

890

БИБЛИОТЕКА
Кафедры Общ. Гигиены
1-го Харьковского Медицинского Института

Серия диссертаций, допущенных къ защитѣ въ Императорской
Военно-Медицинской Академіи въ 1888—89 учебн. году.

7 - ноя 2002 № 39.

ГИГИЕНИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ
ИМПЕРАТОРСКАГО
ХАРЬКОВСКАГО УНИВЕРСИТЕТА

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ

ОПРЕДѢЛЕНІЯ СИВУШНАГО МАСЛА ВЪ ВОДКѢ

и

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ СОДЕРЖАНІЕ ЭТОЙ ПРИМѢСИ ВЪ ВОДКАХЪ,

ПРОДАВАЕМЫХЪ ВЪ С.-ПЕТЕРБУРГѢ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

Василія Воскресенскаго.

Изъ гигиенической лабораторіи Николаевскаго военнаго госпиталя.

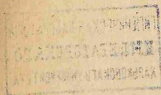
Цензорами диссертации по порученію Конференціи Академіи были: профессора А. П. Доброславинъ, Н. В. Соколовъ и приват-доцентъ А. И. Сулаковъ.

Дерулет
1965 г. г.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.

Типографія Н. А. Лебедева, Невскій просп., д. № 8.
1889.

09-181.10409



Докторскую диссертацию лекаря *Воскресенско* под заглавием: «Современные способы определения спущенного масла в водку и количественное содержание этой примеси в водках, продаваемых в С.-Петербурге», печатать разрешается с тем, чтобы по отпечатанной копии было представлено в Конференцию Императорской Военно-Медицинской Академии 500 экземпляров ея, С.-Петербург, марта 18 дня 1889 г.

Ученый Секретарь *В. Пашутин*.

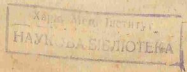
1950

64373

Пьянство, как это установлено всеми авторитетными исследователями, влечет за собою целый ряд весьма тяжелых последствий для человека. Оно разстраивает физическое и психическое здоровье человека, сокращает жизнь, уменьшает стойкость организма в борьбе в болезнетворными началами, служит причиной нищеты и с нею связанных последствий для здоровья и нравственности, и, наконец, отражается гибельными последствиями на потомство, способствуя вырождению. Распространенное среди народонаселения целых государств, как напр. в Швеции, Норвегии, Англии, Германии и у нас — в России, оно, по справедливости, считается тяжким социальным недугом. «Вездь¹⁾», говорит Барелли, «можно видеть, как с увеличением потребления спиртных напитков в той же пропорции возрастает население заведений для душевнобольных, рабочих домов, тюрем, госпиталей. Вода оказывает влияние не только на имущественное состояние, на характер, здоровье, нравственность и умственную способность, но она ведет за собою пагубные последствия и на потомство пьянщиц, дала его добычей преждевременной смерти, или предполагая кь заболѣванію нервными болезнями всякаго характера».

Тем не менее, однакож, и противъ этого зла, столь широко охватившаго низшіе слои современного общества, повидимому, есть средства, съ помощью которыхъ оказывается возможнымъ вести борьбу и съ этимъ тяжкимъ недугомъ и, притомъ, съ надеждою на успѣхъ. Эти средства даны человечеству практикой и опытомъ многочисленныхъ въ настоящее время обществъ борьбы противъ пьянства или такъ-называемыхъ обществъ трезвости. Изъ деятельности такого

¹⁾ Studien am Menschen über die Gütigkeit der Verunreinigung des Kartoffelbrautweins von Brockhaus, Centralblatt für öffentl. Gesundheitspflege, 1882 стр. 147.



рода обществ, особенно удачные результаты достигнуты были обществами, организованными в Швеции и Норвегии. Эти страны, считавшиеся еще в недавнее время классическими примерами небывающего распространения пьянства и его последствий, в настоящее время, благодаря деятельности этих обществ, представляют примером как раз явления противоположного. Такой блестящий результат в борьбе против пьянства достигнут настойчивым применением системы, известной под именем *Готенбургской системы*. Идея в своем основании не выгода, а благо рабочих классов, система эта преследует три следующие цели: а) правильную организацию продажи спиртных напитков, сосредоточивая ее в руках лиц с хорошими нравственными качествами; б) стремление отлучить народ от крепких напитков и дать ему взамен другой, здоровый и дешевый напиток лишь с слабым содержанием спирта; в) обращение в продажу спиртных напитков во возможности свободных от содержащихся в них примесей сивушного масла.

Правильность взглядов, положенных на одно из самых существенных оснований Готенбургской системы, именно того, чтобы потребляемая водка не содержала в себе примесей сивушного масла, вполне подтверждается многочисленными исследованиями ученых, доказавшими специфическое значение этих примесей. Если во взглядах ученых на размеры вредного действия составных частей водки существуют разногласия, то они объясняются тем, что исследования по этому вопросу были в некоторых случаях производимы на собаках и отсюда переносились на человека. Между тем животные, как это видно из исследований различных авторов ¹⁾, в особенности собаки и кролики, далеко не так относятся к действию оглушающих веществ, как человек. Животные эти, напр. к морфию и атропину гораздо менее чувствительны, чем человек. Къ этому-же классу оглушающих веществ, повидимому, принадлежат этиловый спирт и всасывающиеся в водку примеси. Поэтому можно утверждать, что переносить с животных результаты полученных на них опытов с действием алкоголя по меньшей мере неудобно, если вовсе нельзя.

¹⁾ Centralblatt für öffentl. Gesundheitspflege, 1882 г.

На вредное влияние примесей в водке указали еще Пельтанг в 1825 году ¹⁾. На основании своих опытов над животными, этот ученый утверждает, что вредные последствия употребления обыкновенной водки должны быть сведены на содержание в ней сивухи. Къ таким-же результатам пришел Фюретт, производивший в 1848 году опыты на кроликах. Напротив, в Швеции Дальстрем ²⁾ давал собакам в течении 6—7 дней ежедневно сивушное масло от 4-х канеек и поеходи до 120 канеек без особенных заметных вредных последствий. Къ таким-же результатам пришел и Штериберг ³⁾, дававший кроликам растворы этилового и амиллового спирта в водѣ. На основании своих исследований Штериберг замечает, что прибавка до 4% амиллового спирта къ этиловому не удлиняет у кролика процесса опьянения, развившагося под влиянием употребления этилового спирта.

На человек экспериментировал впервые Магнус Гусс ⁴⁾. Онъ нашел, что употребление отъ 6 до 12 центимграмм (отъ 1 до 2 гранъ) сивушного масла вызывает тошноту, чувство сухости в глотке, неясность зрѣнія. Увеличение дозы до 18—24 центимграмм (отъ 3 до 4 гранъ) вызывает, кроме предшествовавших признаков: жжение в груди и области желудка, рвоту, колики и, наконец, понос. Тот-же авторъ замѣтил, что люди, у которыхъ, вследствие излишнего употребления водки, развились вышеописанные признаки, связанные съ припадками дрожания, слабости, безпокойства и проч.—получали облегчение отъ небольшихъ дозъ сивушного масла. Магнус Гусс этимъ явлениемъ объясняет тотъ фактъ, что привычные пьяницы предпочитаютъ неочищенную, дурно пахнущую водку водѣ хорошо очищенной, такъ какъ первая лучше избавляетъ ихъ отъ названныхъ неприятныхъ последствий.

Исследования Дюжарден-Бомета и Одже ⁵⁾, сдѣланныя съ целью определить отравляющую силу алкоголей, входящихъ въ составъ сивушного масла, показали, что при расчетѣ яда на 1 кило-

¹⁾ С. 164d. стр. 150.

²⁾ С. 164d.

³⁾ С. 164d.

⁴⁾ С. 164d.

⁵⁾ Recherches experiment. sur la puissance toxique des alcools. Paris, 1879.

граммъ всѣхъ тѣхъ животнаго средней отравляющей дозой, т. е. такой, которая убиваетъ въ теченіи 24—36 часовъ (при одномъ приемѣ) будетъ для

Этилового алкоголя въ чистомъ видѣ . . .	8,00	грм.
» » » растворѣ . . .	7,75	»
Процилового » » чистомъ видѣ . . .	2,90	»
» » » растворѣ . . .	3,75	»
Бутилового » » чистомъ видѣ . . .	2,00	»
» » » растворѣ . . .	1,85	»
Амилловаго » » чистомъ видѣ . . .	1,70	»
» » » растворѣ . . .	1,50—1,60	»

Опыты надъ хроническимъ отравленіемъ животныхъ разными алкоголями привели, въ общемъ, къ такимъ-же результатамъ ¹⁾.

По мнѣнію Работо ²⁾, амилловый алкоголь дѣйствуетъ въ 15 разъ сильнѣе процилового и въ 30 разъ сильнѣе этилового.

Брокгаузъ ³⁾ произвелъ опыты съ 6 веществами, составляющими собою продуктъ загрязненія картофельной водки: ацетидомъ, паральдегидомъ, ацеталемъ, проциловымъ алкоголемъ, изобутиловымъ алкоголемъ и амилловымъ алкоголемъ. Названныя вещества авторъ принимать или утромъ на-тошакъ съ водою, или послѣ обѣда, или вечеромъ—съ виномъ, или хорошиимъ старымъ коньякомъ. Ацетидъ дѣйствуетъ сильно возбуждающимъ образомъ на слизистую оболочку нервныхъ путей и затѣмъ во второй линіи на нервную систему. Явленія быстро проходятъ. Легкое опьяняющее дѣйствіе молодого вина, по мнѣнію автора, должно быть приписано вліянію ацетида. Дѣйствіе паральдегида и ацетала довольно сходно, но не такъ скоро-преходимо. Послѣдствія употребленія названныхъ веществъ состояли въ жаждѣ въ глоткѣ, въ жарѣ головы и боли во абу, въ чувствѣ задушенія, въ наклонности къ рвотѣ. Всѣ эти явленія увеличивались съ увеличеніемъ содержанія названныхъ веществъ. Въ числѣ алкоголей, входя-

щихъ въ составъ сивушнаго масла—амилловый спиртъ оказывалъ вліяніе, какъ сильно дѣйствующій ядъ. Во всякомъ случаѣ, продолжаетъ вышеозначенный авторъ, твердо стоить фактъ, что загрязняющія картофельную водку вещества на человѣческой организмъ дѣйствуютъ неравноснѣ сильнѣе, нежели этиловый спиртъ. Дѣйствіе будетъ тѣмъ сильнѣе, чѣмъ больше находится въ растворѣ названныхъ веществъ. На основаніи своихъ опытовъ, авторъ приходитъ къ заключенію, что явленія алкоголизма быстрѣе всего и интенсивнѣе всего могутъ быть вызваны употребленіемъ дурного качества водки, и что загрязняющія вещества послѣдней играютъ при этомъ существенную роль. Растворы хорошаго качества этиловаго спирта, шпено-какой находится въ шифѣ, винѣ и хорошихъ сортахъ водки, даже принимаемые въ избыткѣ, гораздо долѣе не оказываютъ своего вреднаго вліянія на развитіе алкоголизма и при томъ, если и вызываютъ этотъ послѣдній, то только при условіи концентрированныхъ растворовъ. Въслѣдствіе этого, авторъ предлагаетъ: а) продажу нечистыхъ водокъ воспретить; б) существующіе способы очистки водки признать неэффективными и далѣе, такъ какъ самый чистый этиловый спиртъ не можетъ быть при этомъ индифферентно дѣйствующимъ, то необходимо бороться противъ употребленія водки, какъ вкусоваго средства.

Такимъ образомъ, изъ изслѣдованій ученыхъ, какъ выше перечисленныхъ, такъ и другихъ, твердо устанавливается фактъ, что сивушное масло, помимо своего крайне вреднаго дѣйствія на организмъ вообще и на нервную систему въ особенности, создаетъ еще и тѣ послѣдствія состоянія, извѣстнаго и насъ подъ именемъ похмелья, которыя служатъ поводомъ къ новому употребленію алкоголя, а отсюда и причиною къ увеличенію самаго пьянства. Вслѣдствіе эти и возможность борьбы противъ пьянства путемъ надзора за чистотою химическаго состава продаваемой водки настолько проникли въ сознаніе людей науки и общества, что въ 1884 году профессора Цюрихскаго университета Люнге, Медеръ и Шульце ⁴⁾ вошли въ Швейцарскій Союзный Советъ съ докладомъ о необходимости правильно организованнаго надзора за чистотою продаваемыхъ водокъ и

¹⁾ Recherches experiment. sur l'alcoolisme chronique. Paris, 1884.

²⁾ Congrès intern. pour l'étude d. quest. relat. à l'alcoolisme à Paris 1878. Paris, 1879.

³⁾ Studien am Menschen über Gifftigkeit der Verunreinigung des Kartoffelbrantweins von Brockhaus. (Centralblatt für öffentl. Gesundheitspflege, 1882).

⁴⁾ Repertorium der analyt. Chemie, 1886.

полномъ устраненіи изъ нихъ примѣсей сивушнаго масла. Предложеніе это имѣло тѣмъ больше основаній, что какъ разъ въ это же время въ наукѣ начали появляться способы точнаго количественнаго опредѣленія самыхъ незначительныхъ примѣсей сивушнаго масла въ водкѣ, что въ дѣлѣ борьбы противъ пьянства, въ виду всего вышеизложеннаго, должно считаться весьма большимъ прогрессомъ, такъ какъ прежде употреблявшіеся способы не давали яснаго представленія о содержаніи въ водкѣ сивушнаго масла ¹⁾. Эти способы были предложены докторами Резе и Траубе. Способы Резе и Траубе, благодаря точности получаемыхъ при посредствѣ ихъ результатовъ и — что самое главное — крайней несложности примѣненія ихъ на практикѣ, были испробованы въ массѣ случаевъ и со стороны многихъ изслѣдователей получили надлежащую апробацію. Въ Германіи они были испробованы, главнымъ образомъ, Штутцеромъ и Рейтмеромъ, а въ последнее время въ Reichs Gesundheits Amt²⁾ профессоромъ Зелдемъ произведены при помощи этихъ способовъ обширныя изслѣдованія продаваемыхъ въ Германіи водокъ. Результаты всѣхъ этихъ изслѣдованій показываютъ, что громадное большинство водокъ, продаваемыхъ въ Германіи, хотя и незначительно, загрязнено сивушнымъ масломъ.

Въ Россіи, какъ извѣстно, самымъ употребительнымъ спиртнымъ напиткомъ служитъ водка. Приготавливается она изъ хлѣба, картофеля и свеклосахарной патоки, при чемъ, при добычаніи водки два послѣднія вещества вмѣстѣ съ этиловымъ спиртомъ даютъ большія количества и сивушнаго масла. Въ то же время очистка спирта поставлена у насъ крайне слабо, между тѣмъ какъ количество водки, приготавливаемой изъ картофеля и патоки увеличивается съ каждымъ годомъ. Слѣдующія данныя, заимствованныя мною изъ статьи г. Инжула, напечатанной въ прошедшемъ году въ «Вѣстникѣ Европы», показываютъ въ какихъ количествахъ возрастаетъ производство водки и картофеля.

«Въ 1875—76 годахъ, говоритъ г. Инжула, у насъ перекуривалось въ спиртѣ хлѣба 56 милліоновъ пудовъ, картофеля 31 милліонъ и патоки 1½ милліона пудовъ, а черезъ десять лѣтъ, за

¹⁾ См. приложеніе.

1885—86 годъ, хлѣба перекуривалось 44 милліона, картофеля уже 80 милліоновъ пудовъ и патоки безъ малала 5 милліоновъ пудовъ. Итъ сомнѣнія, конечно, что съ возрастаніемъ производства картофельнаго спирта въ Россіи и отсутствіемъ правильно организованнаго надзора за очисткою этого спирта, вообще должно возрасти и количество водки болѣе или менѣе богатой примѣсью сивушнаго масла и вмѣстѣ съ этимъ, какъ результатъ употребленія такой водки, болѣзнь, называемая пьянствомъ, ни въ какомъ случаѣ не можетъ ослабѣть, а скорѣе должна обостриться.

Въ виду всѣхъ этихъ соображеній приватъ-доцентомъ Александромъ Ивановичемъ Судаловымъ было предложено мнѣ заняться: 1) изслѣдованіемъ степени точности вышеупомянутыхъ методовъ опредѣленія сивушнаго масла въ водкѣ; 2) примѣненіемъ ихъ къ опредѣленію количества примѣсей сивушнаго масла въ водкахъ, продаваемыхъ въ С.-Петербургѣ. Задача эта и составляетъ цѣль настоящей работы, произведенной мною въ завѣдуемой приватъ-доцентомъ Судаловымъ Гигіенической Лабораторіи Николаевскаго Военнаго Госпиталя.

Химическія свѣдѣнія объ этиловомъ спиртѣ.

Водка ¹⁾, растворъ этиловаго спирта (алкоголя), извѣстна была арабамъ среднихъ вѣковъ. О ней говорятъ Альбуказиси и затѣмъ она упоминается учеными Европы около 1300 года, когда Арманъ де Вильнефъ, профессоръ факультета въ Монпелье, скорѣе медикъ, тѣмъ химикъ, тщательно описалъ винный спиртъ. Базиль Валентинъ въ XVI вѣкѣ описалъ этификацію спирта, но только изслѣдованіямъ Соссюра, Тэнара, въ особенности Дюма и Буазъ, наука обязана свѣдѣніями о наиболее характерныхъ свойствахъ виннаго и другихъ алкоголей.

