно сгущенной выпариванием. Таким образом он избегал довольно затруднительного толчения негашеной извести. Древерман (Drevermann) в 1879 г. предложил растворять патоку в слабом спирте и вносить в нее негашеную известь, обращенную в порошок и смоченную таким количеством крепкого спирта, чтобы по смешении с раствором патоки был бы спирт в 36%. Зостман (Zostmann, 1878) предложил заменять этиловый спирт метиловым. Есть еще видоизменения элюции Вейнриха (Weinrich), Эйсфельдта (Eissfeldt). Из сахара извести можно выделить сахар углекислотою в присутствии воды. Но обыкновенно этого не делают, и сахар, полученный из патоки, вносят вместо извести при дефекации сока. По Штамеру это делается отчасти потому, что осадок сахара разлагается углекислотою довольно трудно; разложение идет легче, когда присутствует избыток сахара в виде водного раствора, в котором сахар растворяется. Кроме того сахар, приготовленный из патоки, несмотря на промывку, довольно нечист; в нем могут быть калиевые соли органических кислот. Поэтому сахар, выделенный из паточной извести, все-таки пришлось бы очищать. Невыгода употребления паточной извести для дефекации сока заключается в том, что делается невозможным точный контроль выделения сахара из патоки. Приходится основываться на определениях сахара в соке и патоке, не отличающихся точностью. Поэтому высказано мнение (Schander, op. c. 758), что элюционный способ, вследствие этой неточности контроля, считался выгоднейшим того, что был на самом деле. Утверждали, что элюционный способ позволяет извлечь 93% всего сахара, содержащегося в патоке. Тем не менее в Германии, где этот способ возник и долго

практиковался, после 1902 г. не осталось ни одного завода, производящего элюцию (Schander, op. c. 746)¹⁾.

В предыдущей главе было сообщено, при описании сахаратов кальция что одноизвестковый сахарат растворим в воде, но раствор при кипячении свертывается вследствие разложения одно-известкового сахарата на трех-известковый, который осаждается, и свободную сахарозу, остающуюся в растворе. Нерастворимостью трех-известкового сахарата в воде тоже пользуются для выделения сахара из патоки. Повидимому, сделано это было впервые Себором (Sebor), который сначала держал свой способ в секрете, а потом публиковал его. Публикация была сделана не позднее 1874 г., как это видно из патенты у Штамера²⁾. В 1878 г. Стефен в Австрии предложил свой способ выделения сахара, названный *субституционным*³⁾. Он состоит в том, что патоку смешивают с водою и известковым молоком и нагревают до 110°; тогда осаждается трех-известковый сахарат, который отцеживают на нагретом фильтрпрессе; маточный раствор охлаждают до 15°, прибавляют порцию извести и патоки и вновь осаждают нагреванием сахарат. Продолжают эту обработку, пока не накопится в маточном растворе очень много солей, по Кольраушу обыкновенно до 8 раз; тогда этот раствор перерабатывается на поташ или употребляется на удобрение. Сахарат, здесь полученный, идет на дефекацию свежловичного сока вместо извести. Этот способ применялся на некоторых заводах. По Суминскому, субституционным способом получают на 3% более утфиля, чем без обработки патоки известью. Из патоки получают таким образом 36% 1-го продукта (95% по полярности), 5% 2-го прод. (92—93% поляр.) и 9% патоки. — По Фрюляngu и Шульцу, состав сахарата извести, получаемого при субституции, такой: 13,7—17,5% сахара, 7—8,5 CaO, 0,24—0,38 кальциевых солей, 0,5—0,91 щелочей, 1,23—1,99 органич. несахара, 73,2—77,08 воды и потери. — Бунге считал субституционный способ Стефена невыгодным, в особенности на заводах небольших; потому что он требует дорогих аппаратов. Но тот же упрек он сделал и всем другим способам извлечения сахара из патоки, кроме способа осмоза. — Позже (1881) Стефен усовершенствовал субституционный способ таким образом, что стал вносить известь в негашеном виде, но в порошок, в количестве 18—50 ч. на 100 ч. сахара, не охлаждая столь сильно как раньше. Маточному раствору, получаемому после выделения трех-известкового сахарата нагреванием, достаточно остыть ниже 100°. Остальное делалось как раньше⁴⁾.

Употребление перошка негашеной извести в только что описанном видоизменении субституционного способа, в связи с исследованиями Липмана (1883) над сахаратами извести, дало повод Стефену (1884) предложить новый способ выделения сахара из патоки в виде

¹⁾ Stammer, Ergänz. z. d. Lehrb. d. Zuck., 343 (1881). См. также Тавилдаров op. c. I, 465 (1889). Manoury, Wagner's I. 1878, 809; Sostmann, ib. 811, 817; Wachtel u. Mategezick, ib. 812 (анализы паточной извести); Frühling u. Schulz, ib. 818 (тоже); Drevermann, ib. 1879, 742 (патент); Weinrich, ib. 747; Manoury, ib. 753 (патент); Münch, ib. 1881, 689; Bodénbender, ib. 690; Kuthe, 694; Degener, ib. 1883, 768 (сравнение разных видов элюции); Stutzer, ib. 1884, 816.

²⁾ Stammer, Ergänzungsb. z. d. Lehrb. d. Zuck. 402 (1881). Там имеется описание способа Себора.

³⁾ Steffen, Wagner's I. 1878, 817; Kohlrusch, ib. 1879, 750; Stammer, Ergänz. z. d. Lehrb. 392 (1881).

⁴⁾ Steffen, Wagner's I. 1881, 682 (патент); Тавилдаров, op. c. I, 479.

трехосновного сахара, названный *сепарационным* (Ausscheidung, выделение).—Лицман¹⁾ нашел, что известковое молоко образует с раствором сахара одно-известковый сахарат, требуя несколько часов даже при непрерывном размешивании; но если, при сильном размешивании, вносится безводная известь в мелком порошке, то она быстро растворяется, образуя сперва одно-известковый сахарат, а при дальнейшем внесении двух-известковый и трех-известковый. При этом известь не гасится, а соединяется непосредственно с сахарозой. Трех-известковый сахарат по мере образования выделяется в осадок. При некоторых предосторожностях, осуществимых в лабораторной работе, можно выделить этим способом весь сахар из чистых растворов. Впрочем, Стефену (1883) удавалось и из патоки осаждать сахар известью в сепарационном способе так полно, что фильтрат вращал плоскость поляризации влево.

Сепарационный способ выделения сахара выполняется в нескольких видоизменениях. В одном из них поступали так. Патоку разбавляли водою до 70% и на 100 ч. сахара высыпали понемногу и при охлаждении 130 ч. толченой, негашеной извести. Температуре не дают повышаться выше 15°. Сперва растворяется известь, а потом осаждается трех-кальциевый сахарат, и тем полнее, чем мельче известь и чем ниже температура. Осадок отделяют фильтр-прессом, промывают водою и употребляют вместо извести при дефекации свекловичного сока. Этим способом извлекали 90% сахара, бывшего в патоке. Но при этом 1) требуется много воды для охлаждения и 2) получаются в большом количестве очень слабые фильтраты, которые сами по себе ни на что не годны²⁾ — Прибор, в котором насыщают патоку известью, имеет сходство с вертикальным корпусом выпарного аппарата. Это большой закрытый сосуд, в нижней половине которого тоже находится коробка со многими вертикальными трубами узкими и одною широкою трубою в центре. В этой коробке, около вертикальных труб циркулирует не пар, а холодная вода, непрерывно текущая. В вертикальных трубках находится разбавленная водою патока. В центральной широкой трубе сверх того имеется мешалка, которая непрерывно вращается³⁾.—На одном заводе³⁾ патоку разбавляли так, чтобы раствор содержал 6 — 12% сахара. Порошка извести брали 50—100 ч., большею частью 65 ч. на 100 ч. сахара.—Измельчение негашеной извести требует особой тщательности. Известь должна быть по возможности чистая и свежеебожженная. Ее разбивают сперва дробилкой Блэка (см. II т. Техн. X., с. 463), затем растирают жерновками и просеивают. Все это, в виду сильной едкости известковой пыли, должно делаться в закрытых помещениях с надлежащей вентиляцией.

Полученный в сепарационном способе сахарат отцеживается на фильтр-прессе при не слишком большом давлении, чтобы не затруднять промывки от образования плотных плиток; давление должно быть не более 1½ атм. Промывку производят холодною водою, растворив в ней

1) Lippmann, Wagner's I. 1883, 761; Lippmann, Chemie d. Zuckerarten, II, 1330 (1904).

2) Описание сепарационного способа с рисунком прибора, в котором производится обработка патоки известью, имеется в Химической Технологии Та-вилларова (I, 432).

3) Более сложные приборы, имеющие целью ускорить смешивание и растворение извести, патентованы Бакером и Бетани (Baker, Bethany) и др. (см. Schander, op. с. 760).

4) Wagner's I. 1884, 803 (патент).

известь. Первые промывные воды присоединяют к фильтрату, а последние употребляют для разбавления патоки при обработке следующей порции ее. Воды для промывки берут столько, чтобы ее хватило как раз для этого разбавления. Из фильтрата можно выделить часть сахара нагреванием до 90°; осаждается трех-основной сахарат, в котором сахар (за вычетом извести) имеет чистоту 85 — 88. Сахарат, отцеженный раньше, имеет большую чистоту, так что может идти на приготовление сахарного песка после сатурации. Оба сахарата могут употребляться вместо известки для дефекации свекловичного сока. Если же сахарата получается больше, чем нужно для этого, то его смешивают в железном сосуде, имеющем мешалку, с сатурированным свекловичным соком при 70°. Тогда трех-известковый сахарат разлагается на одно известковый, который переходит в раствор, и на осадок гидрата известки. Осадок отцеживают; его можно употреблять как гашеную известку в постройках, однако избегая применять при штукатурке; так как, от присутствия органических веществ, в ней со временем появляются бурые пятна. Фильтрат от известки насыщают углекислотой, как обыкновенно при сатурации (Шандер).—Шандер обращает внимание на то, что с трех-известковым сахаратом может осаждаться известковое соединение рафинозы (см. выше с. 122). Если патока на одном и том же заводе снова и снова перерабатывается, то рафиноза будет накапливаться в ней более и более. Может дойти до того, что часть рафинозы будет кристаллизоваться с сахарозой в угле. Тогда будет получаться сахар меньшей сладости, чем обыкновенно, ибо рафиноза не имеет сладкого вкуса. Для избежания этого можно продавать на винокуренные заводы патоку, остающуюся после годичной работы. При брожении с дрожжами рафиноза тоже дает спирт, хотя в меньшем количестве, чем сахароза.—Фильтрат, стекающий с сахарата, слишком разбавлен, чтобы употреблять на что-нибудь непосредственно. Спуск этой жидкости в реки не всегда возможен. Если нельзя спускать ее с завода, то приходится сгущать выпариванием и затем употреблять для удобрения или чего-либо другого, смотря по местным условиям.

Результаты заводской работы выделения сахара из патоки сепарационным способом получали следующие. Стефен (1883) имел в выделенном сахаре чистоту 91—92; но при более долгой промывке считает возможным достигнуть и большей чистоты.—Фрост (1884) успешно применял сепарационный способ Стефена. В 4 недели было переработано 300 тонн патоки; работа шла без каких-либо затруднений. Было получено 36% 1-го продукта сахарного песка на 100 патоки. А. Вагнер (1888) имел выход 89,04% в одном случае и 89,43% в другом на 100 сахара, находившегося в патоке.—Койдль (1893) делал опыты над влиянием несахара на осаждение сахара известью в сепарационном способе и нашел, что все соли мешают осаждению и более всех щавелевокислые кали и поташ¹⁾.

Химический контроль выделения сахара из патоки посредством сахаратов, состоит в анализе известки и стронциана, в анализе сахаратов и маточных растворов, отцеженных от них. В сахаратах определяют

¹⁾ Bärtlein, Wagner's I. 1884, 807; Frost, ib. 812; Sternberg, ib. 1883, 879; A. Wagner, ib. 881; Koydl, ib. 1893, 833; Cerny, ib. 1900, II, 333; Claassen, ib. 333. Об извлечении сахара из патоки осаждением известью: Warwig, Wagn. I. 1892, 781 (патент); Bärmann, ib. 1897, 834, и 1898, 833. Видоизменения сепарационного способа приведены в Хим. Технол. Тавилдарова, I, 486.

воду, золу, сахар и степень его чистоты; в фильтрах определяют содержание сахара и чистоту его. В сахаратах извести, выделяемых из патоки, содержание воды может доходить до 60%. Для определения сахара в сахарате предварительно удаляют известь, пропуская углекислоту в навеску сахарата, находящуюся под водою.

Выше упоминалось, что часто не находят вообще выгодным добывать сахар из патоки. По замечанию А. Вагнера (1888), если цены патоки и сахара делают извлечение последнего стоящим, то из многих предложенных способов сепарационный должен считаться одним из лучших. Но из всех предложенных способов, повидимому, наиболее применялся осмоз. — В Германии в кампанию 1910—1911 г.г. сахар добывался из патоки только 2 способами, стронциановым и сепарационным. По сообщению Шандера (ор. с. 746) в эту кампанию было переработано на сахар около 200000 метр. тонн патоки; из них 192586 стронциановым способом и 6193 сепарационным. Эрлих¹⁾ сообщил, что в Германии ежегодно получается около 400000 тонн свекловичной патоки; из этого количества около 220000 тонн идут на извлечение сахара, 35000 на винокурение и 125000 на корм скоту. Из барды получают около 15000 тонн поташа; часть азота бывает использована на добывание сернокислого аммиака и цианистого натрия, но около 70000 тонн органического несахара теряются без всякой пользы. — В России, по В. Андрееву (Фабр. зав. пром. Рос., 1893, 20), для переработки патоки на кристаллический сахар употреблялись в 1893 г. способы элюционный, сепарационный, осмотический и стронциановый. Те же способы применялись, по Бунге (Производ. силы России, XI, 43), в 1896 г.; при чем наибольшее число заводов работало по способу осмоза. На Нижегородской выставке 1896 г. завод гр. Бобринского в Смеле представил сахарат извести, полученный элюционным способом Манури. Это были сухие, серовато-буровато-белые зерна, величиною приблизительно с горошину.

Отбросы свекло-сахарного производства. При добывании сахара из свекловицы получается ряд отбросов: листья и тонкие концы корней свекловицы, высушенная резка, дефекационная и сатурационная грязь, патока, вода из диффузоров по извлечению сахара из свеклы, вода, отжимаемая от высушенной резки, промойные воды с фильтпрессов и с угольных фильтров, конденсационные воды. Некоторые из этих отбросов могут быть использованы на самом свекло-сахарном заводе, некоторые находят применение в сельском хозяйстве или перерабатываются на других заводах. О составе и употреблении патоки говорилось выше; о фильтпрессной грязи см. на с. 248, о конденсационных водах на с. 283, об осмотических водах на с. 339, там же и об употреблении всех этих отбросов. Здесь следует остановиться на других отбросах производства.