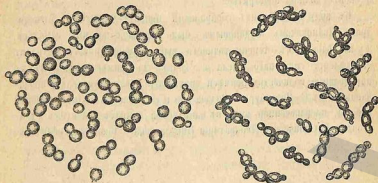
Приготовленіе спирта ²⁾. Хотя въ настоящее время точно доказано, что алкоголь въ незначительномъ количествѣ содержится

¹⁾ *Armand Gautier, Cours de chimie, T. II, 1887.*

²⁾ *Cit. ibid.*

въ некоторыхъ плодахъ (яблока, груши и проч.), или въ чистомъ видѣ, или въ видѣ эфира; во всякомъ случаѣ, однакожь, громадная масса потребляемаго алкоголя производится путемъ дистилляціи подвергшихся броженію сахаристыхъ жидкостей. Это броженіе обуславливается дѣйствіемъ на сахаристыя жидкости фермента — специфическаго микроорганизма (*Sacharomyces cerevisiae*), который, какъ показываетъ рисунокъ № 1, представляетъ собою круглыя, или овалы-

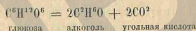
Рис. 1.



Дрожжи нижняго броженія.
(Увелич. въ 550 разъ).

Дрожжи верхняго броженія.
(Увелич. въ 550 разъ).

ныя кѣлки съ діаметромъ 8—9 μ , встрѣчается изолированно (а), или въ видѣ вѣтвящихся кѣлокъ (б). Онѣ обладаютъ главнѣйшимъ свойствомъ превращать некоторые виды сахара въ угольную кислоту и алкоголь, при чемъ эта реакція можетъ быть выражена слѣдующимъ уравненіемъ;



Алкоголь такимъ образомъ въ сахаристыхъ растворахъ, подвергшихся броженію, подъ вліяніемъ фермента, мало-по-малу замѣщаетъ сахаръ, при чемъ, въ то же время, какъ совершается это явленіе, угольная кислота освобождается сначала въ большихъ количествахъ, а потомъ болѣе медленно. По окончаніи броженія достаточно такого рода жидкость, въ которой проходило броженіе, подвергнуть дистил-

ляціи, чтобы получить алкоголь, смѣшанный съ большимъ или меньшимъ количествомъ воды.

Въ броженіи сахаристыхъ веществъ, кромѣ *S. cerevisiae*, помимо, принимаютъ участіе и некоторые другіе разновидности этого гриба, которыхъ въ настоящее время насчитывается до 12-ти видовъ. Изъ нихъ замѣчательны: *Sacharomyces minor*, *S. ellipsoides*, *S. pastorianus*, *S. exiguus*, *S. conglomeratus*. Дрожжи, состоящіе изъ этихъ микроорганизмовъ и, главнымъ образомъ, изъ *Sacharomyces cerevisiae*, по химическому составу, представляются въ слѣдующемъ видѣ:

азотистыхъ веществъ	62,73%
целлюлозы	22,37 »
жира	2,10 »
минеральн. вѣщ.	5,80 »

Минеральныя вещества заключаютъ въ себѣ:

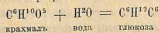
фосфорной кислоты	41,80%
калія	39,8 »
фосфорнокислой магнезій	16,8 »
» извести	2,3 » ¹⁾

Сахаристыя вещества, служащіе матеріаломъ для дѣйствія *S. cerevisiae*, при превращеніи этихъ веществъ въ спиртъ и угольную кислоту, добываются въ настоящее время главнымъ образомъ изъ картофеля и сѣмянъ ржи, пшеницы, ячменя и проч.²⁾ Химія обладаетъ нѣсколькими способами для превращенія заключающагося въ названныхъ веществахъ крахмала въ сахаръ, изъ котораго потомъ, при дѣйствіи вышеазванныхъ ферментовъ, развивается спиртъ; но въ практикѣ это достигается, въ особенности если дѣло идетъ о превращеніи картофельнаго крахмала въ сахаръ (который въ чистомъ видѣ тождественъ съ винограднымъ сахаромъ), или посредствомъ обработки крахмалистыхъ веществъ разведенными кислотами — преимущественно сѣрной, или посредствомъ процесса соложенія (посредствомъ диастаза). Последний процессъ, чаще употребляемый, основанъ

¹⁾ Dubief. Manuel pratique de microbiologie. 1888.

²⁾ Sell. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. Vierter Band. 1888.

на томъ, что солодь — вещество приготовляемое изъ хлѣбныхъ сѣмянъ — обладаетъ свойствомъ превращать крахмалъ въ сахаръ именно путемъ присоединения къ крахмалу нѣсколькихъ частицъ воды (процессъ гидратаци). Такое превращеніе идетъ по слѣдующему уравненію:



Употребляемый для этого процесса солодь можетъ быть приготовленъ изъ всѣхъ сѣмянъ хлѣбныхъ растений, но на практикѣ чаще употребляются сѣмена ячменя, вслѣдствіе того, что получаемый изъ нихъ солодь обладаетъ наивысшей способностью превращать крахмалистыя вещества въ сахаръ. Самый процессъ приготовления солода основанъ на томъ, что сѣмена во время проростанія развиваютъ въ себѣ вышеназванный ферментъ. Если теперь такія сѣмена (размоченныя въ водѣ и оставленныя на нѣкоторое время въ тепломъ мѣстѣ) подвергнуть быстрому высушиванію, то процессъ проростанія прекращается и ферментъ остается способнымъ къ дѣйствію на неопредѣленное время. Смѣшивая этотъ ферментъ — солодь — съ крахмаломъ, послѣдній превращается въ сахаръ (мальтозу), причемъ кромѣ сахара на счетъ крахмала образуется еще около 2% декстрина. Для полного обсахариванія крахмала нужно брать солода приблизительно одну часть на десять частей; для картофеля обыкновенно берется отъ 4 1/2 до 6 частей солода на 150—180 ч. картофеля.

При приготовленіи спирта ¹⁾ какъ изъ хлѣбныхъ сѣмянъ, такъ и изъ картофеля, эти вещества подвергаются дѣйствію солода предварительно превращенными въ тѣстообразную массу. Картофель, напр. въ томъ случаѣ, когда изъ него готовится спиртъ, долженъ быть сваренъ, размятъ и затѣмъ уже смѣшанъ съ солодомъ. Въ прежнее время процессъ соложенія и дальнѣйшее превращеніе сахара въ спиртъ, т. е. процессъ броженія, производился въ одномъ и томъ же сосудѣ; въ настоящее время оба эти процесса производятся въ различныхъ аппаратахъ. При соложеніи очень важную роль играетъ температура, при которой этотъ процессъ совершается. Высокая температура можетъ задержать, или совершенно прекратить

¹⁾ *Seil. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. Vierter Band. 1888.*

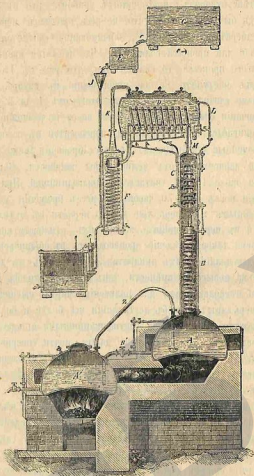
процессъ соложенія, низкая — наоборотъ не можетъ устранить, безвредно дѣйствующихъ, постороннихъ грибовъ, что въ свою очередь можетъ быть причиной, что не весь крахмалъ перейдетъ въ сахаръ. Температура около 60° С., обыкновенно, считается наиболее благоприятной для процесса соложенія. Что касается времени, нужнаго для этого процесса, то оказывается, что уже въ 15—30 минутъ можетъ наступить полное превращеніе въ сахаръ, хотя въ прежнее время считалось нужнымъ для этого отъ 1 до 3 часовъ.

По окончаніи соложенія осахаренная масса по возможности тщательно смѣшивается съ дрожжами и переносится въ особенные сосуды, назначенные для броженія. Процессъ броженія также находится въ большой зависимости отъ температуры жидкости. Обыкновенно температура около 15° Ц. считается наивыгоднѣйшей. При нормальномъ теченіи послѣ 60—70 часовъ процессъ броженія можно считать оконченнымъ и теперь уже можно перейти къ отдѣленію содержащагося въ перебродившихъ жидкостяхъ этиловаго спирта. Въ прежнее время такое отдѣленіе производилось въ обыкновенныхъ несложныхъ дистилляціонныхъ аппаратахъ, дававшихъ въ дистиллатъ спиртъ весьма невысокой крѣпости, такъ что приходилось повторять дистилляцію нѣсколько разъ для получения спирта высшей концентрации. Теперь этотъ способъ дистилляціи все болѣе и болѣе оставляется и замѣняется сложными ректификаціонными аппаратами, которые посредствомъ одного перегона даютъ почти совершенно безводный (95%) спиртъ. Изъ такихъ аппаратовъ въ практикѣ въ настоящее время употребляются аппараты: Нисторіуса, Галли, Кристофа, Иальеса, Шварца, Сименса, Савая и другихъ.

Слѣдующій рисунокъ наиболее распространеннаго для цѣлей ректификаціи аппарата Савая ¹⁾ даетъ представленіе о современныхъ способахъ отдѣленія спирта отъ подвергшихся броженію сахаристыхъ жидкостей. Подлежащая перегонкѣ холодная смѣсь алкоголя съ водой вливается въ аппаратъ черезъ воронку *I*, представляющую собою наружную часть аппарата *BE*. Здѣсь жидкость окружаетъ собою возмужающую въ аппаратѣ змѣвникъ, назначенный для конденсаціи алкогольныхъ паровъ, охлаждающихъ ихъ и при этомъ сама нагре-

¹⁾ *Armand Gautier. Cours de chimie. T. II. 1882.*

Рис. 2.



Ректификационный аппарат Савала.

вается. Отсюда, т. е. из аппарата *ЕI*, жидкость проникает в верхнюю часть ректификатора *D*, достигает до верхней части дистилляционного столба *СВ*, откуда она падает каскадами в ко-

тель *A*. В то время, как происходит эта операция, пары алкоголя и воды поднимаются из котла, подвергающегося непосредственному действию огня, и стремятся в направлении противоположном движению жидкости в дистилляционном столбе. Благодаря особенностям устройства дистилляционного столба, этот пар пробивается через падающую жидкость, нагревается ее и в то же время отдает ей, вследствие конденсации, большую часть своей воды; между тем как более летучий алкоголь нагревается сильнее на счет теплоты, выделяемой поднимаемым паром, превратившись в жидкость. По мере поднимания вверх, алкогольный пар все более концентрируется и конденсируется в верхней части дистилляционного столба, или, если это нужно, проходит в змеевик ректификатора *D*, который отделяет остатки воды от алкоголя, или слабый спирт от концентрированного, отсылая первые, т. е. воду и слабый спирт, обратно в котел. Алкоголь, обладающий уже высокою крепостью, окончательно конденсируется в змеевике *F*, наружную часть которого, как выше было показано, непосредственно вливается жидкость, подлежащая дистилляции. Из этого последнего змеевика спирт собирается в приемник *H*. Благодаря такому устройству аппарата Савала, в настоящее время дается возможным из растворов, содержащих в себя от 3% до 10% алкоголя, посредством единственной дистилляции получить спирт от 96° до 97°.

При брожении ¹⁾ сахаристых жидкостей, кроме этилового спирта, образуются еще и другие высшие алкоголи и сложные эфиры, отличающиеся своим запахом. Эти примеси или действуют повышением чистоты развешаемого при брожении продукта, как это имеют место при добывании коньяка, рома и проч., или, наоборот, понижают чистоту получаемого продукта, как это имеют место при добывании обыкновенного спирта, в особенности спирта из картофеля. Состав этих посторонних примесей, носящих название сивушного масла, по исследованиям Работо, представляется довольно сложным, а именно 1 литр картофельного сивушного масла по Работо заключает в себя:

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. Vierter Band. 1882.

БИБЛИОТЕКА
Кафедры Общей Гигиены
и Киргзовского Медицинского Института

Пропилового спирта	180	к. с.
Бутилового »	115	»
Амидового »	335	»
Продуктов, имеющих точку кипения выше 132° Ц. и заключающих в себя амиловый спирт	170	»
Воды	125	»
	<hr/>	
	925	к. с.

Количество посторонних примесей в литр коньяка, по исследованиям Ордно, представляется в следующем виде:

Альдегида	0,03	к. с.
Эфирокислотной кислоты	0,35	»
Ацетона	0,35	»
Пропилового спирта	0,40	»
Бутилового »	2,18	»
Амилового »	0,83	»

Из этих исследований, произведенных в лаборатории Пастера, повидному, можно заключить, что коньяк характеризуется значительным количеством бутилового спирта, который и обуславливает его вкус и запах.

При обыкновенных условиях дистилляции спирта, большая масса этих посторонних примесей переходит в дистиллят, т. е. вместе с этиловым спиртом. При дистилляции спирта в сложных аппаратах, дающих концентрированный спирт, посторонних примесей в дистиллят получается несравненно меньшее количество, почему этим аппаратам присвоено название ректификаторов, хотя нельзя отрицать, что и эти ректификаторы пропускают известную часть других алкогелей. Для получения абсолютно чистого спирта нужен еще ряд дополнительных процессов. Названные выше профессором Цюрихского университета — Люнге, Мейер и Шуальце, в своем вышеуказанном докладе рекомендуют для полного очищения спирта употреблять следующие способы:

1) обыкновенную дробную перегонку;

2) дробную перегонку в пространствах с уменьшенным атмосферным давлением;

3) перегонку смеси спирта с древесным углем (способ в настоящее время в большинстве случаев употребляемый);

4) окисление спирта хромовой кислотой, марганцовокислым кали (способ не давший положительных результатов).

Кроме этих способов, Зельц описывает еще ряд патентованных в последнее время в Германии приемов, практическое значение которых однако пока еще точно не определено.

Аппараты, с которыми я производил свои исследования, были: 1) аппарат Резе в его первоначальной модификации, т. е. с делениями цилиндрической трубки на $\frac{1}{2}$ к. сант.; тот же аппарат в модификации Штутцера и Рейтмера, т. е. с делениями трубки на $\frac{1}{10}$ куб. с.; тот же аппарат, модифицированный Герцфельдом, раздвинувшим цилиндрическую трубку на $\frac{1}{20}$ к. сант. и, наконец, тот же аппарат в моей модификации — с делениями трубки на $\frac{1}{50}$ к. сант.; 2) аппарат, предложенный Траубе под названием «капиллярметр»; 3) предложенный тем же автором аппарат — «стагмометр». Описание этих аппаратов с рисунками их будет сделано при описании самых методов Резе и Траубе.

В числе перечисленных аппаратов все прочие имелись в лаборатории, за исключением аппаратов Герцфельда, Штутцера и Рейтмера и аппарата в моей модификации. Последние по моему заказу и описанию были изготовлены фирмой Риттинг и, прежде нежели производить исследования, были выверены дистиллированной водой при 15° Ц., один грамм которой, как известно, равен одному кубическому сантиметру при 4°, или 1,000847 к. сант. при 15° Ц. Чтобы показать тот способ, которым я пользовался при этой проверке, приведу пример для определения степени точности калибровки, изготовленного фирмой Риттинг, аппарата Герцфельда. В небольшую колбу, предварительно тщательно вымытую и высушенную, налита была дистиллированная вода при 15° Ц. Весь этой

64373
899

козбы съ налитой въ нее водой равнялся 59,994 граммамъ. Изъ козбы было отлито въ аппаратъ Герцфельда количество воды, давшее высоту столба равную 20,35 куб. сант.; весь козбы послѣ этой убыли равнялся 39,609 граммамъ. Отсюда:

$$\begin{array}{r} \text{высота} \\ \text{столба} \end{array} \quad \text{разность} \\ 59,994 - 39,609 = 20,385 \text{ гр.} - 20,350 = 0,035.$$

Изъ той-же козбы, теперь въсомъ 39,609 гр., снова отлито количество воды, увеличившее высоту прежняго столба съ 20,35 к. сант. до 22,65 к. сант. Весь козбы съ водою послѣ этой второй убыли равнялся 37,272 граммамъ. Отсюда:

$$\begin{array}{r} \text{высота} \\ \text{столба} \end{array} \quad \text{разность} \\ 39,609 - 37,272 = 2,337 + 20,350 = 22,687 \text{ гр.} - 22,650 = 0,037.$$

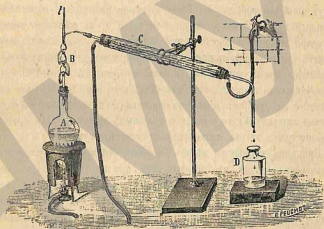
Третій разъ изъ той-же козбы, теперь уже въсомъ въ 37,272 грамма, было отлито количество воды, повысившее высоту столба въ аппаратъ Герцфельда до 25,5 куб. сант. Весь козбы послѣ убыли равнялся 34,422 гр. Отсюда:

$$37,272 - 34,422 = 2,850 + 22,650 = 25,50.$$

т. е. количество всей отлитой въ три приема воды изъ козбы въсило 25,50 гр., которые въ аппаратѣ Герцфельда дали высоту столба, равную 25,5 куб. сант., чѣмъ и подтверждалась точность калибровки вывѣримаго аппарата. Аппаратъ Штутгера и Рейтмера съ дѣльными трубкой на $\frac{1}{10}$ куб. сант., послѣ проверки вышеописаннымъ способомъ, оказался калиброваннымъ далеко неточно, на что было указано Риттину, которымъ эта неточная калибровка аппарата была устранена и послѣдній, послѣ новой проверки, оказался калиброваннымъ уже точно.

Для изслѣдованія степени точности всѣхъ вышеописанныхъ аппаратовъ, предположенныхъ авторами для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкѣ — въ моемъ распоряженіи должны были находиться слѣдующія химически чистыя жидкости: 1) этиловый спиртъ, 2) амилловый спиртъ, 3) хлороформъ. Кроме того, я имѣлъ: спирты пропиловый, изобутиловый, альдегидъ и фурфуроль. Последний былъ выписанъ мною отъ Мерца и представлялъ жидкость темно-коричневаго цвѣта, съ пріятнымъ запахомъ.

Рис. 3.



Способъ дробной перегонки.

Для опредѣленія химической чистоты вышеперечисленныхъ спиртовъ и хлороформа, я руководствовался тѣми точками кипѣнія и удѣльными вѣсами, какіе установлены для этихъ жидкостей химиками. Первой цѣль я достигалъ дробною перегонкою въ козбѣ съ двумя термометрами и дефлегматоромъ Глинскаго, имѣвшимъ три шарика и пять платиновыхъ сѣтокъ, которые, конденсируя пары жидкостей, кипящихъ при болѣе высокихъ температурахъ, чѣмъ жидкость дестиллируемая, заставляли первый ствѣтъ обратно въ козбу. Въ дестиллятѣ-же собиралась жидкость той именно опредѣленной температуры, которая и установлена для этой дестиллируемой жидкости. На прилагаемомъ рисункѣ № 3 наглядно изображенъ способъ дробной перегонки, которымъ я пользовался на практикѣ. Рисункъ № 4 изображаетъ тотъ дефлегматоръ, который былъ мною употребляемъ при этой перегонкѣ.

Для опредѣленія удѣльнаго вѣса, изслѣдуемыхъ

Рис. 4.



Дефлегматоръ.

мною жидкостей, я пользовался гидростатическими вѣсами Вестфала собственной его работы ¹⁾. Вѣсы Вестфала позволяютъ определять удѣльный вѣсъ съ точностью до 4-го знака и, въ настоящее время, благодаря легкости обращения и высокой точности результатовъ, получаемыхъ при работахъ съ ними, вѣсы Вестфала находятъ себѣ широкое приѣмленіе при научныхъ изысканіяхъ, требующихъ точнаго опредѣленія удѣльнаго вѣса жидкихъ тѣлъ. Такъ какъ эти вѣсы, сколько мнѣ известно, на русскомъ языкѣ не описаны (по крайней мѣрѣ въ медицинской литературѣ), то я полагаю полезнымъ привести здѣсь краткое описаніе этихъ вѣсовъ, иллюстрируя его соответствующимъ рисункомъ.

Принципъ устройства вѣсовъ Вестфала основанъ на томъ гидростатическомъ законѣ, что твердыя тѣла, при погруженіи ихъ въ жидкости съ различной плотностью, будутъ терять въ своемъ вѣсѣ тѣмъ больше, чѣмъ больше уд. вѣсъ этихъ жидкостей. Для того, чтобы погружать твердое тѣло въ такую жидкость нужно прибавлять къ нему дополнительныя тяжести, вѣсы которыхъ, очевидно, должны увеличиваться съ увеличеніемъ плотности жидкости. Устроенный на этомъ принципѣ аппаратъ для опредѣленія удѣльнаго вѣса жидкихъ тѣлъ въ той модификаціи, которая носитъ названіе гидростатическихъ вѣсовъ Вестфала, представляется въ томъ видѣ, какъ это изображено на рисункѣ 5-мъ, дающемъ общее представленіе о вѣсахъ и различныхъ вѣсахъ въ моментъ опредѣленія жидкости съ удѣльнымъ вѣсомъ равнымъ 1,0. Рисунокъ 6-й показываетъ расположеніе разновѣсовъ въ моментъ измѣренія плотности жидкости съ удѣльнымъ вѣсомъ, показаннымъ съ боку.

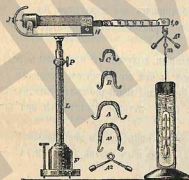
Вѣсы, какъ видно изъ рисунка, состоятъ: 1) изъ штатива *L* съ подвѣшеннымъ къ нему коромысломъ *H*, одна половина котораго раздѣлена на 10 равныхъ частей; 2) изъ погружнаго тѣла, представляющаго собою стеклянный цилиндръ съ заключеннымъ въ немъ термометромъ; 3) изъ различной величины и вѣса разновѣсовъ; 4) изъ стекляннаго стакана, въ который наливается исследуемая жидкость. Штативъ представляетъ собою трубку *L* съ двигающимся въ ней

¹⁾ Въ пролазѣ существуютъ вѣсы такой же конструкціи и другихъ мастеровъ, но эти вѣсы, за исключеніемъ вѣсовъ Сартoriusа, не отличаются особой чувствительностью. Вѣсы Вестфала стоятъ около 50 марокъ, вѣсы Сартoriusа — дороже, вѣсы-же остальныхъ мастеровъ значительно дешевле.

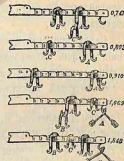
стержнемъ, къ верхней части котораго прирѣблены горизонтальный приѣмникъ *K*. Стержень съ приѣмникомъ посредствомъ винта *P* могутъ быть укрѣплены на различныхъ высотахъ. Для горизонтальной установки штатива, основаніе штатива *F* снабжено винтомъ. Для опредѣленія горизонтальнаго положенія коромысла служатъ остроконечія, находящіяся на лѣвомъ концѣ его и на приѣмникѣ. Когда эти остроконечія находятся на одной горизонтальной линіи, то это указываетъ на полное состояніе равновѣсія коромысла.

Рис. 5.

Рис. 6.



Вѣсы Вестфала.



Положеніе разновѣсовъ.

Погруженое тѣло представляетъ собою маленький термометръ, въ 40 миллиметровъ длины и 5 миллиметровъ въ діаметрѣ, съ мѣткою на 15°С., указывающей на ту температуру, при которой должны быть производимы опредѣленія удѣльнаго вѣса.

Разновѣсы представляютъ въ трехъ различныхъ величинахъ, при чемъ количество этихъ разновѣсовъ равняется 6; изъ нихъ *A, A', A''* представляютъ величины равныя между собою. Помѣщенные на крючокъ, къ которому подвѣшивается погруженое тѣло посредствомъ тонкой платиновой проволоки, каждый изъ этихъ разновѣсовъ служитъ обозначеніемъ величины удѣльнаго вѣса равной 1,0; помѣщенные же на какой-либо изъ дѣлений коромысла, тѣ же разновѣсы обозначаютъ собою десятые доли величины уд. вѣса соответственно тѣмъ числамъ, на которыхъ находится. Слѣдующіе разновѣсы — *B* и *C* служатъ для обозначенія сотыхъ и тысячныхъ частей уд. вѣса, при чемъ разно-

весь C может служить и для определения десятичных, или четвертого знака величины уд. веса, что будет в том случае, когда этот разность помещается между двумя делениями коромысла. Различное положение разности на коромысле, показанное на рисунке № 6, дает наглядное представление, для вычисления уд. веса жидкости, по размещению разности на коромысле.

При пользовании весами Вестфала нужно обратить особенное внимание: а) на температуру жидкости, которая должна точно равняться 15°C ; б) на горизонтальное положение штатива и в) на известную высоту поднятия стержня с приемником для коромысла. Высота, до которой должен быть подниматься стержень, на этом последнем обозначена меткой.

Следующия сравнительная данные, полученные мною при определении степени концентрации одной и той же спиртной жидкости с помощью пикнометра и весов Вестфала, наглядно свидетельствуют о той точности определения уд. веса, которая достигается при помощи этих весов.

Вес пикнометра 9,100 грамм; весь его с дистиллированной водой при 15°C 29,713 грамма, откуда весь чистой воды: $29,713 - 9,100 = 20,613$ грамм.

Примерь первый. Уд. весь спиртовой смеси на весах Вестфала при 15°C равнялся 0,9656. Пикнометр с этой же смесью при 15°C весил 29,002 гр. Отсюда:

$$29,002 - 9,100 = 19,902 : 20,613 = 0,9656,$$

т. е. что и на весах Вестфала.

Примерь второй. Уд. весь смеси на весах Вестфала при 15°C равнялся 0,9656. Пикнометр с такою же смесью при 15°C весил 29,005 грамм. Отсюда:

$$29,005 - 9,100 = 19,905 : 20,613 = 0,9656,$$

т. е. разность явилась только в пятом десятичном знаке.

Примерь третий. Уд. весь спиртовой смеси при 15°C на весах Вестфала 0,9525. Пикнометр с той же смесью весил 28,735 грамм. Отсюда:

$$28,735 - 9,100 = 19,635 : 20,613 = 0,9525,$$

т. е. опять то же, что и на весах Вестфала.

Примерь четвертый. Уд. весь спиртовой смеси при 15°C на весах Вестфала равнялся 0,9762; пикнометр весил 29,219 грамм. Отсюда:

$$29,219 - 9,100 = 20,119 : 20,613 = 0,9765.$$

Разность в четвертом знаке на 0,0003 может быть допущена, как ошибка в пределах погрешностей опыта.

Примеров этих достаточно, чтобы видеть точность результатов, получаемых помощью весов Вестфала при определении уд. веса жидкостей.

Вышеупомянутые спирты: этиловый, амиловый, бутиловый (изо), пропиловый, а также и хлороформ, требовавшиеся для моих опытов, имели следующие точки кипения и удельный вес при 15°C :

Вичный 95% спирт приобретался бутылками у Штога и Шмидта. Удельный вес до перегонки при 15°C на весах Вестфала колебался в пределах 0,814—0,816, т. е. крепость спирта равнялась 95%. Во время перегонки, в то время, как нижний термометр, шарик которого находился в кипящей жидкости, показывал температуру 80°C , верхний термометр, замыкающий дефлегматор и шарик которого омывался парами перегоняемой жидкости, показывал температуру 78°C . Собранный при этой температуре дистиллят имел уд. весь на весах Вестфала при 15°C в пределах 0,8090—0,8125, т. е. между 96% и 97%.

Амиловый спирт. Удельный вес до перегонки по весам Вестфала при 15°C 0,817. При начал кипения температура на нижнем термометре 130°C , на верхнем 94°C , при чем в приемник отгонялась мутно-молочная маслянистая жидкость. Постоянная, остававшаяся без колебаний температура, при которой был собран дистиллят, была: на нижнем термометре 133°C , на верхнем 132°C . Дистиллят этот представлял жидкость прозрачную, маслянистую, плавающую на воде, с специфическим запахом сибуниного масла, остро-горького вкуса, вызывавшую отделение слез и слюны. Удельный весь дистиллята при 15°C = 0,8185.

Бутиловый (изо) спирт. Удельный весь до перегонки, определенный пикнометром, при 15°C , 0,812. Точка кипения 106°C .

Установившаяся температура, при которой собранъ дестиллятъ, на нижнемъ термометрѣ 108° Ц., на верхнемъ 107° Ц. Удельный вѣсъ перегонки, по пикнометру, при 15°—0,8123.

Пропиловый спиртъ кипѣть началъ при 78° Ц. Установившаяся температура, при которой былъ собранъ дестиллятъ, была на нижнемъ термометрѣ 98° Ц., на верхнемъ 97,3° Ц. Удельный вѣсъ при 15° Ц., по пикнометру, послѣ перегонки 0,809.

Хлороформъ покупался порціями отъ 2 до 3 фунтовъ. Удельный вѣсъ до перегонки по вѣсамъ Вестфала при 15° Ц. колебался въ предѣлахъ между 1,487—1,488. При температурѣ 60° Ц. на нижнемъ термометрѣ и 55° на верхнемъ, въ приемникъ перегонялась мутная жидкость все время, пока верхній термометръ не устанавливался на 61° Ц.; нижній термометръ въ это время показывалъ температуру 65° Ц. Мутной жидкости при дестилляціи каждой порціи отгонялось отъ 40 до 60 в. с. на два фунта хлороформа. Дестиллированный хлороформъ имѣлъ удельный вѣсъ при 15° Ц., по вѣсамъ Вестфала, 1,49.

Методъ Резе.

Изъ доклада Гильгера и Ретгера о методѣ Резе оказывается¹⁾: хлороформъ, какъ известно, обладаетъ свойствомъ растворять въ себѣ алкоголь жирнаго ряда такимъ образомъ, что количество ихъ растворяется тѣмъ больше, чѣмъ алкоголь богаче углеродомъ. Если, основываясь на этомъ фактѣ, встряхивать известное количество хлороформа съ определеннымъ количествомъ смѣси воды и этиловаго спирта, то количество алкоголя, которое задержитъ въ себѣ хлороформъ, зависимо отъ температуры и концентрации алкоголя, при одинаковости этихъ условій, будетъ постояннымъ и выразитъ собою степень насыщения хлороформа даннымъ алкоголемъ. Если же встряхивать то же количество хлороформа со смѣсью воды, этиловаго спирта и какого-либо

¹⁾ Bericht ueber die Virsammlung der freien Vereinigung. Bayerischer Verheher der angewandten Chemie. № 6, 1888.

высшаго гомолога послѣдняго при той же температурѣ и одинаковой концентраціи, то оказывается, что увеличеніе хлороформнаго слоя будетъ больше, нежели при одномъ этиловомъ спиртѣ, и будетъ тѣмъ больше, чѣмъ алкоголь богаче углеродомъ. Паслѣдствіи такимъ образомъ способность насыщения хлороформа для смѣси взятыхъ въ определенныхъ количествахъ воды и изслѣдуемаго спирта определенного удельнаго вѣса при точно установленной температурѣ, легко можно рѣшить: содержитъ-ли винный спиртъ примѣсъ высушенныхъ спиртовъ, или — что то же — сивушнаго масла. Въ этомъ и заключается принципъ метода Резе.

Для практическаго примѣненія этого метода авторъ его предложилъ слѣдующій аппаратъ: стеклянная трубка, длиною отъ 45 до 60 сант., вѣстимостью около 175—180 к. сант., раздѣлена на $\frac{1}{2}$ к. сант. такимъ образомъ: нижняя часть трубки съ объемомъ въ 20 куб. сант. оставлена безъ дѣленій; затѣмъ, начиная съ уровня 20 куб. сант., нанесены дѣленія до 45 куб. сант. Верхняя часть аппарата представляетъ грушевидное расширение, снабженное притертой пробкой. На прилагаемомъ рисункѣ № 7 видно устройство описаннаго аппарата.

Практическое вымолнение опредѣленія сивушнаго масла въ спиртовой смѣси помощью этого аппарата производится такимъ образомъ: посредствомъ воронки съ длинной трубкой въ совершенно высушенный аппаратъ наливается сначала 20 куб. сант. хлороформа и затѣмъ 100 куб. сант. изслѣдуемаго алкоголя, при чемъ обращаютъ вниманіе на то, чтобы спиртъ не смѣшивался съ хлороформомъ; послѣ этого аппаратъ закрывается пробкой и ставится въ большой стаканъ съ водою при 15° Ц.; по истеченіи $\frac{1}{2}$ часа, когда содержимое аппарата принимаетъ температуру 15° Ц., онъ вынимается, сильно встряхивается въ теченіи 2-хъ минутъ и снова ставится въ тотъ же стаканъ съ водою при 15° Ц., для того чтобы весь хлороформъ осѣлъ въ нижнюю часть трубки. Для ускоренія осѣданія капель хлороформа, приставившихъ къ стѣнкамъ трубки, цѣле-

Рис. 7.



Аппаратъ Резе.

сообразно несколько раз поворачивать аппарат между нальцами по оси трубки. По истечении часа, уровень хлороформного слоя можно отсчитывать. На основании произведенных Реше опытов отклонение от среднего числа при таком отсчитывании не превышало 0.05 куб. сантиметра¹⁾. При этих опытах оказалось:

20 к. с. хлороформа и 100 к. с. чистого 50%	
этилового алкоголя дали высоту хлороформного слоя . . .	37.10
Тоже при содержании 1% амиллового алкоголя . . .	39.11
» » » 0.5% амиллового спирта . . .	38.10
» » » 1% свиного масла из	
хлебной водки.	38.90

Изъ таблицы этой оказывается, что разность въ высотѣ хлороформнаго столба между чистымъ 50% алкоголемъ и алкоголемъ той же концентрации при содержаніи 1% амиллового спирта = 39,1 — 37,1 = 2,01 куб. сант.