Листья свекловицы. Сухое вещество свежих листьев свекловицы содержит в среднем по Кельнеру (1907) 26,7% сырого протеина, 13 сырой клетчатки, 38,4 безазотистых экстрактивных веществ, 18,4 золы и 3,5 щавелевой кислоты. Сухого вещества в свежих листьях бывает 11,3% в среднем.

При сборе свекловицы пожелтевшие листья оставляют на поле, и они служат для удобрения. Прежде поступали таким же образом и с зелеными листьями; но их можно давать в корм скоту, что теперь

¹⁾ Ehrlich, Wagner's I. 1911, II, 291.

обыкновенно и делается. По Штамеру, если сбор свекловицы производится в сухую погоду, то листья сохраняют зеленый цвет при высушивании на воздухе в течение 6—14 дней; после потери около $\frac{2}{3}$ веса их можно укладывать в ямы. Их набрасывают кучей, поднимающейся над почвой, и покрывают слоем земли в 2 ф. толщиной; появляющиеся время от времени трещины заделывают. При хранении в ямах под землей в листьях происходит кислое брожение. Хотя от этого они не перестают быть пригодными для корма скоту, но в них теряется во время брожения до 50% сухого вещества, и появляется бурая жидкость, содержащая преимущественно молочную и щавелевую кислоты. Для уменьшения этой потери предложено складывать листья в ямы, одетые кирпичем, переславая соломою. Другой способ сохранения свекловичных листьев состоит в высушивании их печными газами или паровыми трубами. Для этого употребляются печи Бютнера-Мейера и другие, в которых горячий воздух протягивается через листья вентилятором. Высушивание производят до получения содержания воды около 12%. Из свежих листьев выход сухих бывает 17—22%, из завядших 35% (Шандер). Вместе с листьями сушат зеленые верхушки бураков. Сухие свекловичные листья представляют хороший корм для жвачных животных; но их дают вместе с другими кормами. Вредное действие наблюдали лишь при даче слишком больших количеств или когда листья очень загрязнены землей¹⁾.

Тонкие корешки свеклы (Rübenschwänze) накаплиются при спуске грязных вод с заводов на неподвижных решетках или во вращающихся решетчатых барабанах. Они могут идти на корм скоту, при чем продают их отдельно или в смеси с вылащенной резкою. Прежде употребления в корм их промывают в особых мойках²⁾. Такие корешки несутся водою, стекающею с бурачных моек, а также из водяного транспортера.

Вылащенная резка, называемая также *жомом*, *высоложенной резкой*, *высоложенными пластинками* (ausgelaugte Schnitzeln, cassettes épuisées) представляет остатки свекловичных корней по извлечении из них сахара в диффузорах. Они содержат очень много воды, средним числом 94%, и вес их приблизительно тот же, как вес резки до диффузии, несмотря на удаление значительного количества сахара. Это обилие воды объясняют поглощением ее коллоидальными веществами, входящими в состав свекловицы, хотя, по микроскопическим исследованиям Визнера, особенного разбухания клеток не замечается, если не было перегревания. В вылащенной резке находится много питательных веществ, но они разбавлены столь большим количеством воды, что употребление резки оказывается неудобным. Затрудняется ее перевозка, а питание водянистым кормом не полезно. Поэтому резку, прежде вывоза с завода, освобождают от большего или меньшего количества воды, подвергая или только прессованию, или прессованию и сухке нагреванием.

По Мерксеру (Maerker в Schander op. с. 323) свежая вылащенная резка, по выбрасывании из диффузоров, содержит 85,59—93,01% воды, 0,63—1,26 белковых веществ, 1,73—3,25 сырой клетчатки, 0,03—0,07 жира, 4,27—8,94 других безазотистых органических веществ, 0,31—0,7 зола. Цшее (Zscheue, ib, 320) в 30 образцах вылащенной резки на-

¹⁾ Дальнейшие подробности в Schander, op. 42 (1912).

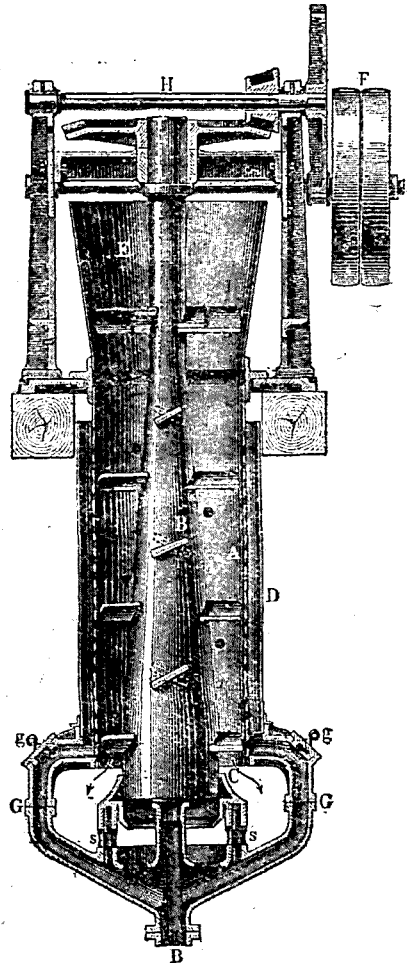
²⁾ Применяемые для этого машины см. в Schander, op. с. 127.

шел 0,2—0,6% сахара (ср. выше, с. 119). По Рейсеру (ор. с. 145) на одном русском заводе в среднем за год содержание сахара было 0,34%.

Если диффузоры расположены по прямой линии, то внизу проходит пред ними широкий железный желоб, наклоненный к одному концу, где находится углубление и начинается элеватор. Желоб имеет наклон в 5 с. м. на 1 метр. По открывании нижнего лаза диффузора из него выбрасывается в желоб высушенная резка вместе с водою, оставшеюся в диффузоре, и затем направляется к началу элеватора, либо рабочими при помощи лопат, либо механическим путем. Употребляются здесь винтовые транспортеры (шнеки) или транспортеры в виде бесконечного полотна; пользуются тоже течением воды, которую пускают в верхний конец желоба. Для этого берут воду, отцеженную от высушенной резки в предыдущей работе.

Несмотря на значительное содержание воды в высушенной резке, вода не легко удаляется из последней выжиманием. Это приписывают тому, что резка состоит, главным образом, из цельных, не разорванных клеток. Поэтому потребовалось не мало времени, чтобы изобрести целесообразные прессы для удаления воды из резки. Сперва употреблялись для этого прессы Шетлера (Schöttler); они были вытеснены прессами Кюземана (Klusemann), которые оказались очень удовлетворительными. После были изобретены многие видоизменения прессы Кюземана; появились прессы и других систем, основанные на совершенно других началах. Пресс Кюземана по своему устройству напоминает торфяную машину Вебера (Техн. X. I, 561) и глиномялку Шликейзена (Т. X. II, 865). На рис. 892 и 893 представлены вертикальный разрез (неполный) и внешний вид прессы Кюземана.

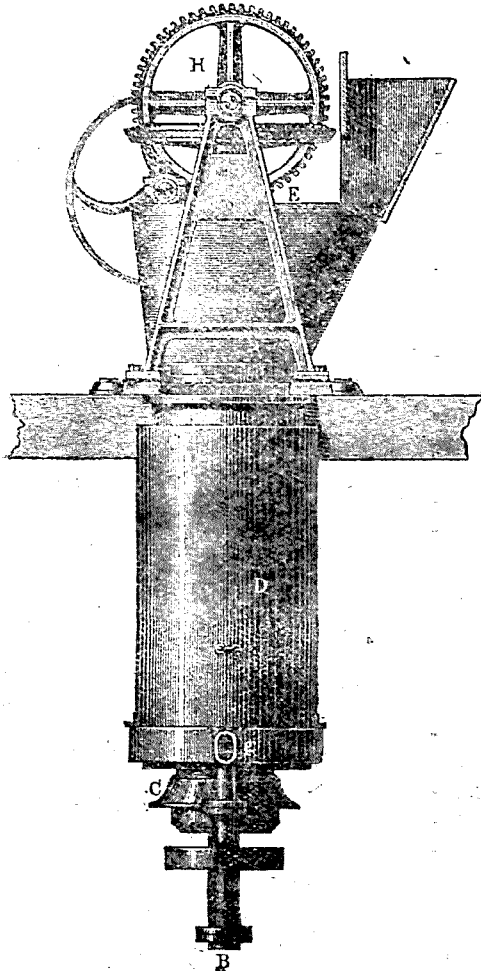
Рис. 892.



Этот железный цилиндр со сплошными стенками *Д*. Внутри его находится решетчатый цилиндр *А*, внутри которого вращается конус *В* с ножами, насаженными по винтовой линии. Этот конус тоже решетчатый (что не показано на рис.). Наверху находится воронка *Е*, в которую бросается резка; еще выше помещен привод *Н*, медленно вращающий конус *В*, со скоростью 4—6 оборотов в минуту. Из рисунка видно, что промежуток между конусом *В* и стенками *А* книзу все уменьшается. Поэтому давление на резку, по мере движения ее вниз, все

возрастает. Вследствие впитообразного расположения ножей, резка, несмотря на это уменьшение просвета, пропихивается при вращении конуса постепенно книзу и выходит из машины через кольцообразное отверстие *C*. Вода, отжимаемая на этом пути из резки, проникает в отверстие на оболочке конуса *B* и на стенках *A* и вытекает внизу по боковым трубам *G* и по центральной трубе. Диффузоры ставятся в нижнем этаже, а пресс во 2-м. Поэтому резка поднимается к воронке

Рис. 893.



пресса элеватором с решетчатыми ковшами. Это расположение показано на рис. 894. Резка из пресса падает прямо на пол, откуда сгребается через боковое отверстие в стене в подъезжающие снаружи тележки или в люки в полу и через них тоже в тележки, въезжающие в нижний этаж. Пресс Клюземана очень распространен на свеклосахарных заводах. Он требует работы 1,5—2 лошадиных сил, в 2½ часа прессует 50000—70000 к. резки, при чем, вследствие удаления воды, уменьшает их вес на половину и дает продукт, содержащий 10—12% сухого вещества (Dejonghe, op. с. 124).—Бергреен (Bergreen) усовершенствовал пресс Клюземана, сообщив ему большую производительность, но вместе с тем усложнив машину. Другое видоизменение пресса Бергреена имело целью устранить чрезмерное измельчение резки во время прохождения ее в наиболее узком месте. Это имеет значение, когда резка после отжимания подвергается сушке в струе воздуха; ибо мелочь уносится воздухом и следовательно теряется. Есть пресс (Рудольфа), в котором сжима-

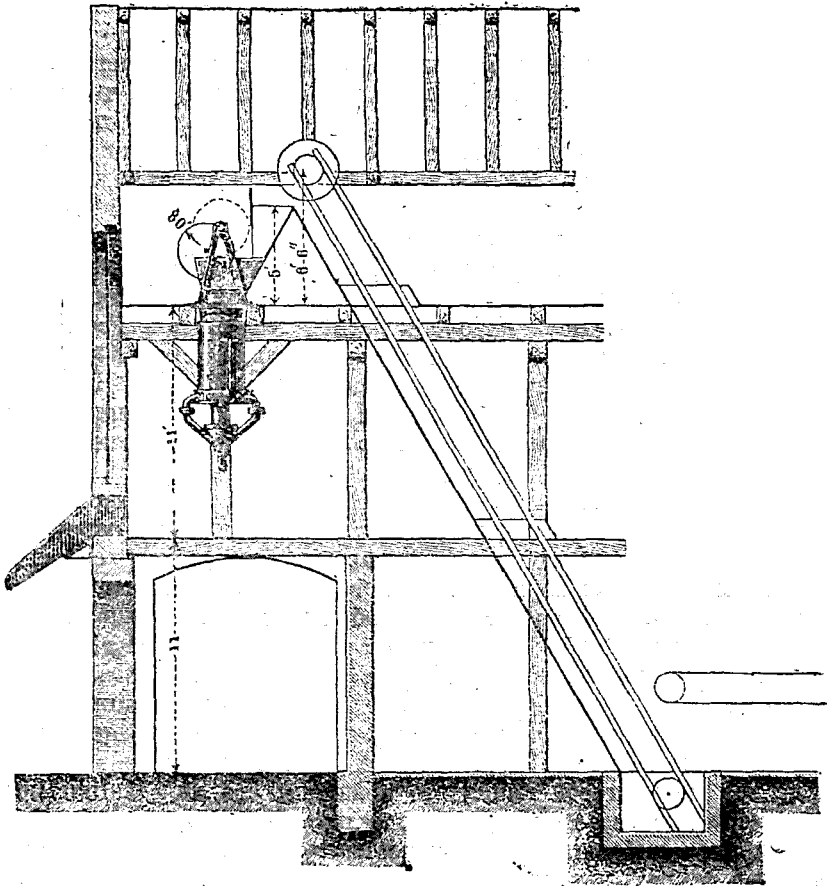
ние резки производится продыравленным поршнем внутри длинной трубки, стенки которой тоже частью решетчаты ¹⁾. В прессе Гаазе отжимание производится внутри вращающегося решетчатого барабана, в котором помещен эксцентрически другой сплошной барабан ²⁾.

¹⁾ Stammer, *Ergänzungsab. z. d. Lehrb.*, 188 (1881).

²⁾ Прессы упомянутых и других систем для выжимания резки описаны в Schander op. с. 227, 266—282 (1912); там же (283—292) машины для улавливания свекловичных частиц (Pülpfenänger), плывущих в диффузионном соке и заводских водах.

По отжимании высушенной резки получают 40—60% отжатой резки, содержащей 80—86% воды и 14—20% сухого вещества (Dejonghe, оп. с. 408); ср. выше. В таком виде резка вывозится с завода ближайшими сельскими хозяевами, которые для сохранения от порчи подвергают ее силосованию. Если же требуется более далекая перевозка, то отжатую резку сушат нагреванием до оставления лишь 12% воды.

Рис. 894.



В высушенной резке, до и после прессования, делают количественные определения сахара и воды. Иногда в прессованной резке, для определения ее достоинства как корма, определяют азот по способу Кьельдаля или по способу Варентрапа и Виля (нагреванием с натристой известью).

Отжатую резку сельские хозяева сохраняют силосованием в ямах (ensilage), при чем она закисает. Чем дольше лежит резка, тем больше разрушается органического вещества. По Меркеры (1882 и 1891), после месяца хранения потеря была около 15%, после 2 мес.—около 20%, после 5 мес.—около 35%. Для уменьшения потери переслаивают резку соломой, которая вбирает в себя жидкость, образующуюся при

брожении резки. Рейсер (ор. с. 27) считает достаточною площадь в 700—1000 кв. саж. для ям, в которых хранят отжатую резку, при суточной переработке 2000 берковцев свеклы. Он принимает вес 1 куб. саж. свеже-отжатой резки в 360 пуд., и закисшей—500 пуд. Меркер (Schander, ор. с. 323 находит в закисшей резке 84,26—90,97% воды, 0,59—1,92 белк. вещ., 1,73—4,29 сырой клетч., 0,03—0,3 жира, 3,86—8,65 друг. безазот. орг. вещ. и 0,39—1,96 золы. По замечанию Фельтца (Völtz, 1916), потеря питательного вещества (выраженного в калориях) из резки при силосовании бывает не более 10%, если соблюдаются некоторые предосторожности: ямы, в которых ее хранят, непроницаемы для воды, материал набивается плотно, и устраняется доступ воздуха. По открывании ямы должно использовать корм в 10—14 дней, иначе потеря органического вещества возрастает.