Методъ Реше послѣ его обнародованія обратилъ на себя вниманіе специалистовъ и многими былъ проверенъ, причемъ наиболѣе тщательная и обстоятельная изслѣдованія относительно этого метода даны были Штутгеромъ и Рейтгеромъ²⁾. Авторы видоизмѣнили методъ Реше такимъ образомъ: а) основываясь на томъ, что въ Германіи въ большомъ распространеніи водка 35% — 40%, и что, при разведеніи дистиллированной водой менѣе рисуютъ занести въ испытываемую пробу примѣси, влияющія на расширеніе хлороформнаго слоя, чѣмъ то имѣеть мѣсто при добавленіи къ данной пробѣ виннаго спирта для ея 50% концентрации, авторы рекомендовали брать для испытанія водокъ на свиное масло не 50%, а 30% спиртовья смѣси; б) для удобства отсчитыванія трубку аппарата Реше они раздѣлили, вмѣсто $\frac{1}{2}$ куб. сант., на $\frac{1}{10}$ куб. сант.; в) для ускоренія

¹⁾ Zeitschrift für Spiritusindustrie, 1884.

²⁾ *Sell*: Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte. Vierter Band, 1888.

осѣданія хлороформа предложили прибавлять при встряхиваніи 1 к. сант. сѣрной кислоты удѣльнаго вѣса 1,286.

Разведеніе водокъ до 30% крепости можетъ быть легко производимо по слѣдующей таблицѣ¹⁾.

ТАБЛИЦА I.

Къ 100 куб. сант. водки крепости.	Нужно прибавить воды къ куб. сант.	Къ 100 куб. сант. водки крепости.	Нужно прибавить воды въ куб. сант.	Къ 100 куб. сант. водки крепости.	Нужно прибавить воды въ куб. сант.
30°	0	46	53,9	62	108,6
31	3,3	47	57,3	63	112,1
32	6,6	48	60,7	64	115,5
33	10,0	49	64,1	65	119,9
34	13,4	50	67,5	66	122,4
35	16,7	51	70,9	67	125,9
36	20,1	52	74,3	68	129,4
37	23,4	53	77,7	69	132,8
38	26,8	54	81,2	70	136,3
39	30,2	55	84,6	71	139,7
40	33,5	56	88,0	72	143,2
41	36,9	57	91,4	73	146,7
42	40,3	58	94,9	74	150,2
43	43,7	59	98,3	75	153,6
44	47,0	60	101,8	76	157,1
45	50,5	61	105,2	77	160,6

Въ общемъ итогѣ производства опредѣленія свиного масла въ водкахъ по методу Реше, въ модификаціи Штутгера и Рейтгера, ведется такимъ образомъ: въ аппаратъ Реше наливается 20 куб. сант. хлороформа, затѣмъ 100 куб. сант. 30% алкоголя и 1 куб. сант. сѣрной кислоты удѣльнаго вѣса 1,286, причемъ всѣ эти жидкости должны быть доведены предварительно до температуры 15° Ц.; аппаратъ со смѣсью также въ теченіе 2 минутъ сильно встряхиваютъ и ставятъ въ большой стаканъ съ водою при 15° Ц.; осѣданіе хлороформа, вслѣдствіе присутствія сѣрной кислоты, совершается крайне быстро и поэтому отсчитываніе можетъ быть производимо по истеченіи нѣсколькихъ минутъ. На основаніи изслѣдованій, произведен-

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, 1887.

ных съ соблюдениемъ вышеперечисленныхъ условий, авторы дали следующую свяду для увеличения хлороформнаго слоя при различномъ содержаніи въ 30% алкоголя амиловаго спирта.

ТАБЛИЦА II.

Увеличеніе объема хлороформнаго слоя и соответствующее тому содержаніе амиловаго спирта при примѣненіи алкоголя 30% крѣпости и прибавленіи 1 куб. сант. сѣрной кислоты удѣльнаго вѣса 1,286 ¹⁾.

Увеличеніе объема хлороформнаго слоя въ куб. сант.	Содержаніе амиловаго спирта въ 30% алкоголя въ %	0,01 к.с. хлороформнаго слоя соответствовать содержанию амиловаго спирта въ %
0,20	0,1	0,005
0,35	0,2	0,0057
0,50	0,3	0,0060
0,65	0,4	0,0062
0,80	0,5	0,0063
0,95	0,6	0,0063
1,10	0,7	0,0064
1,25	0,8	0,0064
1,40	0,9	0,0064
1,55	1,0	0,0065

Расширеніе хлороформнаго слоя при чистой 30% алкогольѣ было найдено авторами равнымъ 21,4 к. сант. Въ дальнѣйшихъ изслѣдованіяхъ тѣ-же авторы нашли, что 30% чистый алкоголь даетъ высоту хлороформнаго слоя равную 21,5 к. сант. ²⁾.

При температурѣ воды въ ваннѣ выше 15° Ц. должна быть произведена поправка на температуру, причемъ, по наблюденіямъ авторовъ, на каждый градусъ Ц. выше 15° происходитъ расширеніе хлороформнаго слоя на 0,1 к. с.

Если сѣрная кислота, прибавляемая для скорѣйшаго осѣданія хлороформа къ испытуемой жидкости, имѣетъ другой удѣльный вѣс, аи

1,286, то скала, данная Штутгеромъ и Рейтгеромъ для расширенія хлороформнаго слоя при содержаніи въ 30% алкогольѣ того или другого количества амиловаго спирта, будетъ совершенно иная.

Эти-же авторы ¹⁾, замѣтивъ, что въ нѣкоторыхъ водкахъ, именно: въ ромѣ, коньякѣ и ликерахъ, хлороформный слой не рѣзко отдѣляется отъ находящагося надъ нимъ слоя жидкости вълѣдствіе того, что въ этомъ пунктѣ образуется масса кожистыхъ частичекъ, препятствующихъ отсчитыванію, предложили для опредѣленія въ такихъ водкахъ свивушаго масса по методу Резе отдестиллировать отъ водокъ спиртъ съ прибавленіемъ во время дестилляціи нѣсколькихъ капель натроннаго шелока и затѣмъ дестиллятъ разводить водою до 30%. Для такой дестилляціи авторы берутъ 100 куб. сант. изслѣдуемой водки и отдестиллировываютъ $\frac{1}{2}$ этого количества. Разведеніе дестиллята до желаемой крѣпости они рекомендуютъ производить по следующей формулѣ:

$$X = \frac{100(P - P')a}{P_1}$$

Въ этой формулѣ x обозначаетъ количество воды въ куб. сант., которое должно быть прибавлено къ 100 куб. сант. спирта; P —первоначальное содержаніе спирта въ жидкости въ вѣсовыхъ процентахъ; P' —желаемое содержаніе спирта въ тѣхъ-же процентахъ; a —удѣльный вѣс первоначальнаго спирта ²⁾.

Профессоръ Зелль ³⁾ свои изслѣдованія съ методомъ Резе производилъ аппаратомъ Герцфельда. Последний состоитъ изъ цилиндрической трубки, емкостью въ 6 куб. сант.; нижняя часть трубки расширяется въ короткій цилиндръ, — для помѣщенія хлороформа — емкостью въ 20 куб. сант., верхняя часть аппарата состоитъ изъ шарообразнаго расширенія, емкостью въ 150—180 куб. сант. Каждый кубическій сантиметръ трубки раздѣленъ на 20 частей; разстоянія между дѣленіями равны 1,4 миллиметра, что даетъ возможность производить отсчитываніе высоты хлороформнаго

¹⁾ Cit. ibid.

²⁾ Считаю необходимымъ здѣсь замѣтить, что численіе въ этой формулѣ количества воды, которое должно быть прибавлено къ полученому дестилляту, потребуетъ значительнаго большаго времени, нежели опредѣленіе требуемой крѣпости съ помощью вѣсовъ Вестфала.

³⁾ Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, Viertel Band 1888.

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie, 1887.

²⁾ Bericht über die Versammlung der freien Vereinigung Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie, № 6. 1888.

слоя с точностью до 0,01 куб. сант. Рисунок № 8 показывает общий вид аппарата Герифельда.

Рис. 8.



Аппарат Герифельда.

Зелль производил свои опыты с описанным аппаратом таким образом¹⁾: приготовив из чистого алкоголя 30% смесь удельного веса 0,96564²⁾, в аппарат вылилось 20 куб. сант. хлороформа чрез воронку с длинной трубкой, при чем обращалось особенное внимание, чтобы стѣнки трубки не были смочены хлороформом; затѣм вылилось 100 куб. сант. 30% алкоголя и, наконец, 1 куб. сант. сѣрной кислоты уд. веса 1,2857, послѣ чего аппаратъ запырался пробкой, ставился в стаканъ съ водою при 15° Ц., затѣм вынимался, встряхивался 150 разъ и снова ставился въ тотъ же стаканъ съ водою при 15° Ц. По истеченіи срока около 5 минутъ весь хлороформъ осѣдал на дно трубки и хлороформный слой рѣзко отдѣлялся отъ спиртовой смеси, такъ что отсчетываніе было вполне возможно.

Провѣдя нѣсколько опытовъ, авторъ установилъ, что высота хлороформнаго столба въ аппаратѣ Герифельда, соответствующая чистоту 30% алкоголя, равнялась 21,64 куб. сант. Эта величина и была принята базисомъ для дальнѣйшихъ опытовъ и вычисленій, произведенныхъ авторомъ въ такомъ порядкѣ: на 1000 куб. сант. чистой алкогольной смеси уд. веса=0,96564 (опредѣлено пикнометромъ) и температуры 15° Ц. было прибавлено 5 куб. сант. чистаго амиловаго спирта при 15° Ц. Эта новая смесь, опредѣленная пикнометромъ,

¹⁾ См. III д.

²⁾ Пропцентное вычисленіе содержания алкоголя производилось Зеллемъ по таблицамъ Генера.

дала уд. вѣсъ=0,95501, что соответствовало 30,56% алкоголя. Чтобы довести эту смесь до уд. вѣса равнаго 0,96564, требовалось на каждые 100 куб. сант. ея прибавить воды 1,9 к. с., а на 1000 куб. сант. 19 куб. сант. воды. Отсюда по пропорціи:

$$1019 : 5 = 100 : x; x = 0,49068$$

можно видѣть, что количество амиловаго спирта въ 100 куб. сант. этой алкогольной смеси будетъ 0,49068%.

Высота хлороформнаго слоя при этой смеси равнялась 22,38 куб. сант., слѣдовательно

$$22,38 - 21,64 = 0,74 \text{ куб. сант.}$$

выражали собою стѣнень расширенія хлороформнаго слоя въ 30% алкогольной смеси, заключающей въ себѣ 0,49068% амиловаго спирта.

Во второмъ случаѣ на 1000 куб. сант. чистаго 30% алкоголя съ уд. вѣсомъ равнымъ 0,96564 было прибавлено амиловаго спирта 3 куб. с. Пикнометръ, послѣ прибавленія показывалъ уд. вѣсъ=0,96524, т. е. что спиртовая смесь содержала теперь въ себѣ алкоголь 30,36%. Для восстановленія уд. вѣса=0,96564 требовалось прибавить воды на 100 куб. с. 1,3 к. с., а на 1000 куб. с. воды требовалось 13 к. сант. Отсюда по пропорціи:

$$1013 : 3 = 100 : x; x = 0,29600 = 0,296\%$$

можно видѣть, что количество амиловаго спирта въ 100 куб. сант. алкогольной смеси=0,296%. Четыре опыта, произведенные съ этой смесью показали слѣдующую высоту хлороформнаго слоя:

$$I, 22,09; III, — 22,08$$

$$II, 22,09; IV, — 22,09$$

$$\text{Среднее: } 22,0875.$$

Расширеніе хлороформнаго слоя, въ этомъ случаѣ, слѣдовательно будетъ:

$$22,0875 - 21,64 = 0,4475 \text{ куб. сант.}$$

Это эмпирически найденное число было проверено авторомъ слѣдующимъ вычисленіемъ: $0,49068 : 0,74 = 0,296 : x; x = 0,4465$. Такимъ образомъ, разность между числами эмпирически найденными и полученными путемъ вычисленія составитъ $0,4475 - 0,4465 = 0,001$, т. е. такую малую величину, которую вполнѣ можно пренебречь.

Основываясь на этих данных, Зельд определял затѣмъ какому количеству амидового алкогюда будетъ соответствовать 0,01 куб. сант. хлороформнаго слоя слѣдующею пропорціею:

$$0,74 : 0,49068 = 0,01 : x ; x = 0,006631.$$

Для практическихъ цѣлей опредѣленія свишннаго масла въ водкахъ крѣпости 30% по методу Резе, въ модификаціи Герцфельда, Зельд вычисляетъ слѣдующую таблицу:

ТАБЛИЦА III.

Высота хлороформнаго слоя въ куб. сант.	% содержа- ній свишннаго масла.	Высота хлороформнаго слоя въ куб. сант.	% содержа- ній свишннаго масла.	Высота хлороформнаго слоя въ куб. сант.	% содержа- ній свишннаго масла.	Высота хлороформнаго слоя въ куб. сант.	% содержа- ній свишннаго масла.
21,64	0	21,81	0,1127	21,98	0,2255	22,15	0,3382
21,65	0,0066	21,82	0,1194	21,99	0,2321	22,16	0,3448
21,66	0,0133	21,83	0,1260	22,00	0,2387	22,17	0,35144
21,67	0,0199	21,84	0,1326	22,01	0,24535	22,18	0,3581
21,68	0,0265	21,85	0,1393	22,02	0,2520	22,19	0,3647
21,69	0,0332	21,86	0,1459	22,03	0,2586	22,20	0,37134
21,70	0,0398	21,87	0,1525	22,04	0,26524	22,21	0,3780
21,71	0,0464	21,88	0,15914	22,05	0,2719	22,22	0,3846
21,72	0,05305	21,89	0,1658	22,06	0,2785	22,23	0,3912
21,73	0,0597	21,90	0,1724	22,07	0,2851	22,24	0,3979
21,74	0,0663	21,91	0,17904	22,08	0,2918	22,25	0,4045
21,75	0,07294	21,92	0,1857	22,09	0,2984	22,26	0,4111
21,76	0,0796	21,93	0,1923	22,10	0,3050	22,27	0,4178
21,77	0,0862	21,94	0,1989	22,11	0,3117	22,28	0,4244
21,78	0,0928	21,95	0,20554	22,12	0,3183	22,29	0,4310
21,79	0,0995	21,96	0,2122	22,13	0,3249		
21,80	0,1061	21,97	0,2188	22,14	0,3316		

Штуттеръ и Рейтмеръ въ своихъ изслѣдованіяхъ съ 30% алко-големъ нашлн, что каждая 0,1% амидоваго спирта въ этой спирто-вой смѣси производитъ расширеніе хлороформнаго слоя на 0,15 куб. сант. Изъ таблицы Зельда видно, что при изслѣдованіяхъ и этого автора, каждая 0,1 куб. сант. амидоваго спирта, заключающагося въ 30% алкогюдѣ, производитъ расширеніе хлороформнаго слоя на 0,15 куб. сант. При этомъ Зельд указываетъ на тотъ фактъ, что разные сорта хлороформа даютъ неодинаковую высоту хлороформнаго столба, соответствующаго 30% алкогюду. По опытамъ, произведеннымъ въ

Gesundheitsamt'ѣ, эти высоты, при пробахъ съ разными сортами хло-роформа, выразились въ слѣдующихъ цифрахъ ¹⁾: 21,50, 21,62, 21,68, 21,70, 21,64, 21,7 и даже 21,83. На основаніи этихъ наблюденій, при опредѣленіяхъ свишннаго масла въ водкахъ 30% крѣпости, по методу Резе, предварительно долаетъ быть опредѣленъ баазисъ съ чистой 30% алкогюдной смѣсью и тѣмъ хлороформомъ, съ которымъ хотятъ производить изслѣдованія, и затѣмъ уже, руководствуясь скалою, данною Штуттеромъ и Рейтмеромъ и Зельдемъ, производить требуемая вычисленія для опредѣленія количества свишннаго масла въ испытуемой пробѣ.

Въ Россіи по методу Резе были произведены изслѣдованія спирта на свишнное масло г. Кельчевскій ²⁾. Приборъ, съ которымъ работала авторъ, по описанію его, представлялъ собою грушевидный стеклянныи сосудъ съ длинной шейкой, около 175 к. сант. емкостью, закрывае-мый притертой пробкой; шейка калибрована на 0,2 к. сант., на-чальная съ 20 к. сант. Сдѣлавъ опыты съ 50% спиртомъ какъ чи-стымъ, такъ и при различномъ содержаніи въ этомъ спиртѣ амидо-ваго и изоамидоваго алкогюда, авторъ даетъ слѣдующую таблицу:

Процентъ свиш-наго масла или изо амидоваго спирта.	Умалченіе объема хлороформнаго слоя отъ свишннаго масла.	Умалченіе объема хлороформнаго слоя отъ амидоваго спирта.
0,0%	36,6	36,6
0,5	37,3	37,5
1,0	37,9	38,1
1,3	38,3	—
2,0	39,1	39,5
5,0	42,0	—
7,0	43,5	—
9,0	44,8	—
10,0	45,2	—

Разница между опредѣленіями, по автору, рѣдко доходить до 0,2 куб. сант., т. е. погрѣшность отъ дѣйствительнаго содержанія равна 0,07% амидоваго спирта.

¹⁾ Cit. ibid.

²⁾ О нѣкоторыхъ способахъ опредѣленія свишннаго масла въ спиртахъ. Записки Императорскаго Русск. Технич. Общества. Вып. 4, 1888 г.

«Во всехъ описаніяхъ способа Röse», говоритъ г. Кельчевскій, видно, что чистый 50% спиртъ увеличивается 20 к. сант хлороформа на 17,1 к. сант., а при 1% сивушного масла или амилового спирта на 18,9 или 19,1». Но у меня въ первомъ случаѣ получались всегда 16,6, а во второмъ 17,9 или 18,1 куб. сант. Разницу для чистаго спирта можно объяснить разнѣ различными свойствами заграничнаго хлороформа или спирта и нашихъ.

Разница эта могла зависѣть также и отъ размѣровъ диаметра трубки или шейки того аппарата, съ которымъ работала авторъ, ибо, какъ будетъ видно изъ моихъ опытовъ, диаметръ трубки въ аппаратахъ метода Ресе оказываетъ вліяніе на высоту хлороформнаго слоя.

Относительно соблюденія условій необходимыхъ для точности результатовъ, получаемыхъ при изслѣдованіяхъ на сивушное масло 50% спирта, авторъ подтверждаетъ все то, что рекомендуется Зеллемъ и Штутцеромъ и Рейтмеромъ при изслѣдованіяхъ и 30% алкоголя съ тѣмъ отличіемъ, что, по Кельчевскому, температура выше 15° Ц. качествъ за собою увеличеніе хлороформнаго слоя на каждый градусъ на 0,05 к. сант., вѣсто 0,1, какъ наблюдали это Штутцеръ и Рейтмеръ при опытахъ съ 30% алкоголя. Зель, впрочемъ, также нашелъ, что на каждый градусъ Цельсія выше 15°, хлороформный слой при 30% алкоголь увеличивается на 0,05 куб. сант.

При анализахъ нѣкоторыхъ спиртовъ на сивушное масло, по методу Ресе, съ вышеописаннымъ аппаратомъ у г. Кельчевскаго, получились слѣдующіе результаты:

	Крѣпость спирта.	Содержаніе амилваго алкоголя въ спиртѣ доведенномъ до 50°.
1) Спиртъ Пурилевскаго завода, Могилевской губ. Для заторовъ идетъ одна рожь	65,8	0,40
2) Подочнаго завода, Витебской губ. дрожжевой - винокуренный, работаетъ изъ однихъ хлѣбныхъ припасовъ	64,2	0,33
3) Другая проба того же завода	71,3	0,40
4) Бабчинскаго завода, Могилевской		

губ. Для затора берутъ 8 пуд. хлѣбной муки и сухого солода и 93 пуда картофеля. 67,7 0,24

5) Турскаго завода, Могилевской губ. заторъ: 19 пудовъ ржаной муки, 10 пудовъ сухого солода и 332 пуда картофеля; отдѣльно отъ затора дрожжи: 10 пудовъ ржаной муки и 5 пуд. сухого солода 57,2 0,31

«Вообще установлено», говоритъ г. Кельчевскій, «что на образование и составъ сивушныхъ маселъ вліяютъ: 1) происхожденіе и качество матеріаловъ, примѣняемыхъ для винокуренія; 2) концентрація заторовъ; 3) температура броженія; 4) здоровье и родъ дрожжей; 5) побочные ферменты».

Въ виду того, что въ Россіи въ большемъ распространеніи водка 40% крѣпости, я произвелъ свои опыты по методу Ресе также съ 30% алкогольной смѣсью. Опыты эти были произведены: 1) аппаратами съ дѣлениями на 1/2 куб. сант., 2) аппаратомъ съ дѣлениями трубки на 1/10 к. с., 3) аппаратомъ Герцифельда и тѣмъ же аппаратомъ, видоизмѣненнымъ мною въ томъ, что а) трубка съ дѣлениями имѣла емкость не въ 6, а въ 3 куб. сант., б) диаметръ ея былъ вдвое уже, чѣмъ въ аппаратѣ Герцифельда, и в) одинъ куб. сант. трубки былъ раздѣленъ на 50 частей. Десятая часть куб. сантиметра въ этой трубкѣ имѣла, слѣдовательно, 5 дѣлений, изъ коихъ каждое соответствовало 0,02 куб. сант., съ разстояніемъ между ними = 2,0 миллим., вследствие чего отсчитываніе хлороформнаго слоя до 0,01 куб. сант. дѣлалось вполне легкимъ и точнымъ. Первый рядъ опытовъ былъ произведенъ мною согласно предложенію Ресе, т. е. отсчитываніе производилось послѣ 1 1/2 часоваго стоянія аппарата въ ваннѣ 15° Ц. Каждый опытъ былъ произведенъ двумя совершенно одинаковой конструкціи аппаратами, въ которые одновременно вводилась испытываемая порція 30% алкоголя съ однимъ и тѣмъ же процентнымъ содержаніемъ амилваго спирта. Второй и третій рядъ опытовъ съ аппаратами, модифицированными Штутцеромъ и Рейтмеромъ и Герци-

фельдом, произведена по указаниям этих авторов и Зелья, т. е. в аппараты вливался 1 куб. сант. сѣрной кислоты, уд. вѣса 1,286 и отсчитывание производилось послѣ 15 минутнаго стоянія встрахнутыхъ аппаратовъ въ ваннѣ 15° Ц.

Приготовивъ изъ дистиллированной воды и химически чистаго виннаго спирта 96%—97% крѣпости потребное количество 30% спиртовой смѣси, вѣсами Вестфала, а иногда совмѣстно и пикнометромъ, въ обоихъ случаяхъ при 15° Ц., я устанавливала уд. вѣсъ смѣси на цифрѣ 0,9656, согласно таблицамъ Генера. При помощи раздѣлительной воронки съ прирубленной къ ней гуттаперчевымъ кольцомъ трубкой, въ предварительномъ вымытые дистиллированной водою и чистымъ спиртомъ и тщательно высушенные аппараты, я вводила 20 куб. сант. дистиллированного хлороформа, уд. вѣса 1,49, регулируя его струю краномъ воронки. Порціи испаряемой смѣси вливались въ аппараты пипеткой въ 100 куб. сант. Амилловый спиртъ вводился въ каждую порцію пипеткой, раздѣленной на $\frac{1}{10}$ куб. сант., а затѣмъ вѣсами Вестфала снова опредѣлялся уд. вѣсъ этой спиртовой смѣси, причѣмъ въ среднемъ выводѣ на каждую $\frac{1}{10}$ куб. сант. амилловаго спирта приходилось добавлять воды 0,5 куб. сант. для возстановленія уд. вѣса = 0,9656. Результаты, полученные при моихъ опытахъ, видны въ нижеслѣдующихъ таблицахъ.

Первый рядъ опытовъ.

Для опытовъ этихъ были приготовлены порціи: 1) взято дистиллированного при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса при 15° Ц., 0,8132) 310 куб. сант., дистиллированной воды—812 куб. сант. Удельн. вѣсъ этой смѣси по вѣсамъ Вестфала при 15° Ц.=0,9656. Пикнометръ: 29,005—9,100 = 19,905 : 20,613 = 0,96565; 2) взято дистиллированного при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,8089) 450 куб. с., дистиллированной воды—1020 куб. сант. Удельный вѣсъ этой смѣси по вѣсамъ Вестфала, при 15° Ц. = 0,9656. Пикнометръ: 29,002—9,100 = 19,902 : 20,613 = 0,9656; 3) взято дистиллированного при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,815) 225 куб. сант., дистиллированной воды—523 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси по вѣсамъ Вестфала при 15° Ц. = 0,9656.

ТАБЛИЦА IV.

Увеличеніе объема хлороформнаго слоя и соответствующее тому содержаніе амилловаго спирта при примѣненіи алкоголя 30% крѣпости въ аппаратахъ Резе съ дѣлениями на $\frac{1}{10}$ к. сант.

Среднее уд. вѣсъ спирта въ 30% крѣпости.	Увеличеніе объема хлороформнаго слоя въ аппар. Резе № 1, въ куб. сант.	Увеличеніе объема хлороформнаго слоя въ аппар. Резе № 2, въ куб. сант.	Среднее уд. вѣсъ спирта въ 30% крѣпости.	Удельн. хлороформ. слой на 0,1% амилл. спирта въ куб. сант.	
				По монокр.	Штутг. вѣсѣмъ. По ч. Резе.
0 $\frac{1}{10}$	21,5; 21,4; 21 5	21,4; 21,5; 21,5; 21,5	21,47	0	0
0,1	21,5; 21,6	21,6	21,6	0,13	0,2
0,2	21,7	21,7	21,7	0,23	0,35
0,3	21 8; 21,55	21 8; 21,9	21,86	0,34	0,50
0,4	22,0	22,0; 22,0	22,0	0,53	0,65
0,5	22 1; 22,2	22,2	22,17	0,70	0,80
0,6	22,3	22,4; 22,3	22,33	0,86	0,95
0,7	22,5	22,5	22,5	1,03	1,10
0,8	22,7	22,7	22,7	1,23	1,25
0,9	22,8	22,8	22,8	1,33	1,40
1	22,9; 22,9	22,95	22,91	1,44	1,55

Второй рядъ опытовъ.

Для этихъ опытовъ были приготовлены порціи:

1) Взято дистиллированного при 78° Ц. виннаго спирта (уд. в. 0,812) 200 куб. сант., дистиллированной воды—445 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси по вѣсамъ Вестфала, при 15° Ц.=0,9656. Пикнометръ: 29,003—9,100 = 19,903 : 20,613 = 0,9656.

2) Взято дистиллированного при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,812) 215 к. сант., дистиллированной— воды 465 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси по вѣсамъ Вестфала при 15° Ц.=0,9656.

3) Взято дистиллированного при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,810) 150 куб. сант., дистиллированной воды—355 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси по вѣсамъ Вестфала при 15° Ц.=0,9656. Пикнометръ: 29,002—9,100 = 19,902 : 20,613 = 0,9656.

ТАБЛИЦА V.

Увеличение хлороформного слоя и соответствующие ему содержание амидового спирта при применении алкоголя 30% крепости и прибавлении сѣрной кислоты уд. вѣса 1,286 вь аппаратѣ Резе съ дѣлениями на $\frac{1}{10}$ куб. с. (Модификация Штутцера и Рейтмера).

Содержание амидового спирта в %	Показ. аппарата Резе съ дѣлениями на $\frac{1}{10}$ куб. сант.	Увелич. слоевъ из хлороформ. сант.	Увелич. слоевъ по проф. Рейтмеру въ куб. сант.	Разн. въ расч. хлороформ. Штутцера, Рейтмера и автора.	Примѣчанія.
0%	21,5; 21,5; 21,5	0	0	0	
0,1	21,7; 21,7	0,2	0,2	0	
0,2	21,85; 21,9; 21,85	0,343	0,35	0,007	въ предѣлахъ
0,3	22,0	0,5	0,5	0	ошибки;
0,4	22,2; 22,2	0,7	0,65	0,05	соответств.
0,5	22,3	0,8	0,8	0	0,025% амидов.
0,6	22,45; 22,45	0,95	0,95	0	спирта.
0,7	22,60	1,10	1,10	0	
0,8	22,75; 22,75	1,25	1,25	0	
0,9	22,9; 22,9	1,4	1,4	0	
1	23,0; 23,0	1,5	1,55	0,05	тоже.

Изъ сопоставленія этихъ двухъ таблицъ оказывается: 1) въ аппаратахъ съ дѣлениями на $\frac{1}{10}$ куб. сант., при базисѣ 21,47, расширение хлороформного слоя, которое даетъ 30% алкоголь съ примѣсью 1% амидового спирта, равно 2,91 куб. сант.; то же расширение хлороформа въ аппаратѣ съ дѣлениями трубки на $\frac{1}{10}$ куб. сант., при базисѣ 21,5, = 3 куб. сант. 2) Расширение хлороформного слоя въ аппаратѣ съ дѣлениями трубки на $\frac{1}{10}$ куб. сант. съ увеличеніемъ амидового спирта въ 30% алкоголь на 0,1% не идетъ съ такою равномерностью, какъ въ аппаратѣ съ дѣлениями трубки на $\frac{1}{10}$ куб. сант. 3) Въ то время какъ показанія аппарата съ трубкой, раздѣленной на $\frac{1}{10}$ куб. сант., почти повсюду полностью совпадаютъ со скалою, данною Штутцеромъ и Рейтмеромъ для расширенія хлороформного слоя, соответствующаго тому или другому содержанию амидового спирта въ 30% алкоголь, — показанія аппарата съ дѣлениями трубки на $\frac{1}{10}$ куб. сант. уклоняются отъ этой скалы, въ предѣлахъ около 0,1 куб. сант.

Несообразныя со скалою Штутцера и Рейтмера показанія аппарата Резе, въ модификаціи этого автора, должны быть объяснены

тою неясностью при отсчитываніи высоты хлороформнаго слоя, какую создаетъ дѣленіе трубки на $\frac{1}{10}$ куб. сант., въ которой отсчитываніе десятыхъ долей куб. сант. болѣе или менѣе затруднительно, а отчитываніе сотыхъ долей того же сантиметра почти невозможно. Самъ Резе допускаетъ уклоненія отъ среднихъ цифръ въ показаніяхъ своего аппарата на 0,05 куб. сант. По многимъ изслѣдованіямъ эти уклоненія могутъ колебаться въ большихъ предѣлахъ — именно около 0,1 куб. сант. Въдѣствие такихъ свойствъ аппарата Резе въ модификаціи самаго автора, при количественныхъ опредѣленіяхъ свишуннаго масла въ водахъ 30% крепости, этотъ оказывается довольно грубымъ, сравнительно съ модификаціею его, данною Штутцеромъ и Рейтмеромъ.

При моихъ опытахъ съ аппаратомъ Штутцера и Рейтмера получалось разногласіе со скалою этихъ авторовъ въ трехъ случаяхъ, на величину отъ 0,007 до 0,05 куб. сант. Такое разногласіе должно быть объяснено отчасти погрѣшностями, лежащими, быть можетъ, въ условіяхъ самыхъ опытовъ, отчасти и, вѣроятно же всего, не строгою точностью калибровки аппарата.

Эти мои изслѣдованія метода Резе были уже окончены, когда появилась статья профессора Зелля, рекомендующаго производить опредѣленія свишуннаго масла въ водахъ 30% крепости аппаратомъ Герцфельда. Въдѣствие этого слѣдующіе опыты были произведены мною аппаратомъ Герцфельда и по указаніямъ Зелля. Тѣми же указаніями я руководился и при опытахъ съ аппаратомъ въ моей модификаціи. Полученные результаты изложены въ нижеслѣдующей таблицѣ.

Третій рядъ опытовъ.

Для опытовъ этихъ были приготовлены порціи: 1) взято дистиллированнаго при 78° Ц. винаго спирта (уд. вѣса 0,812) 430 куб. с., дистиллированной воды—929 куб. с. Уд. вѣсъ смѣси по вѣсамъ Вестфала при 15° Ц. = 0,9656. Пикнометръ: 29,005 — 9,100 = 19,905 : 20,613 = 0,9656; 2) взято дистиллированнаго при 78° Ц. винаго спирта (уд. вѣса 0,812) 210 куб. сант., дистиллированной воды — 475 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси по вѣсамъ Вестфала при 15° Ц. = 0,9656.

ТАБЛИЦА VI

Увеличение объема хлороформного слоя и соответствующее тому содержание амилowego спирта при применении алкоголя 30% крепости и прибавлении 1 куб. сант. сѣрной кислоты уд. вѣса 1,2857 въ аппаратахъ Герцфельда и моекъ.

Содержание амилowego спирта в вѣсовомъ процентѣ	Удельный весъ спирта съ сѣрой кислотой по вычисленію по формуламъ	Эмпирически найденныя количества аппарата Герцфельда.	Показанія аппарата съ дѣлениями на $\frac{1}{10}$ куб. сант.	Разность между найденными и указанными количествами	Примѣчанія.
0%	21,64	21,65; 21,65; 21,65	21,64; 21,65; 21,65	0,01	соотв. 0,006831
0,1	21,80	21,8	21,8	0	0
0,2	21,95	21,95	21,95	0	0
0,3	22,10	22,1; 22,1	22,1	0	0
0,4	22,25	22,25	—	—	—
0,5	22,40	22,42	—	0,02	соотв. 0,0133
0,6	22,55	22,52	22,56	0,02—0,01	амил. спирта
0,7	22,70	22,7	—	0	0
0,8	22,85	22,87	—	0,02	0,0133 амил. спирта.
0,9	23,00	23,0	23,0	0	0
1	23,15	23,15	—	0	0

Изъ таблицъ оказывается, что найденныя мною цифры вполне совпадаютъ съ цифрами, полученными вычисленіемъ по указаніямъ Зелля. Тѣ небольшие отклоненія отъ слѣдовъ могутъ считаться въ предѣлахъ погрѣшностей самыхъ опытовъ, тѣмъ болѣе, что опыты съ каждой порціей 30% алкоголя, содержащей въ себѣ то или другое количество амилowego спирта, въ большинствѣ случаевъ, пришлось произвести только по одному разу.