Отжатая резка все еще содержит довольно много воды, что с одной стороны удорожает перевозку, а с другой делает корм очень водянистым. Уже изобретатель диффузионного способа, Робер, занимался вопросом о сушке высушенной резки. Но тогда эта не привлекло особенного внимания, и лишь после того, как Меркер в 1882 г. указал на большую потерю питательного материала при силосовании резки, свеклосахарные заводчики принялись за сушку ее. Последствием было изобретение специальной сушильной печи Бютнером и Мейером (Büttner, Meyer) в 1887 г. Печь их очень распространилась в Германии и Америке. После того было изобретено еще несколько сушильных аппаратов для резки, которые тоже употребляются. В печи Бютнера и Мейера есть топка, приспособленная для бездымного горения; лучше всего, когда в ней жгут кокс. Печные газы, при помощи вентилятора, поставленного пред дымовую трубу, направляются в 3-х-этажную камеру и проходят по ней последовательно по 3 этажам сверху вниз. Каждое из 3 отделений сушильной камеры имеет длину около 5 м., и в каждом отделении имеется по 4, параллельных между собою и с направлением движения горячих газов, горизонтальных вала с лопатками, проходящими при вращении вала близко дна отделения камеры. Эти валы делают 26 оборотов в минуту, и каждые 2 соседние вала вращаются в противоположные стороны. Отжатая резка вводится непрерывно небольшим винтовым транспортером в верхний этаж сушильной камеры, где ворошится непрерывно лопатками вращающегося вала в то время, как по камере идут горячие газы. Так как лопатки насажены на вал по винтовой линии, то вращение его передвигает резку вперед, сперва по верхнему этажу сушильной камеры, потом по 2-му, 3-му и наконец выбрасывает вниз из камеры. За температурой газов, входящих в камеру, следят по пирометру, наблюдая, чтобы они имели около 1000° и выходили внизу из камеры с темпер. 250—280°. Температуру можно регулировать открыванием в камере отверстий, впускающих холодный воздух. Печь дает в сутки, смотря по содержанию влажности в отжатой резке, 350—450 центнеров резки, содержащей лишь 12% воды. Если первоначальный материал содержал 15% сухого вещества, то это достигается затратою 53% каменного угля (с теплотв. спос. 8000) на 100 полученного продукта (Шандер)¹⁾. Аппарат Бютнера и Мейера имеет ту особенность, что горячие газы и высушиваемое вещество не идут противотоком, как обыкновенно, а по одному

¹⁾ Рисунки аппарата Бютнера и Мейера в Schander, ор. с. 297; там же описание других аппаратов для высушивания резки.

направлению. Это сделано потому, что высохшие частицы увлекаются струей газа и движутся к выходу быстрее влажных. Имеются сушильные приборы, в которых нагревание производится паровыми трубами. Преимущество их пред сушилками с печными газами в том, что при небрежном обращении рабочих резка не может быть испорчена, обуглена или сожжена.

В высушенной резке Меркер и Морген (Schander, op. с. 324) находили 9,17—15,76% воды, 6,06—7,25 белков.вещ., 17,77—20,17 сырой клетчатки, 52,09—60,54 других безазотистых органич. веществ, 4,9—7,4 золы. По своему составу сушеная резка близка к луговому селу и дается в пищу всяким травоядным животным. Высушенная резка часто имеет запах ванили (Рюмплер). Вильгельми (Wilhelmj, 1909) обратил внимание на то, что при сушке высушенной резки образуются вещества, растворимые в холодной воде и вращающие плоскость поляризации, одни—вправо, другие—влево. Происходят они из пектиновых веществ свеклы.

Сточные воды свеклосахарных заводов. Свеклосахарные заводы выпускают много грязной воды и были неоднократно предметом жалоб окрестных жителей, для которых они портили и воду, и воздух. Даже сравнительно большие реки могут временно загрязняться этими стоками. В Ежегоднике Вагнера (1903, II, 281) сообщено, что вода Эльбы в декабре, вследствие спуска вод с сахарного завода, дважды (в 1899 и 1902 гг.) получала неприятные вкус и запах. Грязные воды свеклосахарных заводов происходят, главным образом, из 3 источников: от мытья свекловицы, от промывки костяного угля после его оживления брожением и от осмоса патоки. Кроме этих вод со свеклосахарного завода спускаются и другие, не столь грязные. По сообщению Лиховичера¹⁾ свеклосахарный завод в Байлове давал следующие количества сточной воды на 100 к. свекловицы при совершении разных заводских работ:

Из транспортера свекловицы и свекловичной мойки .	525 л.
Из конденсаторов	325 „
„ диффузоров	145 „
„ транспортера резки	5 „
От промывки углекислоты	10 „
Из генераторов	2,5 „
От промывки угольных фильтров	3 „
Вода с кислотой от промывки кост. угля	1,5 „
От промывки кост. угля	1,5 „
„ кипячения „	15 „
Вода, отжатая от высушенной резки	25 „
От промывки фильтрпрессной грязи	28,5 „
От мытья фильтрпрессных салфеток и заводских полов и из лаборатории	5 „
Итого	1105,5 л.

На различных заводах эти количества вод различны на одно и то же количество свеклы, потому что способы работы не одинаковы.

Рейсер (op. с. 18) приводит следующие весовые количества воды, спускаемые в реку из заводского пруда, на 100 единиц веса свекловицы, взятой в работу:

¹⁾ Lichowitzer, Wagners J. 1903, I, 397.

Вода из диффузоров и жомового пресса	114—150%
Из жомовых ям	26— 35
От промывки CO ₂	10— 15
От мытья салфеток, полов и пр.	7— 8,5
Из паровиков	2— 2,5%
Часть воды из мойки и гидравлического транс- портера	55— 60
	<hr/>
Всего	214—251%

По Рейсеру завод, перерабатывающий 1000 берковцев (по 12 п.) свекловицы в день, выпускает от 35000 до 40000 ведер воды в то же время ¹⁾).

В нижеследующем приводится состав некоторых вод, спускаемых со свеклосахарных заводов.—По анализам Демеля (Demel, 1884) в 1 л. грязных вод находилось:

	Весь тверд. остаток.	Потери при прокалив.	NH ₃	Расход KMnO ₄ на окисление орг. вещ.
Воды от мытья свеклы	0,566 гр.	0,050 гр.	0,0024 гр.	0,020 гр.
Воды от промывки костяного угля	3,116 „	0,380 „	0,0018 „	0,196 „
Осмотические воды	1,557 „	1,130 „	0,0004 „	3,706 „ ²⁾

— Воды, спускавшиеся со свеклосахарного завода в Бацлове, о которых упоминалось выше, содержали в 1 л.: в воде от промывки углекислоты 0,48 гр., из бурочной мойки 1,38, в воде от промывки костяного угля 2,174, в жидкости из бродильных чанов при оживлении угля 3,72, в воде после кипячения кост. угля 1,605, в воде из диффузоров 14,22, в воде отжатой из вылащенной резки 24,964 гр., в некоторых водах было еще больше этого; чистая вода, употреблявшаяся на том же заводе, содержала 0,098 гр. органич. вещ.

Осмотические воды содержат наибольшее количество растворенного органического азота, и потому особенно склонны к гниению. Так как воды, спущенные после оживления угля, уже находятся в гниении, то оно сильно развивается тотчас по смешении этих вод. В них обыкновенно образуются сероводород и другие вонючие продукты, и в воде появляется множество всяких низших организмов. В том месте, где заводская вода смешивается с чистой водою, нередко наблюдается громадное развитие нитевидного, несодержащего хлорофила, растительного организма, *Leptomitus lacteus*, свойственного также сточным водам пивоваренных и крахмальных заводов. В каналах, несущих воды свеклосахарных заводов, может отлагаться черный осадок сернистого железа, на котором иногда наблюдается белый налет серы.

Вред, приносимый водами свеклосахарных заводов, давно обратил на себя внимание и вызвал обязательные постановления относительно спуска их в реки. В России занялись этими водами с 70-х годов

¹⁾ О насосах для удаления грязных вод со свеклосахарных заводов Dejonghe, Technol. sucrière, I, 66 (1910); для вод, содержащих много твердых частиц, Дежонг предпочитает центробежные насосы.

²⁾ Koenig, Verunreinigung der Gewässcr, 248 (Berl. 1887). Там приведено еще несколько таблиц анализов вод свеклосахарных заводов.

прошлого столетия, когда возникли большие заводы, работающие диффузионным способом и выпускающие много воды. Неудовлетворительная очистка вод может вызвать, вследствие вышеупомянутых обязательных постановлений, закрытие завода.

Отработавшие воды из разных частей свеклосахарного завода очень различны по своему качеству. Так конденсационные воды из выпарных аппаратов и вакуумов не требуют особой очистки и могут даже вновь идти в дело на самом заводе, напр., для гидравлического транспортера, для мытья свекловицы, для диффузионной батареи. Воды, требующие очистки, в свою очередь разделяются на такие, для которых достаточна очистка механическая, и на такие, из которых нужно удалять растворенные вещества. Степень загрязнения вод последней категории может быть очень различна на разных заводах. Далеко не все заводы производят осмос патоки, как и не все заводы употребляют костяной уголь. Отсутствие осмоса и процеживания чрез уголь исключает 2 сточные воды, принадлежащие к самым грязным в производстве порчи рек. В большинстве современных свеклосахарных заводов различают две главных группы сточных вод: 1) воды транспортеров, моечные и конденсационные, менее вредные для рек и 2) воды из диффузоров и прессов для отжимания вылащенной резки, более вредные. Для очищения вод 1-ой категории достаточно процеживания чрез сетки (для задержания плавающих частиц) и отстаивания в ямах или прудах: для вод 2 группы нужны более сложные способы очищения. Об очищении фабричных вод вообще говорилось в I т. Техн. X. (с. 102). Здесь придется еще остановиться на этом предмете, специально по отношению к свеклосахарным заводам¹⁾.

Влодаркевич (Ch. Repert. 1894, 66) сообщил, что в Киевской и Харьковской губ. государственная администрация обязывала владельцев свеклосахарных заводов 1) удалять суспендированные вещества из сточных вод, 2) спускать воду в реки и пруды не иначе как по остывании до 20°, 3) процеженную и охлажденную воду заставлять течь длинным и неглубоким каналом для более совершенного окисления, и 4) воды, получаемые при оживлении костяного угля, спускать на поля для орошения. Если природные водохранилища не велики, то фабрикантов обязывали очищать сточные воды лучшими химическими способами перед спуском вод в те водохранилища.

О механическом очищении сточных вод см. в I т. Техничес. X., с. 102. Осадки, отлагающиеся в ямах, должны удалять не позже как чрез 2 дня по их осаждении; иначе из осадков будут переходить ве-

¹⁾ Об очищении сточных вод свеклосахарных заводов: König, Verunreinigung d. Gewässer, Berl. 1887, 251—298, 521—560 (есть более новое издание); Bertholet, Bericht üb. die Abwässerreinigung in Zuckerfabriken, Brüssel 1913; Васильев, Обезвреживание и утилизация сточных вод сахарных заводов, 1901; Плаксидый, Очистка сточных вод на свеклосахарных заводах Терещенко, 1902; С. Реформатский, К вопросу об очистке сточных вод применительно к сахарным заводам, Клев 1902 (отд. отд. из Вестника Сахарной Промыш.); Pfeiffer u. Dunbar, Wagner's J. 1901, II, 354 (окисление); Calmtee, ib. 1904, I, 420 (биол. спос.); Marson, ib. 420 (комбинация биол. спос. с другими); Hezifeld, ib. 1905, II, 224 (об очищ. известью); Möhring, ib. 225; Kaup u. Adam, ib. (биол. спос.); Rosnowski u. Proskauer, Ch. Centralbl. 1899, I, 135 (о способе Просковеца); Hönig, ib. 1906, I, 149 (тоже); Grossberger u. Hamburg, ib. 1903, I, 1101 (биологич. окисление); Kaup u. Adam, ib. 1905, II, 1838; Emmrich, ib. 1906, II, 917; Rohland, ib. 1913, II 721 (очищение гнилой), Andrlík, ib. (об очищении известью); Proskowetz, Ch. Zeit. 1900, 32; Schreib, ib. 1092 (о способе Просковеца); Rolants, Ch. Repert 1904, 375.

щества в раствор. Относительно употребления этих осадков для удобрения должно иметь в виду замечание Липмана, по которому вода, стекающая после промывки свеклы, может распространять в почве нематоды.

Для очищения спускных вод свеклосахарных заводов от растворенных вредных веществ предлагалось много способов; они приведены в цитированной выше книге Кенига. Но большая часть их оказалась неудовлетворительной. В Германии по поручению прусского правительства произведено было особою комиссией исследование разных способов очищения сточных вод свеклосахарных заводов; отчеты комиссии были напечатаны в 1885 и 1886 гг. На основании химических исследований Меркера и др. и бактериоскопических исследований Кона было найдено, что ни один из практиковавшихся тогда способов не возвращал воду в ее нормальное (по отношению к чистоте) состояние. Все очищенные воды, исследованные этою комиссией, содержали еще гниющие вещества и гнилостные микроорганизмы. В тех случаях, когда очищенные воды имели в растворе свободную известь, в них гниения не было. Но как только исчезала эта известь от насыщения углекислотою, тотчас начинало гниение с выделением вонючих газов. Лучше других оказывались очищенными те воды, для очищения которых употреблялось орошение. Некоторые из вод, обработанных этим способом, оказывались очень грязными и, несмотря на процеживание чрез почву, переполненными микроорганизмами. Впрочем вода, очищенная на одном заводе орошением по способу Эльзесера, признана была в той комиссии достаточно чистою, чтобы спускать в небольшую реку. Орошение при очищении сточных вод свеклосахарных заводов не могло применяться во всей своей силе, потому что эти заводы работают в холодное время года, когда, следовательно, содействие растений очищению вод на орошаемых полях ничтожно.

Орошение полей и в настоящее время считается наиболее действительным способом для очищения вод свеклосахарных заводов. Об этом способе см. в I т. Техн. X., с. 98. Там уже было замечено, что применение этого способа не везде осуществимо вследствие климатических условий или недостатка площади земли надлежащего качества. При пользовании орошением должно еще считаться с осадками, выделяющимися из вод, наливаемых на поля орошения. Если этих осадков накопится много, то они заглушают растительность. А потому на поля орошения должно направлять лишь отстоявшуюся воду. Наиболее пригодной почвой для орошения считается супесчаный или суглинистый чернозем. По Рейсеру для завода, перерабатывающего 1000-берковцев свеклы, требуется ровное поле в 4—8 десятин (смотря по почве), чтобы очищать воду орошением. Супесчаного чернозема достаточно меньшая площадь, чем суглинистого. Васильев принимает для полей орошения площадь в $6\frac{1}{2}$ десятин при спуске 60000 ведер в сутки. В полях орошения почвенная вода не должна стоять слишком высоко.

Недостаток годной площади для полей орошения заставил, первоначально в Англии, потом в других местах, производить очистку вод городских стоков от растворенных органических веществ так называемым *биологическим способом*. В нем ускоряют разложение этих веществ, производя брожение посредством микроорганизмов. Потом стали применять этот способ и для очистки вод, спускаемых из свеклосахарных заводов. Различают 2 видоизменения биологического спо-

соба очистки вод: 1) органические вещества подвергаются только окислительным процессам, 2) органические вещества подвергаются сперва гниению, потом окислению. Эти разложения производятся в бассейнах, наполненных кусками или кусочками пористых веществ, кокса, шлака, обожженной глины. Для очищения стоков свеклосахарных заводов предпочитают разложение одним окислением, и гниlostных фильтров избегают. Дунбар (Dunbar) в 1900 г. производил очищение вод сахарного завода в Вендесене биологическим способом так. Воды поступали сперва в пруд для отстаивания, потом переводились последовательно чрез 2 бассейна, первичный и вторичный. Первичных бассейнов, емкостью 20 куб. м., было 2; один наполнен шлаком, другой коксом. Вторичные бассейны представляли железные сосуды, вместимостью около 2 куб. м.; они были наполнены зернами шлака или кокса, в 3—10 мм. в диам. Жидкость наливали в бассейны 2 раза в день; в первичных бассейнах или фильтрах она стояла 2 часа, во вторичных 3 часа. Между 2 наполнениями фильтры стояли довольно долго без жидкости, при чем вещества, оставшиеся на кусках фильтрующего материала, подвергались окислению воздухом при содействии микроорганизмов. Вода, выходящая из 2 окислителя, не загнивала при стоянии на воздухе, не образовала сероводорода и не имела гниlostного запаха. Содержание суспендированных веществ уменьшалось на 84,7—98,1%, потеря при прокаливании уменьшалась на 50—80%, содержание органического азота на 40—60% и окисляемость на 67,1% в среднем. Рыбы могли жить в этой очищенной воде.—Ролантс (Rolants, 1904) сообщил, что по опытам очищения вод на одном свеклосахарном заводе во Франции биологический способ с гнилыми бассейнами оказался неудовлетворительным; потому что образовалось большое количество масляной кислоты, делавшей воду негодною для спуска в реку. Но хороший результат получался с биологическим способом в окислительных фильтрах. Вода стояла в 3 окислительных бассейнах по 1½ часа с 6-часовыми промежутками без воды. При этом убыль в процентах была следующая.

	После окисления		
	1-го	2-го	3-го
Потеря при прокаливании	31,0	65,0	77,0
Окисляемость по Кубелю	47,0	80,0	90,0
Органический углерод	51,4	74,3	82,2
Аммиак	66,3	74,7	91,6
Органический азот	4,0	51,8	53,6

Не образовалось ни азотистой, ни азотной кислот; но в 1-м бассейне было немного спирта и появилось много дрожжевых клеток¹⁾.

— К противоположному результату пришел Эмрих (Emmrich, 1906), найдя, что биологический способ не пригоден для очищения сточных вод свеклосахарных заводов.—Кауп (Kaup, 1905) наблюдал удовлетворительную очистку спускных вод одного свеклосахарного завода в Австрии биологическим способом в окислительных фильтрах с коксом и шлаком. Но при этом оказалось, что значительная часть органического вещества разлагалась не от окисления, а от других видов брожения. Продуктом брожения была пропионовая кислота; рядом обра-

¹⁾ Кальмет (Calmette, 1904) тоже советует очищать воды свеклосахарных заводов окислением по биологическому способу без гниlostных фильтров.

зовались незначительные количества других летучих кислот и углекислота.

Непостоянство результатов в очищении сточных вод биологическим способом понятно, если принять в соображение многочисленность видов микроорганизмов, производящих брожение, и разнообразие условий, при которых каждый вид лучше всего развивается. Здесь имеют значение и температура, и качественный и количественный состав растворенных веществ, и концентрация растворов, которые очень различны на разных заводах. Общие условия, которые нужно соблюдать в биологическом способе очистки, указаны следующие: воду должно медленно впускать и выпускать в фильтрах; при выпускании не оставлять в них жидкости; периоды наполнения водою должно чередовать с периодами стояния без жидкости, продолжительность которых определится из опыта, при чем должна быть надлежащая вентиляция; в зимнее время должно избегать охлаждения.—Иногда биологическую очистку вод комбинируют с орошением; т.-е. сперва пускают грязную воду по фильтрам, подвергая в них действию микроорганизмов, а потом доканчивают очищение на полях орошения. Это делается, когда можно располагать участком земли, недостаточным для применения одного орошения.

Мюнц и Лэнэ в 1907 г. предложили производить биологическую очистку вод при помощи торфа¹⁾. Они заметили, что окисление органических веществ в присутствии торфа идет скорее, чем в коксовых и шлаковых фильтрах. Торф берется резаный, волокнистый, но не слишком; куски его не должны крошиться ни в сухом состоянии, ни в воде. Торф землястый не годен, потому что он распускается в воде и куски его исчезают. Резаный торф обращают в угловатые куски величиною от грецкого ореха до яйца. Класть в фильтры его должно влажным, каким он бывает через несколько дней по вынимании из торфяника. К нему прибавляют толченый мел или меловую землю (*terre crayeuse*), в количестве 20—25 к. на куб. м. и несколько килограммов садовой земли; все это поливают водою и перемешивают лопатами. Мел прибавляется для нейтрализации торфяных кислот. Приготовленная смесь сваливается в кучу, в яме или в чану, на слое щебня. Слой торфа был высотой в 1,6 м. В первых опытах Мюнц и Лэнэ наливали на торф очищаемую воду после предварительного гниения. После нашли это гниение ненужным и только давали воде отстояться от суспендированных веществ перед поливкою ею торфа. Поливка должна производиться периодически. В одном опыте, продолжавшемся с мая до середины декабря, прогнившая вода наливалась струями, которые прерывались автоматически на 3—5 мин. При процеживании 3000 л. грязной воды чрез 1 кв. м. торфяной поверхности в 24 часа исчезал весь аммиак, исчезли 85% органич. азота и 91% всех органических веществ; число зародышей бактерий в 1 куб. с. м. падало с 3 миллионов до 363; процеженная вода была бесцветна, без запаха и не гнила. В воде появлялось много азотнокислых солей. Часть аммиака окислялась до свободного азота, обыкновенно тем больше, чем больше было органического углерода в воде. В другом сообщении Мюнца и Лэнэ указана высота слоя торфа в 0,4—0,5 м.; поли-

¹⁾ Müntz, Lainé, Ch. Centralbl. 1907, I, 1158; 1908, I, 1099; 1909, I, 1362; 1911, I, 1529, и ib. II, 57; *Moniteur scientifique* 1909, 589; Pottevin, Ch. Centr. 1907, I, 1814.

ванне грязною водою в начале должно быть умеренное, по 400—500 л. в день на кв. м. Если чрез неделю убедятся, что очищение воды происходит вполне, то увеличивают количество пропускаемой воды, доходя до 3—4 куб. м. в день на 1 кв. м., продолжая однако делать перерывы в поливке. Мюнц и Лэнэ убедились 2-летним опытом, что предложенный ими способ очищения воды действует успешно, если применяется правильно. Мие впрочем неизвестно, употреблялся ли этот способ для очищения спускных вод свеклосахарных заводов.

Шрейб (Schreib, Ch. Zeit. 1902, 299) считал очистку вод, стекающих со свеклосахарного завода удовлетворительно лишь в том случае, когда вода теряет способность развигать в громадном количестве так называемые сахарные водоросли (Zuckeralgae, Leptomitus lacteus) в реках. Но Кольквитц (Kolkwitz, Ch. Berert. 1904, 277) заметил, что плесневой гриб Leptomitus lacteus не представляет характерного организма для сточных вод свеклосахарных заводов. Орошение вполне устраняет развитие его.

Рафинирование сахара ¹⁾. Сахарный песок, составляющий первый продукт свеклосахарного производства, обыкновенно очень чист; на русских заводах он содержит 99,6—99,9% (Тавилдаров). Но и эти десятые процента примесей, остающихся в сырце, понижают его достоинство, сообщая неприятные вкус и запах, желтоватый цвет, иногда способность сыреть и подвергаться брожению. В этом отношении сахар, добываемый из сахарного тростника, имеет преимущество: он в неочищенном виде не только не содержит примесей с неприятным запахом и вкусом, но имеет приятный, ароматический запах и вкус. Поэтому сахарный сырец из тростника частью употребляется в пищу без дальнейшего очищения под названием muscovado. Неприятные свойства сахарного песка из свекловицы происходят от небольшого остатка патоки, пристававшего к кристаллам или включенного в них. От этой примеси можно избавиться перекристаллизацией из воды, к чему присоединяют и другие обработки. Очищение сахарного сырца, в связи с приданием сахару формы, требуемой потребителями, составляет предмет *сахаро-рафинадного производства*. Оно выполняется частью на специальных сахаро-рафинадных заводах, частью в рафинадных отделениях песочно-сахарных заводов. Напр., в России в кампании 1894—1895 гг. сахар-рафинад получался на 17 рафинадных заводах и на 31 свеклосахарном заводе. В Зап. Европе на рафинадных заводах перерабатывают вместе со свекловичным и тростниковый сахар. Причины того, что далеко не все свеклосахарные заводы занимаются производством рафинада, заключаются частью в недостатке капитала и помещения, частью в необходимости удлинять кампанию, чего нужно избегать, так как свекловица портится от долгого хранения. Напр., в России в 1895 г. всех свеклосахарных заводов было 226, а рафинирование производилось на 31. Должно заметить, впрочем, что раньше рафинированием еще меньше занимались на свеклосахарных заводах; оно распространилось на них, благодаря техническим усовершенствованиям производства.

Если сахарный песок, полученный непосредственно из свекловичного сока, очень чист, то его иногда обращают в головы или другие формы сахара, принятые в торговле, не подвергая растворению и пе-

¹⁾ По рафинированию сахара, кроме сочинений, цитир. выше, имеется Васильев, Рафинадное производство.

рекристаллизации¹⁾. Такой сахар прежде называли *мелисом* (Melis). *Рафинадом* же называли сахар, которому придана продажная форма по очищению растворением и перекристаллизацией. Теперь резкой границы между мелисом и рафинадом нет, так как кроме мелиса, полученного исключительно из свекловичного сока, стали часто делать его растворением сахарного сырца в свекловичном соке и дальнейшим выпариванием и кристаллизацией. Прежде получали рафинад растворением сахарного песка только в воде, а теперь иногда растворяют (для перекристаллизации) в очищенном свекловичном соке. Выделенный отсюда сахар можно называть с одинаковым правом и рафинадом и мелисом. Повидимому, теперь в Германии называют более низкие сорта сахара мелисом, а более высокие — рафинадом.

Сахарный песок, представляющий первый продукт свеклосахарного производства, при получении из хороших бураков и тщательной работе, может быть так чист, что годился бы для непосредственного употребления там же, где употребляется рафинад. Но большинство потребителей относится недоверчиво к сахару в песочном виде, считая его не совсем чистым. Поэтому даже и очень чистый первый продукт должен подвергнуться дополнительной обработке, состоящей в придании ему формы голов, плиток, кусков. Штамер справедливо указывает, что даже очень чистый по виду сахарный песок не дает покупателю достаточной гарантии в хорошем качестве. Ибо даже при незначительной, трудно уловимой разнице в условиях производства, в первом продукте могут остаться следы патоки. А их уже будет достаточно, чтобы дать сахару посторонний вкус, запах; или останется примесь, вызывающая мутное растворение в воде. А потому для получения хороших сортов товара необходимо первые продукты рафинировать. Сахарный песок 2-го и 3-го продуктов содержит уже столько примесей, что рафинирование требуется во всяком случае.

Рафинирование сахара состоит в перекристаллизации его, при чем раствор обыкновенно процеживается чрез костяной уголь; процеженный раствор уваривается в вакуум-аппарате. Маточный раствор (патока) удалится промывкою чистым сахаром в воде. Кристаллической массе сахарозы прежде, чем она затвердеет, большею частью придают известную форму сахарных голов или другую.

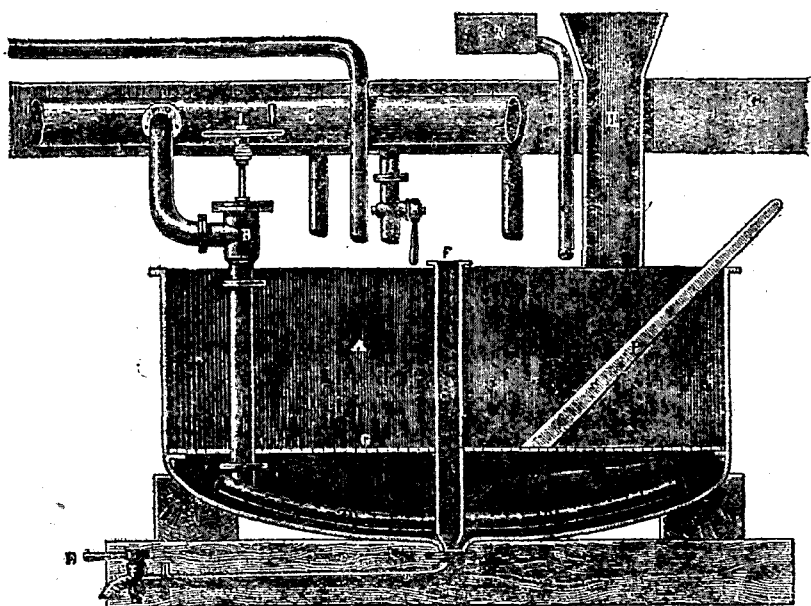
Сахар-сырец, поступающий на рафинадный завод, представляет песчанистый порошок, часто буроватый или желтоватый. В нем присутствует патока и, может, быть, 3—4% примесей: вода, известь, погаш, другие соли, органический несахар, песок. В то время как сырец тростникового сахара обыкновенно имеет кислую реакцию, сырец свекловичного имеет щелочную. При разгрузке сырца на рафинадных заводах отделяют поврежденные слои его; образовавшиеся в нем от сырости крупные комки разбивают. Опорожненные ящики или бочки соскабливают и обрабатывают для извлечения сахара. Мешки, с тою же целью, вымачивают в горячей воде и натирают щетками. Эти промывные воды прибавляют к раствору сахара.

Работа рафинирования сахара прежде начиналась с растворения сырца в воде. Это наз. на русских заводах *колировкой* или *клеровойкой*, а помещение, где это делается — *колировочною*. Колировочный котел

¹⁾ Шандер (op. с. 721) называет свеклосахарные заводы, добывающие из свекловичного сока непосредственно сахар, идущий на потребление как рафинад *Weisszuckerfabriken* (заводы белого сахара).