Въ аппаратахъ Герцфельда и моекъ высота хлороформного слоя, соответствовавшая чистому 30% алкоголю, равнялась 21,65 куб. сант. Въ аппаратахъ Резе съ дѣлениями трубокъ на $\frac{1}{10}$ и $\frac{1}{100}$ куб. сант. та же высота равнялась 21,5 куб. сант. Въ томъ же другомъ рядѣ опытовъ употребившей хлороформъ приобретеннаго у одного и того же дробиста (Штоля и Шмидта) и, послѣ дестилляціи съ дефлегматоровъ, имѣвъ уд. вѣсъ по вѣсамъ Вестфала при 15° Ц. = 1,49. Чтобы выяснить себѣ это обстоятельство, я произвелъ два параллельные ряда опытовъ со всѣми, имѣвшимися въ моекъ распоряженіи аппаратами, при употребленіи хлороформа, приобретеннаго: для пер-

ваго ряда опытовъ у Штоля и Шмидта, для втораго ряда опытовъ— въ Русскомъ Обществѣ торговли антекарскими товарами, при чемъ получилъ слѣдующіе результаты.

Первый рядъ опытовъ.

Взвѣто дестиллированного при 78° Ц. винаго спирта (уд. вѣса 0,812) 430 куб. с., дестиллированной воды — 929 куб. сантим. Удельный вѣсъ этой смеси по Вестфалу при 15° Ц. = 0,9656. Пикнометръ: 29,005 — 9,100 = 19,905 : 20,613 = 0,96565. Хлороформъ, отъ Штоля и Шмидта съ уд. вѣсомъ послѣ дестилляціи — 1,49.

Высота хлороформного слоя въ куб. сант., соответствовавшая чистому 30% алкоголю.			
Аппаратъ Резе съ дѣ- лениями на $\frac{1}{10}$ к. с.	Аппаратъ Резе съ дѣ- лениями на $\frac{1}{100}$ к. с.	Аппаратъ Герцфельда съ дѣле- ніями на $\frac{1}{20}$ к. с.	Аппаратъ съ дѣл- ніями на $\frac{1}{100}$ к. с.
21,5	21,5	21,65	21,64

Второй рядъ опытовъ.

Спиртовая смѣсь той же концентрации, что и въ предыдущихъ опытахъ. Хлороформъ, въ количествѣ 2-хъ фунтовъ, былъ приобрете-тенъ въ Русскомъ Обществѣ торговли антекарскими товарами, имѣвъ уд. вѣсъ до перегонки 1,487. При дестилляціи отброшено 40 куб. сант. мутно-молочной жидкости, перегнавшейся въ предѣлахъ 55°—61° Ц. Уд. вѣсъ этого хлороформа, послѣ дестилляціи, на вѣсахъ Вестфала при 15° Ц. = 1,49.

Высота хлоро- формнаго слоя въ к. с.	Аппаратъ Резе съ дѣлениями на $\frac{1}{10}$ к. с.	Аппаратъ Резе съ дѣлениями на $\frac{1}{100}$ к. с.	Аппаратъ Герц- фельда съ дѣле- ніями на $\frac{1}{20}$ к. с.	Аппаратъ съ дѣлениями на $\frac{1}{100}$ к. с.
Соответствовав- шая чистому 30% алкоголю.	21,7	21,7	21,8	21,8
Съ 0,1% амил- owego спирта.	—	—	21,95	21,96

Въ обоихъ рядахъ опытовъ во вѣсѣ аппараты передъ встряхиваніемъ вливался 1 куб. сант. сѣрной кислоты уд. вѣса 1,286. Отсчи-

тивание производилось после 15 минутного стояния встряхнутых аппаратов в водной ванне при 15° Ц.

Таким образом, на основании вышеприведенных опытов, нужно заключить, что на неодинаковую высоту хлороформного слоя при применении чистого 30% алкоголя влияют не только качества хлороформа, но и самая конструкция аппарата, т. е. размеры диаметра трубок, ибо чем меньше деления трубок в аппаратах, данных для метода Резе, тем трубки эти уже. Быть может в числе причин неточности показаний аппарата Резе ее делениями на 1/5 куб. сант. лежат и сравнительно большие размеры диаметра трубки этого аппарата, на которой нанесены деления. Во всяком случае, указание профессора Зелля: при количественных определениях свишного масла в водках 30% крепости, по методу Резе—определять предварительно базис для чистой 30% алкогольной смеси, на основании вышеприведенных опытов, находить еще большую необходимость.

Сверх этих опытов, мною произведены были опыты при применении того же 30% алкоголя с целью определить степень расширения хлороформного слоя производимую: альдегидом, фурфуролом и спиртами пропильным и бутильным (изо), как веществами после амиллового спирта иначе загрязняющими винный спирт. Полученные мною при этих опытах результаты видны из следующей таблицы.

Альдегид (аппарат Штутцера и Рейтмера).

Содержание альдегида в 30% алкоголе.	Показания аппарата при 15° Ц. в куб. сан.	Увеличение хлороформного слоя в куб. сан.	Содержание альдегида в 30% алкоголе.	Показания аппарата при 15° Ц. в куб. сан.	Увеличение хлороформного слоя в куб. сан.
0,1%	21,55	0,05	0,9%	21,8	0,30
0,2	21,6	0,10	1	22,0	0,50
0,3	21,6	0,10	2	22,2	0,70
0,5	21,7	0,20	3	22,6	1,1
0,7	21,8	0,30			

Если амилловый спирт при содержании в 30% алкоголь в количестве 1%₀ дать в аппарат Штутцера и Рейтмера высоту хлороформного столба = 23 куб. сант., а альдегид при 3%₀ в

той же алкоголь и аппарат расширил хлороформ только до 22,6 куб. сант., то при одной и той же концентрации расширение хлороформа при амилловом спирте более в 3 раза расширения, получаемого при альдегиде.

Фурфурол (аппарат Герцфельда)

Содержание фурфурола в 30% алкоголе.	Показания аппарата при 15° Ц. в куб. сан.	Увеличение хлороформного слоя в куб. сант.
0,1%	21,70	0,05
0,5	21,90	0,2

Расширение хлороформа от фурфурола, следовательно, стоит ближе к расширению от альдегида.

Аппарат Герцфельда.

Бутильный (изо) спирт.			Пропильный спирт.		
Содержание в 30% алкоголе.	Показания аппарата при 15° Ц. в куб. сант.	Увеличение хлороформного слоя в куб. сант.	Содержание в 30% алкоголе.	Показания аппарата при 15° Ц. в куб. сант.	Увеличение хлороформного слоя в к. с.
0,1%	21,70	0,05	0,1%	21,67	0,02

Методы Труабе.

а) Капилляриметер.

Принцип этого метода количественного определения свишного масла в водке основан на том факте, что в гомологическом ряду органических соединений, высшие гомологи в капиллярных трубках поднимаются на меньшую высоту, нежели низшие члены того же ряда, так что высота столба в капиллярной трубке мало по малу падает с увеличением молекулярного веса гомолога. Таким образом, на основании этого факта, высота этилового спирта в капиллярной трубке будет больше, нежели высота составляющих свишное масло алколеней: пропильного, бутильного, амиллового. Так как разница в этой высоте капиллярного столба представляется

значительной, то уже небольшая прилижь къ этиловому спирту сивуш-
наго масла понижаетъ высоту капиллярнаго столба настолько замѣтнымъ
образомъ, что отсчитываніе этой высоты представляется возможнымъ.

Такъ какъ изъ трехъ жидкостей: воды, этиловаго и амиловаго
спиртовъ вода всегда даетъ высшій столбъ, амилловый — низшій, а
этиловый — средній между двумя первыми, то на основаніи этого
факта, пониженіе капиллярнаго столба вслѣдствіе прилижи амилловаго
спирта къ этиловому будетъ тѣмъ замѣтнѣе, чѣмъ разжиженіе эти-
ловый алкоголь. Основываясь на этихъ данныхъ, Траубе построилъ
аппаратъ «капилляриметръ», названный для количественнаго опре-
дѣленія сивушнаго масла въ водкѣ.

Аппаратъ состоитъ изъ тонкой капиллярной трубки неизвѣстнаго
радіуса, съ длиною въ 197 миллиметровъ; трубка прикрѣплена къ
скалѣ изъ молочнаго стекла. Скала представляетъ собою четырех-
угольникъ, длинная стороны котораго имѣютъ протяженіе въ 151 мм.,
а короткія — въ 35 мм.; на нижнемъ концѣ скалы находится полу-
длинная вырѣзка, вслѣдствіе которой длинная стороны ея представ-
ляются заостренными, причемъ вершина этихъ остроконечій показы-
ваетъ 0 дѣленій скалы. Начиная отъ 0 сверху, скала раздѣлена на
100 мм. съ подраздѣленіями на $\frac{1}{3}$ мм. На верхней части скалы
выжжена табличка, которая обозначаетъ, вычисленныя Траубе спе-
ціально для каждаго аппарата, прилижи сивушнаго масла въ процен-
тахъ отъ 0,1% до 1%. Кроме того на скалѣ же показаны
X: аппарата и температура, при которой должно производить изслѣдо-
ваніе. Слѣдующій рисунокъ № 9 даетъ отчетливое представленіе объ
этомъ аппаратѣ.

При опредѣленіи сивушнаго масла скала закрѣпляется въ шта-
тивъ, дающій возможность при помощи винта поднимать и опускать
скалу на самыя незначительныя разстоянія. Относительно процедуры
опредѣленія Траубе даетъ слѣдующій предисловіе: «изслѣдуемый ¹⁾
винный спиртъ, или водка, или при большихъ содержаніяхъ экстра-
ктивныхъ и сахаристыхъ веществъ, дистиллятъ этихъ жидкостей раз-
бавляютъ водою такъ, чтобы уд. вѣсъ ихъ соответствовать 20%.

¹⁾ Ueber den Gebrauch des Traubeschen Capillarimeters zur Bestimmung
des Fuselöls — вставленіи приложенномъ къ аппарату.

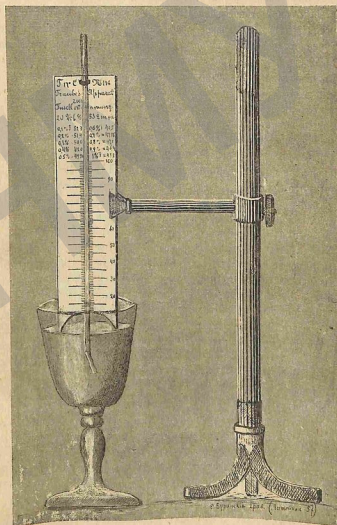


Рис. 9. Капилляриметръ Траубе.
(Увелич. $\frac{1}{2}$ нѣт. величин).

содержанию винного спирта, т. е. уд. вѣсъ долженъ равняться 0,97626. Растворъ спирта такой концентрации наливають въ небольшой стаканчикъ, затѣмъ въ жидкость опускается закрѣпленная и перпендикулярно установленная въ штативѣ скала до тѣхъ поръ, чтобы заостренныя части коснулись поверхности жидкости; это при нѣкоторомъ нахлѣбѣ и удержаніи достигается легко и производится точно. Послѣ этого жидкость посредствомъ рта два, три раза медленно поднимается въ трубку и затѣмъ, по истеченіи 10—60 секундъ, отсчитываютъ высоту нижняго края мениска. Сличкомъ продолжительнаго ожиданія при отсчитываніи нужно избѣгать, точно также нужно остерегаться, чтобы при всасываніи въ трубку не попало сало. Эмпирически вычисленная и обозначенная на каждомъ аппаратѣ температура представляетъ температуру, высѣдуемого на сиушное масло, разведеннаго (20%) спирта. Для точности показаній аппарата нужно обращать большое вниманіе на то, чтобы стѣнки капиллярной трубки были сухи и безукоризненно чисты. Для этой цѣли трубка передъ употребленіемъ и послѣ употребленія промывается несодержащей пыли водой и алкоголемъ и, время отъ времени, азотной кислотой, а затѣмъ высушивается посредствомъ продуванія очищеннаго и высушеннаго надъ сѣрной кислотой слабого тока воздуха.

При поправкахъ на температуру, Траубе предлагаетъ для каждаго градуса Цельсія *ошче* температуры, обозначенной на скалѣ, изъ высоты столба *вычитать* 0,19 мм. и ту-же величину *прибавлять*, когда температура воздуха, въ которомъ производится изслѣдованіе, *ниже* температуры, обозначенной на аппаратѣ.

Обращеніе съ аппаратомъ Траубе, согласно данному имъ предписанію, представляется дѣломъ крайне несложнымъ и простымъ, но въ этомъ предписаніи есть такого рода неясность, которая, если буквально слѣдовать предписанію Траубе, какъ увѣряетъ профессоръ Зелль ¹⁾, должна повести къ крайне грубымъ ошибкамъ. Неясность эта относится къ обозначенію величинъ, вычитаемыхъ изъ высоты столба, или, наоборотъ, прибавляемыхъ къ послѣдней въ тѣхъ случаяхъ, когда температура воздуха помѣщенія, въ которомъ производится изслѣдованіе, не совпадаетъ съ температурою, на аппаратѣ обо-

значенною. По произведеннымъ въ Gesundheitsamte²⁾ опытамъ было установлено, что высота столба въ капиллярной трубкѣ остается долгое время безъ колебаній, если комнатная температура не измѣняется; температура же изслѣдуемой жидкости не имѣетъ особаго значенія. Далѣе, по тѣмъ же опытамъ Зелль, оказалось, что съ *повышеніемъ* комнатной температуры высота столба *не повышается, а понижается*; при *пониженіи* же температуры комнатнаго воздуха высота капиллярнаго столба *повышается, а не понижается*. Такимъ образомъ изъ этихъ опытовъ очевидно слѣдуетъ, что для полученія нормальной высоты столба въ капиллярметрѣ нужно производить какъ разъ обратное дѣйствіе, чѣмъ то, которое предписываетъ Траубе, т. е. при температурѣ выше, чѣмъ указанная на скалѣ, надо *прибавлять* къ высотѣ столба известныя величинны, а никакъ *не вычитать*; при температурѣ же ниже, чѣмъ на скалѣ, надо *вычитать* тѣ же величинны, а *не прибавлять*. Эти всѣми величинны, которыя нужно вычитать или прибавлять къ высотѣ столба, полученнаго при температурахъ воздуха, не совпадающихъ съ указанною на скалѣ, легко можно добыть путемъ практическаго опыта. Зелль опредѣлялъ эти величинны слѣдующимъ образомъ ¹⁾: если высота столба 20% алкоголя, при нормальной температурѣ аппарата (17° Ц.) полученная, равна 54,6 ммилл. и, если затѣмъ при 25° Ц. тотъ же алкоголь дать высоту столба = 53 мм., т. е. на 1,6 мм. ниже столба, полученнаго при нормальной температурѣ, то очевидно разница въ повышеніи комнатной температуры на 8° Ц. соответствуетъ понижению столба на 1,6 мм. Раздѣляя это число на 8, получимъ для каждаго градуса величину пониженія столба равную 0,2 мм., которую нужно прибавлять на каждый градусъ комнатной температуры въ тѣхъ случаяхъ, когда она превышаетъ температуру, обозначенную на аппаратѣ.

Для подтвержденія точности этой величины, Зелль ²⁾ приводитъ слѣдующіе результаты наблюденій, произведенныхъ имъ съ капиллярметромъ при различныхъ температурахъ, а именно: въ капиллярметрѣ, въ которомъ 20% алкоголь давалъ высоту столба = 54,6 мм.,

¹⁾ Cit. ibid.

²⁾ Cit. ibid.

тот же алкоголь при следующих температурах дает такие высоты столба:

при 22° Ц	высота столба = 53,6 мм.,	отсюда	53,6 + 5,0 z = 53,6 + 10 = 54,6
» 20° » » »	= 54 » » »	»	54 + 3,0 z = 54 + 0,6 = 54,6
» 19° » » »	= 54,2 » » »	»	54,2 + 2,0 z = 54,2 + 0,4 = 54,6
» 18,5° » » »	= 54,3 » » »	»	54,3 + 1,5, 0 z = 54,3 + 0,3 = 54,6
» 15° » » »	= 55 » » »	»	55 - 2,0 z = 55 - 0,4 = 54,6
» 12,5° » » »	= 55,5 » » »	»	55,5 - 4,5, 0 z = 55,5 - 0,9 = 54,6
» 10° » » »	= 56 » » »	»	56 - 7,0 z = 56 - 1,4 = 54,6

Проверку предложенной Трубе скалы содержания сивушного масла, по высоте столба в капиллярной трубке, Зельс *) производил таким образом: прежде всего установлен был базис, соответствующий высоте столба в капиллярной трубке, получаемого от 20% спирта, совершенно свободного от каких бы то ни было посторонних примесей; посыл этого кь литру раствора этого чистого 20% алкоголя был прибавлен 1 куб. сант. чистого амиллового спирта; полученная смесь показывала уд. вѣсь = 0,9762, соответствующий 20,06% спирта. Чтобы теперь из этого раствора получить смесь, ровно соответствующую 20% раствору, опаздалось нужным кь 1,000 куб. сант. прибавить 3 куб. сант. воды. Таким образом вь 1003 куб. сант. полученной жидкости заключался 1 куб. сант. амиллового спирта, или вь 100 куб. сант. 0,997 куб. сант. амиллового спирта. Такой растворь даяь вь капиллярный высоту столба при 18,5° Ц = 53,3 мм. или при 17° Ц = 53,6 мм. Последнее число получается по пропорции: 1 : 0,2 = 1,5 : x. x = 0,3.