представляет широкий, цилиндрический, железный или медный котел, в котором растворяют сахар при нагревании паром. На рис. 895 изображен один из таких котлов; он не имеет двойного дна, как бывает у других колеровочных котлов, но имеет решетчатое дно *G*, состоящее из нескольких частей, легко вынимаемых. Паровая труба—одна (*D*) с отверстиями для выхода пара в жидкость. У некоторых котлов делают 2 трубы: открытую и закрытую (змеевик). Пар, выходящий из открытой трубы, производит некоторое перемешивание. Валькгоф заметил, что закрытая паровая труба содействует побурению жидкости; потому что пар берется с температурой выше 100°, и сахара около змеевика перегревается. Одно перемешивание паром недостаточно, приходится еще мешать жидкость веслом (*P*) или ставить инжектор Кертинга,

Рис. 895.



вбрасывающий воздух в жидкость. Пар подводится к котлу по общей трубе *s* и затем по ветви с клапаном *B*. *F*—труба с мелкими отверстиями для спуска сиропа из котла; *E*—запорный кран этой трубы. Иногда вместо такой трубы имеется в дне простое отверстие, запираемое пробкою на штанге. *H*—воронка, по которой высыпается в котел сахарный песок; по трубе *J*—притекает свежая вода, по *N* и *O*—вода, служившая для промывки сахара и его содержащая; *L*, *K*, *M*—проводы для других вод, содержащих сахар и получаемых в производстве. На края котла кладут несколько железных полос решеткой, чтобы предупредить падение рабочих в котел. Колеровочный котел в 1,5 м. в диам. и в 1 м. высоты весит 49 п. Зараз растворяют, напр., около 70 п. сахарного песка.

Вода, употребляемая для растворения сахара, должна быть, по возможности, чистая, с малым содержанием растворенных веществ. Предпочитают брать для этого конденсационную воду из змеевиков вакуум-

аппарата и других приборов. К ней прибавляют воды, служившие для промывки фильтров после процеживания сиропов. Воды берут столько, чтобы получился раствор в 32—32,5° Б. при 100°; по Рейсеру воды требуется 130⁰/₁₀ на 100 сахарного песка по весу или 173 ведра на 100 п. Налив воду в котел, нагревают впуском пара между днами или в трубы и затем высыплют сахарный песок при непрерывном размешивании. Прибавляют немного известкового молока для противодействия инверсии сахара. Кроме того известь содействует поглощению некоторых органических примесей костяным углем. Количество извести прибавляют такое, что по процеживании через уголь остается 0,001⁰/₁₀ CaO. Прежде прибавляли еще 1—2 л. бычачьей крови (на 100 л. сиропа) и 3,5⁰/₁₀ мелкого костяного угля или кровяной альбумин (1-й сорт), для обволакивания мути, плавающей в жидкости. Теперь стараются обходиться без этих прибавок; в особенности неудобна кровь, так как вносит в раствор соли, а при хранении на заводе скоро загнивает. Вместо крови или альбумина предложено вносить кислый фосфорнокислый глинозем и потом известь; образуется осадок фосфорнокислой извести и фосфорнокислого глинозема, хорошо обволакивающий муть в колеровочном котле. На 80 пуд. сахара брали 1—3 л. раствора фосфорнокислого глинозема уд. в. 1,15, сообразуясь с качеством сахарного песка. Другие предпочитают добиваться светлых растворов процеживанием через большее количество костяного угля. При растворении сахара температуру в котле поднимают постепенно, доводя под конец до кипения. Если образуется при этом пена, то удаляют ее шумовками. Полученный раствор процеживают сперва через полотняные фильтры (напр., Тэйлора, см. выше с. 239) или через фильтрпресс, а потом через угольные фильтры.—Пехник (Pechnik, Wagner's J. 1884, 801) растворял сырец до 66—67° Балинга при нагревании паром, прибавлял 0,1⁰/₁₀ извести и кипятил до уплотнения осадка, после чего горячую жидкость процеживал через фильтрпресс.

Когда сырец очень нечист, то перед растворением смешивают его с сиропом, разбавленным водою, при чем можно пользоваться сиропами, полученными в самом производстве рафинирования, при промывках сахара; и затем подвергают центрофугированию. После этого растворяют в колеровочном котле, как выше указано. Центрофугированием с сиропом сберегают часть угля, нужного для обесцвечивания. Сироп, стекавший с центрофуги, обрабатывают, как низшие продукты рафинирования. Теперь это предварительное очищение (Affination) часто употребляется на рафинадных заводах.

Сироп, процеженный через полотняные фильтры, называемый *клерсом* (Klärsel), или *рафинадным клерсом*, или *рафинадным сиропом*, поступает на угольные фильтры такого же устройства, как описанные выше на с. 255. На свежеснаряженный фильтр сперва наливают сироп (клерс), служивший для промывки сахарных голов, потом рафинадный клерс. Когда же он станет не вполне обесцвечиваться, заканчивают процеживанием сиропа, который служит для приготовления лумпа, т.-е. рафинада 2-го сорта. После этого промывают уголь горячей водою. Фильтрат, получаемый при этом, пока имеет достаточную концентрацию, направляется в колеровочный котел для растворения новой порции сырья, а уголь промывают еще водою до получения в фильтрате 0° Б. На некоторых заводах для второсортного рафинада (лумпа, и пр.) делают отдельные угольные фильтры и второсортный сироп уже не пускают на фильтры для рафинада 1-го сорта.

Костяной уголь для процеживания рафинадного сиропа берется более мелкий, чем при процеживании свекловичного сока. Фильтры на рафинадных заводах крупнее, чем на песочно-сахарных. Ставится, по крайней мере, 2 фильтра, часто до 5. Об угольных фильтрах см. выше с. 255. Здесь фильтрование через уголь имеет целью, главным образом, обесцвечивание. Ворызек (Wohryzek, op. с. 598) нашел, что на рафинадных заводах процентное число чистоты сахара почти не изменялось после процеживания через костяной уголь. Сироп должен быть горячий и цедится довольно медленно. Угля берется от 25 до 150% по весу очищаемого сахарного песка. На рафинадных заводах теперь употребление костяного угля уменьшилось, так как значительную часть несахара удаляют промывкой сырца (Affination), кроме того больше обращается внимания на механическое очищение раствора. Уголь лежит в фильтре 8 дней и более; в очень больших фильтрах, употреблявшихся в Англии, он лежал даже 3 недели (Штамер). По Тавилдарову сироп проходит по фильтрам обыкновенно 8 часов. — Заливной клерс льют на фильтры 16—20 час., и за ним рафинадный сироп в течение 4—6 дней; промывают горячей водою до получения в ней не более 0,1% сахара. Для промывки фильтра должно брать самую чистую воду. Рейсер принимает, что для промывки фильтров, угольных и простых, требуется воды 140% по весу сахарного песка, при чем вода берется из паровых труб вакуума и его конденсатора („барометрическая вода“). Так как при процеживании рафинадного сиропа поглощается сравнительно мало органических веществ углем, то при оживлении его брожение редко употребляется. Рафинадный сироп, стекающий с фильтра, должен иметь слабую щелочную реакцию. Она не должна быть ни кислой, ни сильно щелочной. При малейшей кислой реакции появится обращенный сахар, который сообщит рафинаду способность сыреть на воздухе и делает куски не достаточно плотными; а сильно щелочная реакция сообщает сахару неприятный вкус и кроме того вредна при варке в вакууме. Штамер советует употреблять для уничтожения чрезмерной щелочности рафинадного сиропа фосфорную кислоту. Процеженный через уголь рафинадный сироп иногда пробуют раствором танина; он дает осадок, если в сиропе есть белковые вещества. Вероятно эта проба делалась, когда при колировке прибавляли кровь или альбумин.

На одном русском сахарорафинадном заводе рафинадный сироп тотчас после кипячения в колировочном котле и процеживания поднимался в самый верхний этаж мошкиюсом, действием сжатого воздуха, и наливался на фильтр горячим (около 75°). Фильтры представляли железные цилиндры в 22 ф. высоты, покрытые войлоком и деревянными планками и стянутые железными кольцами. Пройдя через один фильтр, сироп поднимался (под первоначальным давлением) во второй, откуда по желобу шел в сборники для процеженного клерса. Для оживления уголь на том заводе варили несколько часов с раствором соды, промывали водою, обрабатывали разбавленною соляною кислотою и после промывки прокаливали в вертикальных ретортах с периодическим действием. Количество соляной кислоты брали по расчету на основании определения углекислоты извести в употребленном угле. Крушка была величиною от горошины до боба.

По Рейсеру (op. с. 148) на русских заводах получают около 182,3—205,1% рафинадного сиропа на 100 сахарного песка; на одном русском

заводе рафинадный сироп имел 67,7° Брикса, 67°—поляризации, доброкачественность — 98,9 и восстанавливал 0,49% окиси меди.

Осветленный угольными фильтрами, рафинадный сироп содержит еще десятые доли процента сахара, от которого можно избавиться только кристаллизацией раствора. Поэтому раствор не выпаривается досуха. Уваривают при разрежении в вакуум-аппарате, как и свекловичный сок, при чем варка идет на кристал (зерно). Приборы те же, как описанные выше. Медный вакуум на 600 н. рафинадного утфиля весил, по Рейсеру, с конденсатором около 7400 к., а с уфтилем и арматурой 17410 к. При варке в вакууме рафинада вводят немного синего ультрамарина, разболтанного в воде. На 100 к. готового рафинада берут 2—8 гр. ультрамарина. Варку заканчивают при разных температурах, смотря по плотности требуемого рафинада. В Зап. Европе довольствуются более рыхлым рафинадом, и потому заканчивают при сравнительно низкой температуре, 67—69° Ц. во Франции; в Германии, по Штамеру, заканчивали при 62° Ц. В России требуют более плотный рафинад и кончают в вакууме при 102,5° Ц., 106° Ц. Однако и в Зап. Европе, выпустив утфил в кульфану, нагревают его еще в ней до 80—85° Ц., ибо иначе не получается связной кристаллической массы. Вообще при выделке головчатого рафинада варят на мелкий кристал. Подробности варки рафинада на разных заводах различны, в зависимости от качества сиропа и требований от рафинада, смотря по тому, нужен ли более крупный или более мелкий кристал, плотный или неплотный рафинад.

Пустив в ход насос у вакуума, втягивают сироп от $\frac{1}{2}$ до $\frac{4}{5}$ всего количества; начинают нагревать и вместе с тем пускают холодную воду в конденсатор. Сперва ведут кипение при невысокой температуре, напр., начиная около 70° Ц. на русских заводах, и постепенно повышают температуру, при чем сироп доводится до густой пробы, когда делается первая подквачка. При одной варке это произошло через $\frac{1}{2}$ часа после нагревания, при чем температура поднялась до 87,5° Ц. Так как на русских заводах бывают температуры высокие, то делать пробу на пальцах, как было описано выше становится невозможным. Поэтому руководствуются другими признаками. Наблюдают капли сиропа, падающие на стекла вакуума. О густоте их можно судить по медленности стекания; они могут при этом вытягиваться в нить, разрываться, концы могут загигаться крючком. О степени густоты можно судить еще по скорости движения пузырей в жидкости. Руководствуются сверх того точками кипения при одновременном наблюдении манометра. Чтобы судить о количестве и качестве образовавшегося кристалла, берут из вакуума пробу на стеклянную пластинку и рассматривают или растирают пробу пальцами в воде и осязанием узнают, какого рода кристаллы образовались, мелкие или крупные ¹⁾. Продолжительность варки тем меньше, чем выше температура употребленного пара и чем больше поверхность нагрева. Слишком поднимать температуру пара невыгодно, так как это понижает бесцветность раствора. Вестин (Woestin) заметил, что при употреблении пара в 2 атм. получается рафинад лучшего качества, чем с паром в 5 атм. Чем гуще сваренный утфил и чем выше температура, с которою он выпускается из вакуума, тем плотнее, крепче полученный рафинад. Но при варке

¹⁾ Подробности варки рафинада см. Stammer, Lehrb. 819 (1874), и Тавиладаров, Хим. Техн. I, 508 (1889).

на густые утфали под конец нужно быть очень осторожным, потому что, если немного передержать в вакууме, то утфаль может совсем закристаллизоваться и не выйдет при открывании выпускного отверстия. Тогда приходится растворять утфаль в горячей воде. Перед наполнением клерсом вакуум чистят, наливают в него воду, кипятят и затем ее выпускают. На одном русском заводе варка продолжалась 1 час 5 мин. и 1 час 10 мин. В 1-м случае начинали варку при 80°Ц., 2 раза понижали температуру, наибольшее до 65,5° и заканчивали при 103,7°; во 2-м случае начинали при 75°Ц., 2 раза понижали температуру, наибольшее до 72,5° и кончали при 103,7°.

Для подсинивания рафинада пробовали употреблять вместо ультрамарина другие синие краски. Кольрауш (1881) сообщал, что анилиновая синь и индиговый кармин оказались для этого негодными: первая линяла через несколько недель, а второй сообщает зеленоватый оттенок. Шпигельман предложил подсинивать сахар индантреном¹⁾. Цибольц и Гуттерц тоже советовали употреблять для подсинивания рафинада индантрен, имеющий преимущество пред ультрамарином в отсутствии серы, которая делает рафинад непригодным для варки с плодами. Цибольц и Гуттерц, вместо индигового кармина, употребляли для подсинивания индиго. Шуберт и Радльбергер находили, что индантрен и ультрамарин действовали одинаково при подсинивании рафинада. Обыкновенно на 1 к. сахара бывает в рафинаде лишь 3 mgr. ультрамарина²⁾.—Для обесцвечивания сахара предложен препарат, называемый *бланкитом*; это гидросернистый натрий (*Natriumhydrosulfit*). Его вносят в вакуум минут за 10 до образования кристаллов³⁾. На некоторых русских заводах пробовали употреблять бланкит, но нашли, что затрата на него не оправдывается результатами. Бланкит, повидимому, действует хуже ультрамарина, потому что он может окислиться современем, и тогда желтый оттенок сахара восстановится. По Немировскому (1908) нельзя достигнуть полного обесцвечивания сахарного сырца гидросульфитом, даже по прибавлении его до кислой реакции.

Готовый утфаль из вакуум-аппарата выпускается в кульфану с двойным дном. В промежуток между днами вводится пар, если нагревание было недостаточно. В кульфане утфаль перемешивают вешлом или механической мешалкой, чтобы сделать массу однородною; так как на нагревательных поверхностях вакуума и на дне его может оседать более густая масса, чем остальное. Когда весь утфаль выпущен, его тотчас разливают по формам, где он застывает.