Такъ какъ чистый 20% алкоголь даяь высоту столба при 17° Ц. = 54,6 ммал., то, очевидно, что содержание амиллового спирта, вь количестве 0,997%, понижаетъ высоту столба на 1 мм. Чтобы вычислить понижение столба, точно соответствующее содержанию амиллового спирта = 0,1%, нужно составить такого рода пропорцию: 0,997% : 1,0 = 0,1% : x; x = 1,003, т. е. содержание амиллового спирта = 9,1% понижаетъ высоту столба на 1,003 мм.

Экспериментирова затѣя съ 20% алкоголемъ, заключающимъ вь

*) См. Ibid.

себя: 0,2%, 0,3%, 0,4%, 0,5% амиллового спирта, Зельс *) получил понижение столба на следующие высоты:

0,1%	амилл.	алкоголя	понижаетъ	выс.	столба	на	1,003	мм.
0,2	>	>	>	>	>	>	>	2,001 >
0,3	>	>	>	>	>	>	>	3,002 >
0,4	>	>	>	>	>	>	>	3,9899 >
0,5	>	>	>	>	>	>	>	4,9807 >

т. е. последовательная прибавки 0,1% амиллового спирта даютъ следующие рядъ понижений высоты столба:

- 1) 1,003 миллиметра.
- 2) $\frac{2,001}{2} = 1,0005$ мм.
- 3) $\frac{3,002}{3} = 1,0007$ мм.
- 4) $\frac{3,9899}{4} = 0,9975$ мм.
- 5) $\frac{4,9807}{5} = 0,9961$ мм.

Разница между максимум и минимум этихъ чиселъ 1,003—0,9961 = 0,0069 т. е. не превышаетъ 0,007 и, сама по себѣ, представляется величиной на столько ничтожной, что ее вѣтъ никакой возможности отсчитать на аппаратѣ, вслѣдствие чего при практическихъ исследованияхъ величина эта можетъ быть вполнѣ игнорирована. Вь виду этого соображения, Зельс для аппарата, съ которымъ онъ работалъ, принимаетъ, что содержание амиллового спирта = 0,1% понижаетъ высоту столба на 1 миллиметр. Основываясь на такихъ данныхъ, Зельс для аппарата № 118 вычислилъ следующие таблицку, вь которой показаны высоты столба, соответствующия тому или другому содержанию сивушного масла въ исследуемомъ 20% алкоголь.

Содержание амилл. алкоголя вь %.	Высота капиллярнаго столба вь аппаратѣ № 118.
0,0%	54,6
0,1	53,6
0,2	52,6
0,3	51,6
0,4	50,6
0,5	49,6

*) См. Ibid.

къ полученнымъ съ помощью капилляриметра результатамъ приходится относиться съ некоторымъ сомнѣніемъ и прибѣгать къ контрольнымъ изслѣдованіямъ. Въ виду указанныхъ соображеній Майргоферъ рѣшительно высказался за методъ Резе и противъ капилляриметрическаго метода Траубе, съ чѣмъ, повидному, согласились и присутствовавшіе на собраніи члены, изъ которыхъ нѣкоторые, какъ напр. Гильеръ, Зельль могутъ считаться вводитъ компетентными въ данномъ вопросѣ.

Приводя нѣкіе названныхъ авторовъ, я долженъ однакоже оговориться, что Штутнеръ и Рейтмеръ ¹⁾, проверяя этотъ аппаратъ, получили, какъ это будетъ приведено дальше, числа, близко стоящіе къ тѣмъ числамъ, которыя были получены этими же авторами при помощи метода Резе. Наиболее существенное возраженіе, которое ставить капилляриметрической методъ Зельль заключается въ томъ, что при ней для получения отсчитываемыхъ величинъ приходится работать съ жидкостями, разводимыми до 20% содержания этилового спирта, причемъ, по необходимости, приходится разводить и содержащееся въ водѣ сивушное масло, что, въ свою очередь, необходимо, должно вліять на точность получаемыхъ результатовъ. Если же взять 30% смѣсь для того, чтобы не разводить изслѣдуемой воды, то также трудно будетъ отсчитываніе и въ этомъ случаѣ, ибо болѣе или менѣе значительное содержаніе сивушнаго масла будетъ маскироваться тѣмъ, что болѣе концентрированный спиртъ уже самъ по себѣ даетъ и болѣе низкія высоты капиллярнаго столба, такъ какъ изъ трехъ жидкостей, какъ сказано объ этой водѣ, воды, этилового и амилового спиртовъ—высшій столбъ получается отъ воды и, следовательно, чѣмъ меньше содержаніе этой послѣдней, тѣмъ высота столба будетъ ниже.

Аппаратъ, съ которымъ я производилъ свои опыты для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкѣ по капилляриметрическому методу, имѣлъ слѣдующую скаду.

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie. 1887.

Температура 18° Ц.—Аппаратъ № 101.

Амиловый спиртъ	20% чистаго винаго спирта смѣсь двѣтъ выс. стол.	Миллиметр.	Разность въ высот. столб. соотв. 0,1%, амилов. спирта.
съ 0,1% ам. сп.	»	51,2	0
» 0,2 »	»	50,3	0,9
» 0,3 »	»	49,5	0,8
» 0,4 »	»	48,75	0,75
» 0,5 »	»	48,0	0,75
» 0,6 »	»	47,35	0,65
» 0,7 »	»	46,65	0,70
» 0,8 »	»	46,0	0,65
» 0,9 »	»	45,3	0,7
» 1 »	»	44,7	0,6
		44,4	0,3

При опытахъ съ этимъ аппаратомъ № 101 у меня получились слѣдующіе результаты.

Первый рядъ опытовъ.

Для опытовъ этихъ была приготовлена порція изъ 360 куб. сант. 96% чистаго винаго спирта и 1470 куб. сант. дистиллированной воды. Уд. вѣсъ этой смѣси по вѣсамъ Вестфали при 15° Ц. = 0,9762. Взявъ въ кобу 100 куб. сант. такимъ образомъ приготовленный смѣсь, шипеткой, раздѣленной на 1/10, куб. сант., я вводилъ сюда опредѣленные количества амилового спирта и на вѣсахъ Вестфали снова опредѣлялъ уд. вѣсъ этой новой порціи, дабы доведеніемъ воды довести его до 0,9762.

Температура 18° Цельсія.			Полученная высота столба при опытахъ.	Нормальн. скада.
20% алкогольная смѣсь	съ 0%	Амилов. спиртъ.		
»	»	»	51,4 51,2 51,2 51,2 51,2 50,6	51,2
»	»	» 0,1	50,3 50,3 50,3 50,3	50,3
»	»	» 0,2	49,5 49,5 49,5 49,5	49,5
»	»	» 0,3	48,7 48,7 48,7 48,5	48,75
»	»	» 0,4	48,0 48,0 48,0 48,0	48,0
»	»	» 0,5	47,5 47,3 47,3 47,3	47,35
»	»	» 0,6	47,0 46,5 46,5 46,5	46,65
»	»	» 0,7	46,2 46,0 45,5 45,5	46,0
»	»	» 0,8	45,5 45,0 45,0 45,0	45,3
»	»	» 0,9	44,6 44,5 44,5 44,3	44,7
»	»	» 1	44,4 44,2 44,0 44,0	44,4

Производи опыты, я поднимать жидкость нѣсколько разъ и записывалъ цифры въ томъ порядкѣ, въ какомъ онѣ получались послѣ каждого поднятія—по истеченіи одной минуты. Отсчитываніе высоты столба производилось мною при посредствѣ дуны, ибо вълѣдствіе весьма малыхъ разстояній между полумиллиметрами и тонкости линий, обозначающихъ дѣленія, отсчитывать эти дѣленія простымъ глазомъ, по меньшей мѣрѣ, крайне затруднительно. Наблюдая за самымъ надежнымъ столба въ опытахъ съ поришки, содержавшими амидовый спиртъ отъ 0,1% до 0,5%, или даже 0,6%, можно было видѣть какъ быстрое паденіе столба моментально и почти безъ колебаній прекращалось противъ той цифры, которую на скалѣ выражалось количество амидового спирта, соответствующее содержанию его въ испытуемой порціи. Далеко нельзя сказать того же самого про опыты съ содержаніемъ амидового спирта отъ 0,7% до 1% включительно. Здѣсь наблюдались весьма замѣтные колебанія съ наклономъ капилярнаго столба опускаться ниже цифры, обозначенныхъ на табличкѣ скалы. Повторенные опыты съ тѣми же жидкостями, при температурѣ воздуха въ предѣлахъ 17°—18° Ц., давали въ общемъ тѣ же цифры, которыя приведены выше для температуры воздуха въ 18° Ц.

Такимъ образомъ, въ первомъ рядѣ моихъ опытовъ съ капиляриметромъ № 101 при температурѣ воздуха 18° Ц., получились цифры вѣднѣ совпадающія съ нормальнымъ скалоу при опытахъ съ содержаніемъ амидового спирта въ 20% алкоголя отъ 0,1% до 0,5%; при содержаніи же амидового спирта, въ количествахъ отъ 0,7% до 1% включительно, получившіяся цифры или приблизительно совпадали съ нормальнымъ скалоу, или обозначали высоту капилярнаго столба замѣтно ниже цифръ этой скалы.

Второй рядъ опытовъ.

Взато отдѣстиллированного при 78° Ц. спирта (удѣльнаго вѣса 0,8098) 260 куб. сант., дистиллированной воды—1025 куб. сант. Всей смѣси получилось 1255 куб. сант., удѣльный вѣсъ ея, по вѣсамъ Вестфала, при 15° Ц. = 0,9762. Пикнометръ: 29,219 — 9,100 = 20,119 : 20,613 = 0,9760.

Опыты эти были произведены при температурѣ воздуха 23°—24° Ц., т. е. превышающей температуру моего аппарата на 5°—6° Ц. Рядъ цифръ, полученныхъ мною при этихъ условіяхъ, далъ мнѣ результаты весьма неопредѣленные даже и послѣ поправки на температуру. Получаемыя показанія капиляриметра сильно затемнились при поправкѣ на температуру указанными Траубе—вычитать 0,19 мм. на каждый градусъ Цельсія, когда температура воздуха выше температуры обозначенной на скалѣ. Эти мои опыты произведены были, когда мнѣ не была еще известна доказанная Зелемъ ошибка Траубе относительно поправки на температуру въ капиляриметрѣ въ тѣхъ случаяхъ, когда температура воздуха бываетъ выше, или ниже температуры, обозначенной на аппаратѣ, но я уже и въ то время имѣлъ основанія подозрѣвать эту ошибку. Производи свои опыты одновременно и съ другимъ аппаратомъ Траубе—сталагмометромъ, о которомъ рѣчь будетъ ниже, я имѣлъ возможность убѣдиться, что упомянутый аппаратъ даетъ тѣмъ большее число капель, чѣмъ выше температура воздуха, на что указываютъ и самъ Траубе. Высокая температура дѣйствуетъ на сталагмометръ, дузая и, въ одномъ направленіи съ амидовымъ спиртомъ, т. е. увеличиваетъ число капель. Амидовый спиртъ, какъ извѣстно, понижаетъ капилярный столбъ въ волосяныхъ трубкахъ, а слѣдовательно, также, по моему заключенію, должна дѣйствовать на капиляриметръ и высокая температура воздуха, т. е. понижаетъ капилярный столбъ, такъ какъ оба аппарата устроены на одномъ и томъ же принципѣ. Профессоръ Зелъ, какъ указано выше, доказалъ опытами, что при высокихъ температурахъ капилярный столбъ 20% смѣси понижается, а при низкихъ—повышается.

Чтобы убѣдиться въ этомъ фактически, въ началѣ текущаго года, когда мои изслѣдованія по вопросу о способахъ опредѣленія спунунаго масла въ водѣ, на основаніи физическихъ свойствъ спиртовъ, входящихъ въ составъ этого масла, были уже окончены—я произвелъ новый рядъ опытовъ съ капиляриметромъ, давший мнѣ слѣдующіе результаты:

Взато химически чистаго винаго спирта 96% крѣости 125 кубическихкихъ сантиметровъ, дистиллированной воды 430 кубическихкихъ сантиметровъ. Удѣльный вѣсъ смѣси, по Вестфалу, при 15°, равнялся 0,9762.

На основании этих выводов и тщательных исследований Зелля, указавшего на неярность цифр на табличке аппарата, данной Траубе—при практическом применении капиллярметра нужно руководиться указаниями профессора Зелля, а именно: игнорируя таблицу аппарата, выражающую понижения капиллярного столба, соответствующия тому или другому содержанию свиного масла, нужно определить предварительно базис для чистых 20% и 30% алкоголя и той температуры воздуха, которая обозначена на аппарате. Понижение капиллярного столба испытуемой смеси, в 20% ее концентрации, на каждый миллиметр ниже этого базиса будет соответствовать 0,1% свиного масла; то же понижение в 30% алкоголя соответствует количеству свиного масла = 0,2%. Указывая такого рода прием для составлений таблицы для капиллярметра, я основываюсь на данных Зелля, не утверждая, что полученная для каждого капиллярметра числа будут тождественны с числами вышеприведенной таблицы, вычисленной Зеллем для аппарата № 118.

Точность концентрации испытуемой спиртовой смеси, доводимой до 20% крепости, строгая чистота и сухость стенок волосяной трубки (что не легко соблюдать), колебания температуры в той среде, где производится исследование, равномерное и точное во каждом случае опускание скалы для сопряжения ее заостренных концов с поверхностью испытуемой жидкости—суть те непремьнные условия, на которые должно быть обращено тщательное внимание исследователя, ибо каждое из них, взятое в отдельности, влияет на высоту капиллярного столба весьма резко. Такая чувствительность аппарата к многим внешним условиям действительно колеблет уверенность в точности результатов, получаемых в каждом случае исследования и вынуждает прибегать к контрольным исследованиям.

б) Стагмометръ.

Принцип стагмометрического метода, который давно уже был применен на практикѣ Дюкло¹⁾, а также Гагенемъ и Кине для количественнаго определения алкоголя в водѣ, в своих основа-

¹⁾ Sell.

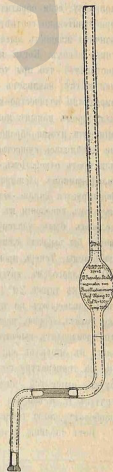
ниях совершенно тождественъ съ капиллярметрическимъ методомъ. Вследствие чего, если изъ одной и той же капиллярной трубки,

Рис. 10.

будемъ выкапывать воду, этиловый и амилловый спирты, то вода дастъ наименьшее количество капель, амилловый спиртъ наибольшее, этиловый же будетъ занимать середину. Смѣсь этилового спирта и воды, изъясная определеннаго уд. вѣса, будетъ давать постоянно определенное количество капель, если выкапывать определеннаго объема этой смеси. Если же въ этой смеси будетъ находиться большее или меньшее количество амилловаго спирта, то изъ того же самаго объема смеси получится большее количество капель.

Для практическаго примененія этихъ принциповъ Траубе предложилъ аппаратъ, названный стагмометромъ (отъ слова *σταγόμενος*—капля), который имеетъ форму, показанную на рисункѣ № 10. Аппаратъ этотъ представляетъ собою трубовъ, имѣющую въ диаметръ 5 мм., которая на своемъ продолженіи дѣлаетъ амиллоидное расширение, затѣмъ два прямоугольных изгиба и оканчивается кругообразной, шарообразной плоскостью, чрезъ которую проходитъ капиллярное отверстие, образуемое спланннмъ кончикомъ трубки. Въ горизонтальномъ изгибѣ трубки впаина волосяная трубка 16 миллиметровъ длины. Кроме того, вверху и внизу отъ амиллоиднаго расширения, поставлены двѣ илтки, которыя ограничиваютъ собою определеннаго объема.

Практическое выполненіе съ помощью этого метода, согласно наставленію Траубе,



Стагмометръ Траубе.

вание стагагнометра, дающее возможность точно отсчитывать не только десятую, но даже двадцатую часть капли. Эта возможность достигается посредством нанесения дѣлений сверху и снизу от нижней мѣтки, показывающих собою десятые доли капли. Величина этих дѣлений наносится такимъ образомъ: всасываютъ въ стагагнометръ чистый 20% алкоголь какъ разъ только до уровня нижней мѣтки. Установивши на этомъ пунктѣ жидкость и срезавши картю часть капли съ каплеобразовательной поверхности, отпираютъ кранъ и спускаютъ изъ аппарата ровно одну каплю, послѣ чего снова запираютъ кранъ. Всасывая затѣмъ въ аппаратъ часть другой капли, начавшей формироваться на каплеобразовательной поверхности обратно въ аппаратъ и, снова запира кранъ, измѣряютъ пространство между уровнемъ жидкости и нижней мѣткой, оставшее свободнымъ, вследствие выпадения капли, и дѣлятъ это пространство на 4 или 5 равныхъ частей; таковыя же дѣления наносить и сверху отъ мѣтки. А такъ какъ пространство, занимаемое каплей по динѣ трубки стагагнометра, равно 6,5 мм., то, очевидно, на такой динѣ дробная части капли легко могутъ быть отсчитываемы.