Формы, в которые отливают утфаль, различны; наиболее обыкновенна коническая, известная под названием *сахарных голов*. Для отливания сахарной головы служит колпак, открытый на обоих концах; но отверстие на узком конце во время кристаллизации остывающего утфиля закрыто либо свертком тряпки, либо луженым железным гвоздем с широкою шляпкой, либо деревянным гвоздем с каучуковою пластинкою. Гвоздь должен быть довольно длинный и установлен точно по оси. Эти затычки называют штопкою. Формы для голов вмещают

¹⁾ Об индантрене в V т. Техн. X. с. 753.

²⁾ Kohlrausch, Wagner's J. 1881, 667; Stiegelmann, ib. 1908, II, 223; Ziebold u. Gutherz, Ch. Centralbl. 1909, II, 1087; Schubert u. Radlberger, ib. 1086.

³⁾ Об употреблении бланкита в сахарном производстве: Gutherz, Wagner's J. 1908, II, 211; Nowakowski u. Muszynski, ib. 212; Njemirowski, ib.; Труды Лаботории Всеросс. Общ. Сахарозаводчиков, Киев 1913, с. 219.

большую частью 15—17 к. утфиля и дают головы в 10—12 к. В России сахарные головы бывают в 25, 35—37, 6—7 фунтов. Формы делались прежде из глины, теперь глиняные формы заменены железными. Внутри они покрыты масляной краской и лаком или цинкованы. Тавилдаров сообщил, что цинкованные формы при употреблении покрываются окисью цинка, которая может пачкать сахар. Для избежания этого предложено покрывать железо не чистым цинком, а с прибавкою около 5% олова и 0,5—1% сурьмы. После употребления формы тщательно очищаются. Их кладут в ящик с водою, которую нагревают паром; затем промывают брызгами воды на станке с конической щеткою, на которую надевают опрокинутую форму. Щетка вращается около вертикальной оси во время прополаскивания формы. Моют формы не задолго до наполнения для того, чтобы стенки были влажны; иначе голова пристанет к стенкам.

Разливка утфиля по формам производилась прежде посредством ниских и длинных кувшинов, называвшихся бекенами (Füllbecken)¹⁾, в которые наливали утфиль из кульфаны медными черпаками на длинных рукоятках. Наполненные бекены рабочие несли в помещении, где стояли формы в станках и которое называется *разливною*; или *филяузом*, или *филяузом* (Füllhaus). Для уменьшения ручной работы теперь разливка по формам делается при помощи разных приспособлений. Одно из них состоит из широкой горизонтальной трубы (в 0,3—0,4 м. в диам.), идущей от низа кульфаны; конец трубы закрыт, а внизу она имеет патрубки, закрываемые задвижками. На тележке, кагающейся по рельсам, подвозится столько форм, сколько патрубков. Формы обращены вверх широкими основаниями, а на узких концах плотно закрыты штопками. Отодвигая задвижки у патрубков, наполняют разом 6—8 форм²⁾.

Наполненные утфилем формы относятся или отводятся в зал, в котором поддерживается высокая температура, 35—40°C. для того, чтобы кристаллизация шла медленно. При этом формы, с закупоренным отверстием внизу, остаются остывать в тех же тележках, в которых они наполнялись, или переставляются в большой деревянный станок, в досках которого сделаны отверстия для вставления форм острым вниз. Эти доски расположены над неглубоким (около 0,5 м.) железным, оцинкованным или луженым, ящиком, дно которого наклонено к одному концу. Станки, в которых устанавливаются формы с головами для стекания патоки и промывки, наз. *заливочными столами*. Помещение, где стоят остывающие формы с утфилем, должно иметь равномерную температуру без сквозного ветра. При слишком быстром остывании боковой поверхности сахарной головы может образоваться в ней кора, которая потом отваливается. Чтоб не дасть образоваться под затвердевшей наверху корой усадочной полости, кору ломают и утфиль время от времени перемещивают. Кроме того, откалывают деревянными или тупыми железными ножами сахар, закристаллизовавшийся на стенках формы. Это наз. *рулеванием* голов. Размешивание производят деревянным кружком на длинной рукоятке; этот инструмент называется *рулем*. При размешивании двигают деревянным кружком вверх и вниз, повторяя это несколько раз в первые 2—3 часа по наполнении форм; после этого оставляют в покое до

¹⁾ Изображение бекена в Stammer, Lehrb. 698 (1874).

²⁾ Такое приспособление для разливки утфиля изображено в цитированных выше книгах Штамера и Тавилдарова.

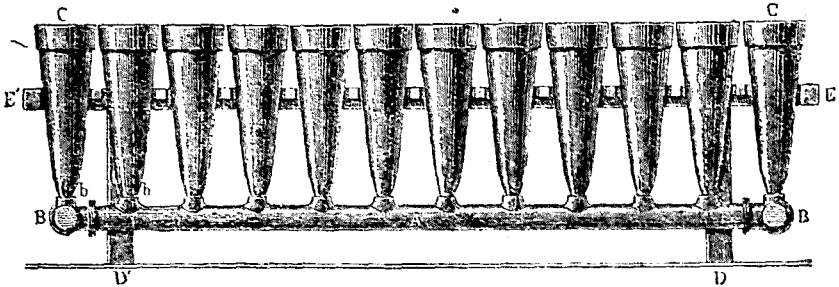
полного затвердевания головы. Верхняя поверхность затвердевшего в форме и хорошо сваренного утфиля имеет кристаллический вид, гладка, желтовато-белого цвета, с небольшим углублением в середине. По Штаммеру к удалению патоки из голов приступают через 12—24 часа по напоянии форм.

Для удаления патоки из застывших голов вынимают у форм штопку и дают патоке стекать около суток. После этого выравнивают топориком или резательною машиною основание копычской головы, срезаая сахар в глубину на 1—2 д. и приступают к вытеснению оставшейся между кристаллами патоки крепкими водными растворами сахара. Это наз. *покрышкой* (Decken) или *заливкой клерсом*. На дно опрокинутой головы накладывают так наз. *канку*, представляющую влажный, мелкий сахар, разравнивая ее равномерно слоем в 5—6 мм. Поверх этого поливают тонкою струею почти насыщенного раствора сахара. Цель накладки канки заключается в прохождении промывающей жидкости равномерно по всему поперечному сечению головы, в предохранении от закристаллизования раствора на основании головы и для насыщения промывающего клерса, если он недостаточно насыщен. Для канки берут обрезки от голов и второй сорт -рафинада, называемый лумпом. Заливочный клерс, служащий для промывки голов, тоже готовится из лумпа. Первая промывка делается сиропом, который стекал в самом конце промывки предыдущей партии голов, а для следующих промывок берется раствор лумпа, с доброкачественностью 100, или обрезков голов. Заливочный клерс, имеющий 33,5° Боме при 90—95°, процеживается чрез угольные фильтры и пропускается чрез холодильник для охлаждения до 35—40°Ц.; при этой температуре и делается промывка голов. На все головы наливают одинаковые количества клерса, ложку, для того, чтобы получался равномерный товар и все головы поспевали одновременно. Промывок бывает 4—8, с промежутками от 6 до 12 час. Стеkanie патоки и последующие промывки требуют 60—70 час. (Тавилдаров). Сперва стекает патока желто-зеленая, потом белая. Приемник для фильтрата меняют, когда доброкачественность последнего поднимается до 99°. Первая фракция фильтрата, с доброкачественностью 98,5° в среднем, наз. *зеленою патокою*; в нее входит патока, стекавшая до промывки, и жидкость, стекавшая в начале промывки. Вторая фракция (белая патока) имеет доброкачественность 99,5—99,7.

Для удаления большей части оставшегося в головах раствора высасывают его воздушным насосом. Сушка голов без этой предосторожности может вызвать пожелтение их на поверхности. Удаление раствора давлением воздуха наз. *нутшеванием* (Nutschen). На рис. 896 и 897 представлен в вертикальном разрезе и плане прибор, в котором производится нутшевание. Он состоит из ряда горизонтальных железных труб *A*, соединенных на концах 2 поперечными трубами *B*. Трубы имеют на верхней поверхности короткие тубусы *b*, на которые ставятся, острием вниз, формы с головами сахара, при чем под форму подкладывается резиновое кольцо. Над решеткой труб ставится деревянная решетка *EE*, служащая для поддержки широкой части формы *C*. Трубы имеют небольшой наклон по направлению к *e*, куда стекает жидкость, высачивающаяся из сахара. Эта отводная труба сообщается с закрытым вертикальным цилиндром (в роде монжюса), из которого выкачивается воздух насосом и в который стекает сок. При сборнике сока имеются: лаз наверху, сбоку стеклянный указатель

уровня, 4 трубы с кранами: 1) приводящая для сока, 2) спускная для сока в самом низу, 3) трубка к насосу наверху и 4) небольшая трубочка для приведения внутренности сосуда в сообщение с атмосферным воздухом. Действие насоса прекращают, если уровень жидкости станет приближаться к загнутому вниз концу трубки, приводящей сок, и что может быть замечено на трубке указателя уровня; тогда открывают воздушный и спускной краны и опоражнивают сосуд от жидкости.

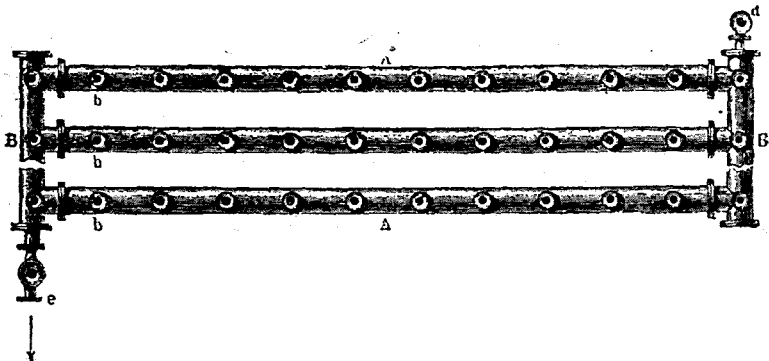
Рис. 896.



Когда кончится отсасывание жидкости из сахара и формы с головами снимут с прибора для нутшевания, затыкают пробками все тубусы *b* (рис. 896 и 897) и пускают по трубам пар через отверстие *d* (рис. 897) для очищения труб от оставшегося в них сахара. Разрезание доводят до 175—255 мм., отсасывание продолжают 5—10 часов.

После нутшевания головы сахара вынимают из форм произведя легкий толчок по форме для отставания от нее головы. Выравнивают

Рис. 897.



основание головы и обтачивают на особом станке верхушку, накрывают головы бумажными колпаками и ставят на столы для равномерного распределения влажности. После этого сушат в том же положении в нагретых кирпичных камерах. Горизонтальные сушилки имеют 3—4 этажа; нагревание производится паровыми трубами, находящимися внизу; воздух входит внизу, поднимается к потолку, затем спускается вниз и выходит чрез отверстия при основании стен, к которым примыкают втяжные трубы. Движение воздуха можно регулировать заслонками. Нагревают сперва при 25°, потом при 50°, всего 6—8 дней. О конце высушивания узнают по звуку при легком ударе.

Предложены ускоренные способы сушки ¹⁾. Упомяну здесь лишь о приборе Пасбурга, встречающемся на русских рафинадных заводах. Сушилка Пасбурга представляет герметически запираемую, нагретую железную камеру, из которой вытягивается насосом воздух. В особой нагревательной камере головы сахара, уже вынутые из форм или еще в формах, нагревают постепенно, часов 8 до 85—90°Ц. и по достижении этой температуры переносят в другую камеру, где оставляют в разреженной атмосфере. Нагревательная камера может быть сделана из кирпича, дерева или железа и не требует герметического запора. Головы ставят основанием вниз и в той и в другой камере, на полках или вдвигают по рельсам на тележках. Нагревание производится паровыми трубами. Камера Пасбурга, из которой вытягивается воздух, делается из котельного железа и имеет подъемные, тяжелые двери с резиновой прокладкой, к которой они прижимаются своею тяжестью. От камеры идет трубка к сильндействующему насосу; между насосом и камерой помещается конденсатор с взбрызгиванием холодной воды для сжижения выделяющихся из головы паров. Он устроен как конденсатор вакуум-аппаратов. Современная машиностроительная техника дает очень сильные воздушные насосы, позволяющие хорошо держать разреженную атмосферу в больших пространствах. По Рейсеру железная камера Пасбурга с одной дверцей на 324 большие сахарные головы весит 12136 к., а с тележками и головами около 20300 к. В камере Пасбурга высушивание происходит в 7—12 час. По высушивании дают головам медленно остывать 12—15 час.; при быстром остывании голова делается малопрочною, неправильно колющеюся при ударе ножом. Если сушка происходила в формах, то вынимают из них головы лишь по охлаждению.

По остывании головы сортируют по внешнему виду, обертывают бумагой, обвязывают веревкой, называемой шпагатом, и упаковывают в бочки. Бумага и веревка на голове могут весить около фунта.

При делании рафинада получают побочные и вторые продукты. Побочными продуктами являются: патока, истощенный костяной уголь, осадок и пена, получаемые при колировке сахарного сирца, различные промывные воды, обрезки сахара и пролитый на пол утфиль. Костяной уголь, негодный больше для фильтрования, идет на удобрение. Осадок, получаемый при колировке сирца, содержит много фосфора и азота и мог бы тоже служить для удобрения. Но это затрудняется большим количеством воды в нем, 50—70⁰/₀. Все остальные отбросы, кроме зеленой патоки, возвращаются в рафинадное производство. Из них так или иначе получается тоже рафинад или сахар 2-го сорта, а зеленая патока после повторенных выпариваний и кристаллизаций продается на сторону как таковая.

Из сиропов, стевших с сахарных голов, получают второсортный сахар, называемый *лумтом* (Lumpen, lumps), *бастром* (Bastren, bâtar-des), также *меллсом*, или делают сахарный порошок, *фарину* (Farin, farines, vergeoises), или получают раствор, служащий для вытеснения патоки из сахарных голов. При переварке этих сиропов в вакууме иногда прибавляют к ним сахар-сырец низкого качества и различные отбросы, получаемые в производстве. Лумпы и бастры промывают сиропами меньше, чем рафинад, но бастры больше, чем лумпы. Сваренный из этих сиропов утфиль прежде тоже отливался в головчатые

¹⁾ См. Тавилдаров, оп. с. I, 522 (1869).

формы; действию насоса полученные головы не подвергали, а отрезывали только бурюю вершину головы. Теперь в формы не отливают.

По Тавилдарову, на русских рафинадных заводах большею частью выпускается на продажу только один сорт рафинада, а луппы и бастры возвращают в производство. Они в конце-концов дают рафинад, присоединяемый к остальному рафинаду, добываемому из сырца, и рафинадную, продажную патоку. Белая патока чаще идет на кокировку с сахарным сырцем; реже уваривается отдельно, утфиль выливается в головчатые формы, и получаемый в них сахар наз. *мелисом*¹⁾, который употребляется на заливочный клерс. Патоку, стекающую с мелиса, присоединяют к зеленой патоке. Зеленая патока растворяется и процеживается отдельно от белой и сырца. Утфиль, получаемый при уваривании зеленой патоки, наз. *луппом*. Теперь его не разливают в формы, а очищают в центрофугах, как утфиль из свекловичного сока; получается лупповый песок, с доброкачественностью почти 100, употребляемый для заливочного клерса. Если же заливочный клерс делается из мелиса, то лупповый песок перерабатывается вместе с сырцем для получения рафинадного сиропа. Патока, стекающая с луппа, обрабатывается, как зеленая патока. По уваривании ее, кристаллизации, центрофугирования, нового выпаривания отделившейся патоки, и т. д., получается несколько бастров, иногда до 6. Бастры называют также *подлуппами*. Чем выше номер патоки, тем медленнее она кристаллизуется; 6-ой бастр требует для этого уже 5—6 недель. Понятно, что с повышением номера баstra понижается его чистота; напр., на одном русском заводе 1-ый и 2-ой бастры представляли белый песок, а 3-ий и следующие желтые. Доброкачественность на русском заводе, по сообщению 1887 г., была у луппа 100, у 1-го баstra 99,6, у 2-го 99,4, у 3-го 98 (Тавилдаров, I, 532). Бастровые пески перерабатываются на рафинадном заводе как свекловичный сахар-сырец.

Патока, стекающая с последнего баstra, известно не обрабатывается, но процеживается через костяной уголь и уваривается в вакууме до известной густоты. Хотя в окончательной рафинадной патоке еще довольно много сахарозы, которая может даже при стоянии кристаллизоваться, но извлекать ее не находят выгодным, потому что эта патока имеет сбыт и хорошо оплачивается. Она оценивается выше кормовой патоки из свекловичного сока вследствие того, что не содержит так много солей и имеет приятный вкус. Ее употребляют в пищу люди, или она идет на винокурение. В Германии окончательная рафинадная патока наз. *Sirup*, а свекловичная—*Melasse*.

Рафинадная патока представляет густую, темнобурюю, но прозрачную жидкость; по Словарю Вюрца, она имеет 42—44° Боме.—Рафинадная патока, получавшаяся на одном рафинадном заводе в Киевской губернии²⁾, содержала 56,69% сахарозы, 14,59 обращенного сахара, 25,05 воды, 1,42 органич. несахара и 2,25 золы.—Рейсер (ор. с. 146) приводит состав рафинадной патоки: 73,31° Брикса, 44 прямой поляризации, 39,8 поляризация по Клерже, 3,55% золы, 29,96% органич. несахара, восстанавливает 64,8% окиси меди. По тому же автору рафинадной патоки получается 1,8—2,5% по весу взятого в работу сахарного песка из свекловицы.

¹⁾ О „мелисе“ другого происхождения см. выше с. 367.

²⁾ Бунге, Югозападный Край на Всероссийской выставке, 50; 1883.

Выходы рафинада из песка на разных заводах получали следующие. На одном русском заводе в 70-ых годах прошлого столетия, по соображению Гербста (Herbst в Stammer Lehrb., 855), получали в среднем 95,6% рафинада, 3,1 бастров и 2,5 патоки, всего 101,2 на 100 взятого в работу сахарного песка. Сумма вышла больше 100%, потому что тогда взвешивали головы с бумагой и веревкой. В 95,6 ч. рафинада они составляют 3,4 ч.; с вычетом этой упаковки получают выход рафинада 92,2% и сумма всех продуктов 97,8%. Если считать в патоке только сахарозу, то из 100 ч. сахарозы в песке, взятом в работу, получается во всех продуктах 96,7% ее; следовательно, потеря сахарозы при рафинировании была 3,3%.—На одном французском заводе в среднем за год, по Штамеру (ор. с. 861), получено на 100 сахарн. песка со средним теоретическим выходом (rendement, см. выше 90,03%: 80,06% рафинада, 4,36 белой фарины, 5,44 бастров и темной фарины и 8,84 патоки, сумма 98,7%, следовательно, потеря 1,3%. В этом расчете вес рафинада показан без бумаги. Все показанные продукты французского завода поступали в продажу. Действительный выход сахарозы во всех продуктах был 89,662; следовательно против теоретического выхода (rendement) потеря составляла 0,368.—Тавильдаров (ор. с. 1, 534) сообщает, что на одном русском заводе получили в рафинаде 97,7% сахарозы, в патоке 0,86 и теряли в фильтрах 0,62, всего 99,18% на 100 сахарозы, внесенной в песок; следовательно потеря сахарозы была 0,82%, считая, что песок содержал 99,8% ее. По тому же автору (1, 528) выход рафинада средний 67—68% утфиля, взятого в формы. Потери при обработке голов следующие: 4% при 1-ой обрезке, 16 при пробелке, 3 при сушке, 5 при 2-ой обрезке. В виде брака (различные головы, неправильной формы, обломанные и пр.). Выше (Произвед. земли России, IX, 45) сообщил, что в России в каменноугольную 1894—1895 г.г. было добыто 16.272.000 п. рафинада и 395.000 п. рафинадной патоки. Выход рафинада (с бумагой и веревкой) 100,29% на 100 белого песка, содержащего в среднем 99,65% сахарозы, 0,073 золь и 0,277 органич. несахара и воды. Выход патоки 2,28% в 76° Баллинга; потеря сахарозы 1,592% на 100 сырья.—По Рейсеру (ор. с. 118) на русских заводах получают 97,8—98,68% рафинада, необернутого бумагой, и 1,8—2,5% патоки на 100 сычловичного сахарного сырца.

Потери сахара на рафинадных заводах происходят частью от механических причин (распыливание, просыпание, проливание), частью от химических, от разложения сахарозы действием тепла, кислот, ферментов; кроме того бывают потери от поедания сахара рабочими. Липман (1885) нашел на одном рафинадном заводе потерю сахара в 2,49%, которая не объяснялась обычными способами. Ближайшее изучение показало, что это разложение происходило во время уваривания в вакууме вблизи паровых труб, по которым проходил пар в 134—152°. Это разложение сахарозы сопровождалось увеличением содержания органического несахара в патоке. При этом образуются тоже летучие продукты, появляющиеся в воде, стекающей из конденсатора вакуум-аппарата. Липман (1904) нашел здесь кислоты угольную, муравьиную и уксусную, фурфурол, фурановые соединения и адетон. Разложение сопровождается появлением бурой окраски в утфиле. Окраска, потеря целочности в утфиле и увеличение восстановительной (на окись меди) способности тем значительнее, чем выше температура и дольше нагревание в утфле (Моленда, 1905). В ней-

тральных растворах при нагревании в вакууме происходит некоторая инверсия, и разлагается больше сахарозы, чем в щелочном растворе. Но окраска в щелочных растворах больше темнеет, чем в нейтральных или кислых, в присутствии кали или натра больше, чем в присутствии извести. Мораец (1911) обратил внимание на то, что в рафинадном производстве сироп не бывает защищен такою значительною щелочностью, как в свеклосахарном производстве, и потому здесь инверсия сахарозы происходит в более сильной степени, и патока богаче обращенным сахаром, чем патока, полученная при добывании сахарного сырца. При варке утфиля на рафинадных заводах наблюдается появление или увеличение содержания веществ, восстанавливающих Фелингову жидкость и называемых „редуцирующими веществами“, а также усиление правого вращения. Душский, на основании своих исследований над нагреванием декстрозы, левулозы и сахарозы в присутствии воды, пришел к заключению, что во время уваривания утфиля мог образоваться сперва обращенный сахар; но так как левулоза менее стойка, чем декстроза, то при дальнейшем нагревании разлагается преимущественно левулоза, что выражается усилением правого вращения. В рафинадных сиропах обращенный сахар может происходить и от действия микроорганизмов, случайно попадающих в них. Обращенный сахар обыкновенно накапливается в маточных растворах рафинада. Душский (1913) сообщил, что при удовлетворительном сырце потеря сахара во время каждой варки не превышает 0,03—0,05%. По его исследованиям, сделанным на русском заводе, при рафинировании сахара нарастание содержания редуцирующих веществ замечалось во время растворения сахарного песка, в особенности, когда растворяли в промоях, затем при стоянии раствора при высокой температуре. Количество редуцирующих веществ не возрастало при процеживании чрез уголь, при стоянии утфиля в формах и при высушивании голов. Рашкович замечает, что на рафинадном заводе главным местом развития микроорганизмов служит бак для мойки форм, и что, вероятно, можно было бы избежать их размножения, производя мойку кипящею водою. Следует также заботиться о чистоте стен и полов¹⁾.

Рафинад идет в розничной продаже в разных формах, и известная форма сахарных голов (Brode, по англ. loaves) далеко не единственная. В Германии различают следующие формы, в которых потребитель получает сахар (Verbrauchszucker)²⁾: I твердый сахар (harter Zucker), II кристаллический сахар (Krystallzucker), III молотый сахар (gemahlener Zucker), IV фарина (Farin), V кандис (Kandis). Твердый сахар представляет плотные сростки мелких кристаллов. Кристаллический сахар, известный в Англии под названием granulated (зерненный), состоит из отдельных, мелких, но ясно образованных кристаллов³⁾. Кандис представляет тоже отдельные кристаллы или сростки их, но кристаллы крупные. Молотый сахар бывает измолот до различной мелкости. Фарина состоит из желтоватых или буроватых кристаллов, цельных

¹⁾ О потерях сахара при рафинировании: Lippmann, Wagner's J. 1885, 705 и 1903, II, 272; Ch. Centralbl. 1904, I, 226; Molenda, ib. 1905, I, 633; Moravec, ib. 1911, I, 1458; Duschsky, ib. 1912, I, 167, и 1913, II, 1781; Groger, Wagn. J. 1898, 827; Wohryzek, Ch. d. Zuckerindustrie, 616 (1914); Труды Лаборатории В. ерос. Общ. Сахароз., Киев, 1913, с. 293, 346, 362, 389. О порче рафинадой патоки, если при добывании свекловичного сахара употреблялась сернистая кислота, Bercht, Wagn. J. 1885, 694.

²⁾ Wagner's J. 1904, II, 269.

³⁾ О получении этого сорта см. Schander, op. c. 726.

или измолотых, представляя вообще мягкий сахар, сделанный из более низких сортов рафинада, чем твердый и кристаллический сахар. Для выделки фарины употребляются забракованные или сломавшиеся головы, различные обрезки, а также лумпы и бастры, о которых упоминалось выше.—Твердый сахар разделяется на 1) сахар в головах (Brotzucker, Nutzucker), 2) пластинчатый сахар (Plattenzucker), 3) сахар в кубиках (Würfelzucker), 4) сахар в неправильных кусках или колотый (Knorrern, по англ. crushed, по франц. pilé). Кроме перечисленных форм, известны вне Германии другие, напр., прессованный сахар или агломерат. Должно заметить, что приведенные выше формы может иметь, как сахар рафинированный, так и нерафинированный (сырец).—В России сахар рафинад поступает в торговлю в виде больших голов, весящих около 30 фунтов, для внутреннего рынка, и в виде малых голов, в 5—7 и 1—2 фунта, для азиатского рынка. В розничной продаже у нас имеется колотый, сахар получаемый раскалыванием голов, брусков, плиток. Плитки получают на рафинадных заводах отливкою утфиля в соответственных формах или прессованием рафинадного песка или молотого рафинада. Порошок, получаемый при распиливании рафинада, продается под названием *сахарной* или *рафинадной пудры*.

Для получения колотого сахара из голов на рафинадных заводах применяют машины. На одной из них сперва разрезают голову круглою пилою на диски, поднося горизонтально положенную голову к быстро вращающейся круглой пиле. Затем диски продвигают на другой машине к 4 или 5 круглым пилам, расположенным параллельно друг другу и накрытым общим кожухом. Получается ряд столбиков; их разрезают на 3-ей машине пилою поперек на кусочки. Такой сахар называют у нас тоже *пиленным*. Если не требуется правильной формы и одинаковой величины кусков, то сахар разбивают в дробилках¹⁾. Замечено, что сахарная мелочь, полученная при пилении быстровращающеюся пилою, содержит много обращенного сахара (Stammer, Ergänz. 498). Но распиливание на правильные кусочки имеет то преимущество, что их можно плотно укладывать, и потому они не крошатся от перевозки в пути.

Кандис (Kandis, sucre sandi) готовят из сахара-сырца, как рафинад. Сгущают раствор в вакуум-аппарате для белого кандиса до 40° Бюме, для соломенно-желтого до 40,5° Б. и для бурого до 41° Б.; заканчивают кипячением раствора на воздухе. Утфилъ разливают по медным полусферическим чашкам, стенки которых имеют отверстия; чрез них протягивают горизонтально льняные или пеньковые нитки. Снаружи наклеивают на эти отверстия бумагу, чтобы не дать вытекать жидкости. На нитях происходит кристаллизация. Чашки до наполнения нагревают до 30°; по наполнении раствором ставят их на полках в камере, нагреваемой паровою трубою до 60° в течение 72—76 часов. Затем дают медленно остывать в полном спокойствии. Кристаллизация происходит 8—12 дней. По окончании ее пробивают кристаллическую кору и дают стечь маточному раствору. Кристаллы обмывают теплою водою, дают стечь, держа чашки с кристаллами в наклонном или опрокинутом положении. Затем кристаллы отделяют, сушат в воздушной бане и отправляют в продажу. Если желают иметь буроватый

¹⁾ Машины для пиления, колки и дробления сахара в Stammer, Lehrb. d. Zuckerfabr. 852, 874, и Ergänz. 501, 503; Schander Handb. 740; Тавилдаров, Хим. Техн. I, 526.

кандис, то подкрашивают раствор жженым сахаром. Кандис употребляют в производстве ликеров и шампанского.

Рафинад в форме пластинок, брусков и кубиков может быть получаем также посредством прессования сахарного порошка. Сахар, обработанный таким образом, французы называют *sucré aggloméré*. Для этого берется между прочим сахарная пыль, получаемая при распиливании голов и плиток, и по смачивании водою прессуется в формах. По описанию Бунге, прессованный рафинад получали так. Утфиль выпускали в обыкновенные конические формы и там пробеливали; влажный рафинад измельчали в муку, которую прессовали гидравлическим прессом. Эти плитки содержали 3—4% воды; их сушили в сушильных в течение 5½ дней, после чего распиливали на куски.

Предложено много видоизменений и усовершенствований рафинадного производства¹⁾. К видоизменениям его принадлежит и приготовление рафинада в формах, отличных от сахарных голов, о чем сообщалось выше. Кроме изменения формы продажного сахара, предложенные усовершенствования имели целью ускорить и удешевить выработку рафинада. Бунге сообщил, что изобретателем этих усовершенствований был русский техник Чериковский, который в 1871 г. впервые ввел получение рафинада в виде плиток. Для этого сваренный рафинадный утфиль выливался в формы в виде желобов. Застывшие куски вынимались и укладывались в корзины, приспособленные для помещения в барабане центрофуги. Центрифугированием выбрасывалась из этих кусков патока, а заливка производилась так, что корзина с кусками сахара, вынутая из центрофуги, погружалась в заливочный клерс, где держали до прекращения выделения пузырьков воздуха из сахара, после чего опять несли в центрофугу. Высушивали тоже сперва в центрофугах, чрез которые пропускали нагретый воздух, а потом в сушильных камерах. С 1874 г. подобные способы выделки рафинада появились за границей, Лангена в Германии и других во Францип. Способ Лангена (1874 г.) отличается от способа Чериковского, повидимому, только устройством форм, в которых застывает утфиль. После способы получения плиток рафинада настолько усовершенствовались, что, по сообщению Бунге, в 1889 г. пробелка и сушка требовали только 48 часов, вместо 15—16 дней, затрачиваемых на выделку сахара в головах. В 1889 г. Чериковский предложил еще другой способ. Сахарный несок вносят в закрытый барабан, вращающийся около горизонтальной оси, и впускают пар в 2—3 атм. упругости. Бражение и действие пара продолжают до тех пор, пока вынутая проба не покажет по внешнему виду, что сахар достаточно очистился, на что хватает минуты 3. После этого быстро охлаждают до 29—33° и всю массу выпускают в ряд конических форм, в которых дальше поступают, как обыкновенно при делании головчатого сахара. Здесь однако получается не рафинад, а

¹⁾ Об усовершенствованиях в рафинадном производстве: Бунге, *Свеклосахарная промышленность на Парижской выставке 1878*, 9—15 (Киев, 1879), тоже 1889 г., 33 (К. 1890); Тавилларов, *Хим. Техн.* I, 534 (1889); Stammer, *Ergänzungsbl. d. Lehrb. d. Zuckerf.* 482 (1881); Pechnik, *Wagner's J.* 1884, 801 (патент); Чериковский, *ib.* 1889, 918 (пат.); Soxhlet, *ib.* 1893, 825 (пат.); Mittelstädt, *ib.* 827 (о способе Стефана); Langen, *ib.* 834 (пат.); Зуев и Шумилов, *ib.* 1906, II, 266 (получение рафинада непосредственно из свекловичного сока посредством выделения трехизвесткового сахара).

то, что прежде называли мелисом, так как нет перекристаллизования.— Феска (Fesca) для ускорения пробелки изобрел центрофугу, в которой помещены горизонтально, остриями наружу, конические футляры. В них вставляют обыкновенные, отштопоренные конические формы с утфилем и вращают центрофугу. Так как вершины голов обращены наружу, то чрез них выбрасывается патока, на что достаточно 5—6 мин. В тех же центрофугах производится промывка клерсом, и головы через сутки по разливке в формы готовы для сушения. Тавилдаров замечает, что этим способом хорошо пробеливаются лишь малые головы, а большие, наиболее обыкновенные, пробеливаются неравномерно, отчего эти центрофуги не распространились. В центрофугах, повидимому, лучше удается пробеливание сахара в виде небольших плиток, предложенных Лангеном, или палочек с квадратным поперечным сечением, предложенных Гербстом. Для отливки утфиля в плитках и брусках изобретены разного рода формы. Некоторые представляют крупноячеистые решетки, которые кладут на плоское дно; другие имеют более сложное устройство.

На рафинадных заводах анализируют сахарный песок, поступающий на них. Определяют количество сахарозы поляризацией и содержание золы и воды. Иногда делают: определение обращенного сахара, качественная проба на сернистую кислоту и определение степени окраски сырца. В покупном костяном угле определяют серную кислоту по весу полученного серноокислого барита, углекислую известь по способу Шейблера и органические вещества по потере веса при прокаливании. Пред оживлением костяного угля тоже определяют SO_2 и CaCO_3 .

Стоимость рафинирования 1 п. сахарного песка в 1895 г. на самостоятельных рафинадных заводах в России была, по Бунге (Производ. силы Рос. IX, 43; 1896), 50—60 коп.; на больших заводах меньше 50 коп. Рейсер в 1913 г. (ор. с. 142) определил стоимость получения пуда рафинада из сырца в России от 47,63 до 52,09 коп.; пуд сахарного песка тогда стоил от 4 р. до 4 р. 20 коп. В стоимости рафинирования, сообщенной Рейсером, заключены только расходы технические и общие (жалованье, ремонт, страхование, налоги и пр.). Но есть еще расходы коммерческие, куда относятся доставка сахара, расходы по продаже, проценты на сахарный песок и рафинад, находящиеся на складе или в пути, кредит покупателям. Эти расходы составляли 24,75—29,0 коп. на пуд. По тому же автору (ор. с. 19, 25) на рафинадном заводе расходуется 3614⁰/₁₀₀ воды по весу сахарного песка или 48180 ведер на 1000 п. песка ¹⁾.

Липман ²⁾ сообщил о случае взрыва на рафинадном заводе, в помещении, где измельчали рафинад в порошок. Взрыв произошел, когда зажгли газовый рожок в коинате, где стояла густая сахарная пыль.

Состав и употребление продажного сахара. Сахароза представляет одно из очень употребительных питательных веществ в наше время. Кроме непосредственного употребления с чаем, кофе, кушаньями, сахар служит для приготовления в прок различных плодов и ягод в виде варений и для производства различных других пищевых продуктов, в том числе шоколада. Иногда небольшие количества сахара при-

¹⁾ Описание работы на некоторых рафинадных заводах: Lippmann, Wagner's J. 1881, 657; Briem, ib. 1884, 797; Stammer, Lehrb. d. Zuckerf. 354 (сообщение Гербста из Москвы), в Ergänz. 463 (1831)

²⁾ Lippmann, Wagner'a J. 1885, 705.

бавляются к соли при изготовлении солонины. В хорошие сорта шоколада берется количество сахара приблизительно равное какаоовой массе: в низкие сорта берется больше сахара, до 63,8% шоколада, по Кенигу (1880) [ор. с, II, 492]). Он входит в состав „конденсированного молока“, по Штрэмеру (Ch. Zeit. 1905, 711), в количестве 38%. Конденсированное молоко производится преимущественно в Швейцарии, кроме того в Дании, Норвегии, Голландии, С.-Американских Штатах. Сахар входит в состав некоторых спиртных напитков, напр., ликеров. Шампанское и другие мянущие вина готовят посредством брожения обыкновенного сахара. В Германии во время войны 1914—1917 гг. добывали из сахарного сырья брожением спирт, сберегали патофель для питания людей. Сахароза иногда, вместо непосредственного употребления в пищу, сперва переводится в обращенный сахар на заводах, и он уже идет на приготовление сладких товаров. — Штутцер на основании своих исследований пришел к заключению, что приемы сахара увеличивают работоспособность человека. В сделанных опытах приемы 119 золотников сахара в течение дня голодающим человеком увеличивали его работоспособность на 61—76%. Если даже к простому столу добавить 47 золотников сахара, то работоспособность увеличивается на 39%¹⁾. Вопрос только в том, много ли найдется людей, способных съесть без отвращения по 1/2 фунта сахара. Во всяком случае сахар более разумное средство для увеличения работоспособности мышц, чем спирт. — Из сахара получают посредством карамелизации бурюю краску (Zuckerouleur), служащую для подкрашивания пива²⁾. В Англии в 1875 г. было потреблено 97 000 000 фун. сахара пивоваренными заводами (Stammer, Ergänzt. 31; 1881). Сахар употребляется в аптеках для улучшения вкуса лекарств. Кроме того в аптеках готовятся сиропы с большим содержанием сахара и с составными частями разных целебных растений. Это делается для предохранения последних от гниения. Берцеллус в 1838 г. (Traité, II, 451; Bruh.) писал, что начали употреблять сахар для заготовки мяса в прок, что для этого требуется сахара гораздо меньше, чем соли солонины. Рыбы, по его показанию, тоже хорошо сохраняются, когда по вскрытии туловища и удалении внутренностей насыпают туда сахарный порошок.

В течение XIX столетия потребление сахара непрерывно возрастало. В Англии в 1843 г. было потреблено 201 476 тонн сахара, а в 1870 г. 659 705 (Stammer, Lehrb. 25). При этом росло и душевое потребление с 16,54 фунт. в 1843 г. до 48,45 фунт. в 1870 г. В Германии в 1836 г. потреблялось жителем 3,99 фунт. в среднем, а в 1870 г.—10,84 фунта. В 1900 г. на всем земном шаре потреблено 105900 000 центнеров, в 1910 г.—149 600 000 центн. (Рейсер, ор. с. 137). В разных государствах потребление сахара очень неравномерно; в течение XIX столетия и до сих пор наибольшее душевое потребление его имеется в Англии. Россия отличалась сравнительно малым потреблением. В 1910 г., по Рейсеру, в Англии потреблено 39,4 к. на человека, в России—9,8 к. Но в России потребление сахара растет значительно, потому что в 1900 г. оно было 5,9 к. на человека. Всего в России потреблено в 1910 г. 11 800 000 центн. сахара или 68 850 000 п. в кам-

¹⁾ Озеров, Атлас диаграмм, вып. VI, 4 (1909).

²⁾ О получении карамелевой краски, которую готовят тоже из крахмального сахара, Scherlock, Wagner's J. 1867, 441.

панию 1909—1910 гг. Во всем предыдущем подразумевается под „сахаром“ сахароза, из чего бы она ни получалась¹⁾.

В кампанию 1909—1910 гг. рафинада в России было произведено 50 237 692 п. (Рейсер, *op. c. 137*); вывезено за границу 3 410 000 п. и 1 980 000 п. сахарного песка, всего около 5 400 000 п. (*ib. 138*). Цена сахарного песка на внутреннем рынке в 1909—1910 гг. была от 4 р. 6 коп. до 4. 57 коп. за пуд (в том числе акциз 1 р. 75 коп.). Для вывоза, где акциз возвращается, в 1908—1909 гг. цена 1 р. 42 к.—1 р. 92 коп. пуд.

Самый чистый, продажный рафинад содержит, по Осту, 99,9% сахарозы; из остального половину составляет вода. Лихт (*Licht в König, Ch. d. menschl. Nahr., II, 387; 1880*) в 4 сортах германского рафинада нашел 99,75—98,3% сахарозы, 0—0,5 воды, 0,13—0,84 органич. сахара и 0,12—0,37 золы. По определениям Перье (*Perrier, Ber. 1889, [2], 573*) различные образцы продажного кристаллического сахара, от мелких кристаллов и до белого сахара в головках, содержали 97,75—99,25% сахарозы. По анализу, сделанному в 1888 г. в технич. лабор. Москов. Унив., сахарная пудра содержала 0,99% воды (при 100—110°), 1,2% золы и 97,7—97,8% сахарозы (по определению 3 способами); обращенного сахара не было. В рафинаде могут оставаться незначительные примеси составных частей патоки или других веществ. Эльснер²⁾ находил в чистых образцах продажного сахара 0,1—0,2% золы, в менее чистых 0,2—1,0%. По Барфоеду продажный сахар по сжиганию часто оставляет немного извести. Шейблер (*1867*) нашел, что 90—95% всего продажного сахара, обращающегося в Германии, содержали следы железа. Но его так мало, что удается открывать только качественною пробой, а не определять количественно. Шейблер объясняет попадание железа нахождением в сахаре извести, потому что известь в присутствии сахара может растворять окись железа из ржавчины железных сосудов, с которыми сахар постоянно приходит в прикосновение на заводе. Если известь в сахарном песке точно нейтрализовать кислотою, то полученный из него рафинад не содержит железа. Рафинад имеет иногда небольшую окраску, желтоватую, буроватую, красноватую, серую. Ганаман, занимавшийся разбором причин окрасок, приписывает их примесям окиси железа, сернистого железа, сернистой меди, угля, смолистых веществ свекловичи и др.³⁾ Майер (*1869*) нашел, что все исследованные им образцы продажного рафинада содержали следы серы. В количественном опыте с большою навескою сахара содержание ее оказалось 0,006%. Сделанные им попытки очистить сахар от этой примеси не удались. По анализам Фольгарда (*1870*) все образцы чистейшего кандиса содержали около 1/2% азота.

Требования, предъявляемые к рафинаду по отношению к его чистоте, могут быть неодинаковы при различных употреблениях. Поэтому на ряду с рафинадом употребляется в пищу не мало сырцевого сахара, не подвергавшегося рафинированию. Для непосредственного употребления в пищу имеют значение высокое содержание сахарозы, неизменяемость при хранении, легкое и прозрачное растворение в воде и отсутствие вредных веществ (напр., свинца, бария) и веществ, портя-

¹⁾ Душевое потребление сахара, цена и налог в разных государствах Европы и в С.-Амер. Штатах в 1904 г. приведены в *Wagner's J. 1906, II, 285*.

²⁾ *Eisner, Die Praxis d. Nahrungsmittelchemikers, 204 (1885)*.

³⁾ Подробности в *Hanaman, Wagner's J. 1862, 429*.

щих вкусу. Таких же качеств сахар употребляется в производстве шипучих вин, ликеров и конденсированного молока. Для деловых молочных препаратов должно брать самый чистый сахар, без какой-либо искусственной окраски, с возможно меньшим содержанием органического несахара, ибо он влияет на вкус и запах; этот сахар должен возможно меньше восстанавливать Фелингову жидкость. При анализе 20 образцов сахара, считавшегося удовлетворительным в производстве конденсированного молока, Штрומר¹⁾ нашел 99,8—99,95% поляризации, 0,01—0,06 воды, 0,01—0,07 золы, 0,02—0,08 органического несахара, 21—33 мгр. восстановленной меди. Для кондитерских товаров требуется сахар, не легко карамелизующийся, и потому должен иметь щелочную реакцию на лакмус и при плавлении с водою около 110° не должен окрашиваться в бурый или желтый цвет. Кроме того кондитеры требуют сахар, который не подсынивался ультрамаринном; ибо ультрамарин будет разлагаться с выделением сероводорода от кислот, находящихся во фруктах. Поэтому заводы доставляют им сахар без сынилки, подвергши его более тщательному очищению на центрифугах и жертвуя большею долею сахара, уходящего в патоку; такой сахар стоит дороже приготовленного обыкновенным способом. В аптеках для приготовления сиропов тоже берется лучший рафинад без сынилки и не дающий мути при растворении; сахарный песок здесь неудовлетворителен. Для выделки шоколада могут употребляться бурые бастры, составляющие последние фракции кристаллизации при рафинировании сахара (Штамер).

В Ежегоднике Вигнера за 1904 г. (II, 270) было сообщено о попытках фальсифицировать сахарозу подмесью крахмального сахара, но были принуждены это оставить, потому что такой сахар сыреет на воздухе и вследствие этого не берется покупателем. Существует более важная фальсификация сахарозы—замена ее в разных пищевых продуктах сахарином. О сахарине см. выше с. 142. В России в конце прошлого столетия сахарин употребляли для подслащивания пива и кваса. Бларен (Blarenz, 1900) нашел в шипучем лимонаде сахарин. Фрезе (Frehse, 1900) тоже обнаружил его присутствие в лимонадах Люна.

При анализе продажного сахара определяют влажность высушиванием порошка при 110°, вес нерастворимого в воде остатка, золу, титруют глюкозы восстановительными растворами²⁾.

¹⁾ Strohmer, Wagner's J. 1903, II, 826.

²⁾ Об анализе сахара см. выше с. 127 и Herzfeld, Wagner's J. 1890, 919.