Рис. 11.



Самая процедура отсчитывания послѣдней капли производится такимъ образомъ: давая стечь послѣдней цѣлой каплѣ, запираютъ кранъ въ то время, когда полагаютъ, что слѣдующая капля не будетъ составлять цѣлой капли. Послѣ этого всасываютъ съ каплеобразовательной поверхности, оставшущуюся на ней, часть жидкости обратно въ аппаратъ и, теперь, по тѣмъ дѣлениямъ, которыя были нанесены на трубку сверху отъ нижней мѣтки, вычисляютъ величину капли въ ея десятихъ доляхъ. Слѣдующий рисунокъ № 11 показываетъ высоту жидкости въ трубкѣ выше нижней мѣтки = 0,3 капли.

Аппаратъ, съ которымъ я работалъ, былъ градуированъ такъ: 20% алкоголь, при температурѣ комнатнаго воздуха равной 20° Ц., даетъ 74,4 капли. По пропорции: 74,4 : 100 = x : 101,8, и вычислить слѣдующую таблицу для своего аппарата.

20% алкоголь	1	дасть 74,4 капл.
>	съ 0,1% амл. см.	> 75,6 >
>	> 0,2	> 77,0 >
>	> 0,3	> 78,1 >
>	> 0,4	> 79,0 >
>	> 0,5	> 80,0 >
>	> 0,6	> 80,7 >
>	> 0,7	> 81,7 >
>	> 0,8	> 83,0 >
>	> 0,9	> 84,1 >
>	> 1%	> 85,2 >

Опыты стагагнометромъ и произвелъ со спиртовыми растворами 20%, 30% и 40% хлѣности. Для опытовъ съ первыми двумя растворами я употреблялъ тѣже пории, которыя были приготовлены и для опытовъ съ вышеописаннымъ аппаратомъ-капилляриметромъ. Первоначальные опыты со смѣсями всѣхъ концентрацій я старался производить при той температурѣ воздуха, которая была указана на аппаратѣ. Лѣтнее время года, когда производились эти опыты, давало полную возможность къ этому.

Первый рядъ опытовъ.

Взято чистаго виннаго спирта (удѣльный вѣсъ 0,812) 360 куб. сант., дистиллированной воды—1470 куб. сант., всей смѣси получено 1820 в. с. Удѣльный вѣсъ ея, по вѣсамъ Вестфали, при 15° Ц. = 0,9762.

ТАБЛИЦА VII.

Чистый 20% ал.	Нормальная скала при t. 20° Ц.	Получено эмпирически при 20° Ц.			
>	съ 0,1% ам. см.	74,4	74,4	74,4	74
>	> 0,2	75,6	75,5	75,5	75,5
>	> 0,3	77	77	77	77
>	> 0,4	78,1	78	78	78
>	> 0,5	79,0	79	79	79
>	> 0,6	80,0	80,5	80	80
>	> 0,7	80,7	81	81	81

Чист. 20% алк.	св. 0,7%	ал. сп.	81,7	82	82	82
"	> 0,8	"	83	83	83	83
"	> 0,9	"	84,1	84	84	84
"	> 1%	"	85,2	85,5	85	85

Повторяемые опыты при температурѣ воздуха въ пределах 18°—21° Ц. не показывали существенныхъ изменений въ количествѣ капель. Отсчитывание десятыхъ долей было дѣломъ нелегкимъ, требовало навыка и, во всякомъ случаѣ, могло давать результаты только приблизительно точные, ибо, въ то время, когда я производилъ свои опыты съ стагазометромъ, — усовершенствования, сдѣланныя въ этомъ аппаратѣ профессоромъ Зеллемъ для точнаго отсчитыванія дробныхъ частей капли еще не были опубликованы и оставались для меня неизвѣстными. Въ своихъ опытахъ для отсчитыванія десятыхъ долей капли я руководствовался слѣдующимъ приемомъ: приложивъ палецъ къ верхнему отверстию трубки аппарата, я старался удержать выкапываніе жидкости въ тотъ моментъ, когда нижній менискъ ея находился какъ разъ на границѣ между эллипсоиднымъ расширеніемъ и продолжающемся отъ него внизъ цилиндрическою трубкой; въ пространствахъ между этой границей и нижней мѣткою — столбъ жидкости изъ чистаго 20% алкоголя давалъ въ моемъ аппаратѣ приблизительно 3 капли. Приложивъ кусочекъ чистой, пропусковой бумаги къ каплеобразовательной поверхности аппарата въ тотъ моментъ, когда нижній менискъ жидкости удавалось установить на вышеназванную границу, я, регулируя пальцемъ давленіе воздуха черезъ верхнее отверстие трубки аппарата, давалъ возможность медленно выкапывать жидкости и, въ тоже время, старался запечатлѣть въ памяти ту длину столба, какую занимаетъ въ трубкѣ — между эллипсоиднымъ расширеніемъ и нижней мѣткою, капля жидкости, конецъ сформирования которой определялся звукомъ, при паденіи этой капли въ подставленный стаканчикъ. Высота этого столба, которую путемъ неоднократныхъ опытовъ я могъ удерживать въ памяти, и служила мнѣ мѣрною при отсчитываніи десятыхъ долей капли. Въ однихъ случаяхъ капля сформировывалась какъ разъ въ тотъ моментъ, когда нижній менискъ жидкости стоялъ на уровнѣ нижней мѣтки, что давало основаніе принять каплю, какъ цѣлое

число. Въ другихъ случаяхъ столбъ жидкости, дающій послѣднюю каплю, нижней мѣткою дѣлился на двѣ равныя части, лежащая по обѣимъ сторонамъ мѣтки — вверхъ и внизъ отъ нея; въ этихъ случаяхъ отъ послѣдней капли присоединялось къ счету только 0,5 ед. Въ третьихъ, наконецъ, случался столбъ жидкости, дающій послѣднюю каплю, располагался по ту и другую сторону нижней мѣтки неравномерно, распространяясь своей болѣе длинной, или болѣе короткой частью, или ниже мѣтки, или выше, что давало основаніе причислять къ счету ту или иную дробную часть послѣдней капли. Такими образомъ въ основаніи моего приема — для отсчитыванія десятыхъ долей капли въ стагазометрѣ, лежала та же идея, которую руководился въ этихъ случаяхъ и Зелль.

Второй рядъ опытовъ.

Взято отдистиллированного при 78° Ц. виннаго спирта (удѣльнаго вѣса 0,8098) 260 куб. сант., дистиллированной воды — 1025 куб. сант. Удѣльнымъ вѣсомъ смеси, по вѣсамъ Вестфала, при 15° Ц. = 0,9762. Пикнометръ: 29219 — 9100 = 20129 : 20613 = 0,9760.

Т А Б Л И Ц А VIII.

Температура въ градусахъ Цельсия.	Число капель.	Поправка на t° по формулѣ $\frac{0,1 \cdot n \cdot (t - t^{\circ})}{30}$	Число капель при 20° Ц.
20° Ц.	74	—	74,4
22	76	— 0,506	75,5
24	77,8	— 0,856	77
24	79	— 1,062	78,1
22	80	— 0,532	79,4
24	81,5	— 1,008	80,5
23	82	— 0,819	81,1
24	83,3	— 1,112	81,7
24	84	— 1,120	83
24	85,5	— 1,140	84,1
24	86,5	— 1,153	85,2

Поправка на температуру произведена по формулѣ, составленной мною на основаніи указаній Траубе въ его наставленіи для употребленія аппарата. Буква n въ формулѣ обозначаетъ число капель нормальной скалы аппарата, t° — температуру воздуха во время опыта, t — нормальную температуру, обозначенную на аппаратѣ; число 30

есть число капель, на количество которых нужно вычитать 0,1 при каждом градусе выше нормальной температуры. Профессору Зельз¹⁾ в своих опытах с пробиркою поправки на температуру в стагазомере²⁾ нашел, что на каждый градус Цельсия выше нормальной температуры нужно вычитать в среднем вывод³⁾ $\frac{1}{1000}$ капли на каждую полученную каплю, поступающую наобороте, когда температура воздуха ниже нормальной. Эти результаты вполне совпадают и с указаниями Траубе. Таблицу, данную Траубе для стагазомера (100 капель), Зельз также подтверждает.

В моих опытах при температурѣ воздуха высшей, чѣмъ обозначенная на аппаратѣ, поправка на температуру не дава числа, вездѣ вполне точно совпадающихъ съ нормальнымъ скалою того аппарата, съ которымъ я работалъ. Это обстоятельство зависело отъ слѣдующихъ причинъ: а) мелкихъ дробныхъ чиселъ, получившихся при вычисленияхъ, б) трудности отсчитыванія десятыхъ долей капли съ безошибочной точностью, в) конструкции самаго аппарата, градуированнаго только на 74,4 капли вмѣсто 100 капель, вследствие чего амплитуда между количествомъ капель, даваемыхъ чистымъ 20% алкоголемъ и тѣмъ же алкоголемъ съ послѣдовательнымъ увеличеніемъ на 0,1% амиллагаго спирта, въ моемъ аппаратѣ являлась значительно меньшею, чѣмъ въ аппаратахъ съ ежкостью въ 100 капель, что въ свою очередь не могло не отозваться на точности числа отсчитываемыхъ капель.

Третій рядъ опытовъ.

Взято отдестиллированного при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,8098) 415 куб. сант., дистиллированной воды 950 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси, по Вестфалу, при 15° Ц.=0,9656. Пикнометры: 29,002—9,100 = 19,902 : 20,613 = 0,9656.

ТАБЛИЦА IX.

Температура воздуха 19—20° Ц.			
Чист. 30% алкоголь	даль число кап.	86	86
» съ 0,1% амил. спир.	»	87	87
» » 0,2	»	88	88

¹⁾ Sell. l. c.

Чист. 30% алк. съ 0,3 амил. спир.	даль	89	89
» » 0,4 »	»	90	90
» » 0,5 »	»	91	91
» » 0,6 »	»	92	92
» » 0,7 »	»	93	93
» » 0,8 »	»	94	94
» » 0,9 »	»	95	95
» » 1% »	»	96	96

Четвертый рядъ опытовъ.

Взято отдестиллированного при 78° Ц. виннаго спирта (уд. вѣса 0,8089) 215 к. сант., дистиллированной воды—400 куб. сант. Уд. вѣсъ смѣси, по Вестфалу, при 15° Ц.=0,9520. Пикнометры: 28,727 9,100 = 19,627 : 20,613 = 0,952, т. е. 40%.

ТАБЛИЦА X.

Температура воздуха 19—20° Ц.			
Чист. 40% алкоголь	даль число кап.	95	95
» съ 0,1% амил. спир.	»	95	95
» » 0,2 »	»	95,5	95,5
» » 0,4 »	»	97	97
» » 0,5 »	»	97	97
» » 0,7 »	»	98	98
» » 1% »	»	99	99

Если мы сравнимъ по этимъ таблицамъ число капель, данныхъ испытанными алкогольными растворами, въ ихъ чистомъ видѣ и съ примѣсью 1% амиллагаго спирта, то получимъ слѣдующую таблицу, выражающую чувствительность стагазомера къ амиллагому спирту въ зависимости отъ концентрации испытуемой спиртовой смѣси:

	Число кап.	Разность
20% чист. алкоголь даетъ 74,4 кап. съ 1% ам. сп.	85	11 кап.
30 » » 86 » »	96	10 »
40 » » 95 » »	99	4 »

Слѣдовательно чѣмъ слабѣ алкогольная смѣсь по содержанию въ

ней этилового спирта, темъ она лучше для опредѣленія количества сивушного масла стагазмометромъ.

Чувствительность этого же аппарата къ спиртамъ пропиловому и бутиловому въ 20% алкоголь видна изъ слѣдующей сравнительной таблицы:

20% чист. алкоголь съ 1% амил. спир. дасть	85 кап.
» » 2,5 изобутилов. »	86 »
» » 5,6 пропилов. »	86 »
» » 10 этилового (30% алк.)	86 »

Слѣдовательно въ этомъ отношеніи стагазмометръ вполнѣ сходенъ съ капилляриметромъ.

Что касается вліянія альдигида, то 20% алкоголь, по прибавленіи альдигида до 1% включительно и при t° воздуха въ 20° Ц., давалъ въ стагазмометрѣ то же число капель, что и чистый алкоголь той же концентраціи. Въ капилляриметрѣ опредѣленнаго вліянія на высоту капиллярнаго столба со стороны альдигида подвѣстить не удалось.

Въ моихъ опытахъ получались результаты, дающіе мнѣ основаніе заключить о точности стагазмометрическаго метода для количественнаго опредѣленія примѣсей амиллага спирта въ 20% алкоголь, въ количествѣ отъ 0.1% до 1% включительно. Усовершенствованія профессора Зелля въ отсчитываніи дробныхъ частей капли существенно улучшаютъ точность стагазмометра при опредѣленіяхъ сивушного масла въ водкахъ. Принимая во вниманіе эти условія, а также меньшую возможность для ломкости и порчи аппарата и его вдвое меньшую стоимость, сравнительно съ капилляриметромъ, для практическихъ цѣлей нужно предпочесть стагазмометръ капилляриметру.

Опыты для сравнительнаго опредѣленія степени точности методовъ Граубе и Резе въ пригнѣненіи ихъ къ опредѣленію сивушного масла въ водкахъ 40% крѣпости.

Для этой цѣли изъ отдѣстлливированнаго при 78° Ц. 97% спирта и дестиллированной воды я приготовилъ алкоголь 40% крѣпости. Отсюда брались порціи по 100 к. с. и въ каждую изъ нихъ вливалось то или другое опредѣленное количество амиллага алкоголя. Послѣ этого

порціи разводились дестиллированной водою: одна до 20%, другая— до 30% крѣпости и въ такомъ видѣ подвергались испытанію, имѣвшимся въ моемъ распоряженіи аппаратами. Опыты эти произведены мною въ два приема: при первомъ приемѣ производились одновременныя параллельныя испытанія стагазмометра, капилляриметра и аппарата Резе съ дѣленіями на 1/2 к. с.; при второмъ приемѣ— такія же параллельныя испытанія аппаратовъ Герцфельда, Штутгера и Рейтнера.

Опытъ 1-й.

20% алк. = 100 к. с. 40% алког. + 0,1 к. с. амил. спирта + 102 к. с. дестил. воды = 200 куб. сант.

Содержаніе амиллага спирта въ 100 к. с. этой порціи:

$$x = \frac{0,1 \cdot 100}{200} = 0,05\%$$

Стагазмометръ	Капилляриметръ
Темпер. воздуха 19° Ц.	Темпер. воздуха 19° Ц.
Число капель = 74,5	Высота столба = 51,4 51,2
соответствуютъ	51,2 соответствуетъ
0% амиллага спирта.	0% амиллага спирта.

30% = 100 к. с. 40% алк. + 0,1 к. с. амил. спир. + 33 к. с. дестил. воды = 131 к. с.

Содержаніе амиллага спирта въ 100 к. с. этой порціи.

$$x = \frac{0,1 \cdot 100}{131} = 0,0763\%$$

Стагазмометръ	Капилляриметръ
Температура воздуха 19° Ц.	Температура воздуха 19° Ц.
Число капель: 86, 86, 86.	Выс. столба: 44,5, 44,5, 44,5

соответствуютъ:

0% амил. спир. 0% амил. спир.

Аппаратъ Резе Апп. Герцфельда
съ дѣленіями на 1/2 к. с. съ дѣлен. на 1/10 к. с.

Высота хлороформнаго слоя:

21,6 21,65 21,76

соответствуютъ колич. амиллаг. спирта:

0,1% 0,075% 0,0796%

Из опыта этого оказывается: разведение водою 100 куб. сант. 40% алкоголя, содержавших в себе 0,1% амиллового спирта, до концентрации 20% и 30% — понизило содержание этой примеси (в первом случае до 0,05%, а во втором — до 0,0763%. Величины эти не могли быть открыты теми аппаратами Траубе, которые находились в моем распоряжении, ибо содержащий 0,05% амиллового спирта 20% алкоголь в сталегазиметр и капилляриметр дает те же показания, как и чистый 20% алкоголь. Несовершенство в отсчитывании десятых долей капли, конструкция нашего сталегазиметра, градуированного только на 74,4 капли, что уменьшает отношение между количеством капель чистого 20% алкоголя и того же алкоголя с 0,1% амиллового спирта и, наконец, большая чувствительность капилляриметра к побочным влияниям, составляли причину того, что в 100 куб. с. 20% алкоголя примесь амиллового спирта, в количестве 0,05%, не могла быть обнаружена мною при посредстве сталегазиметра и капилляриметра. В 30% алкоголь содержание амиллового спирта равно 0,0763% хотя и больше 0,05%, но также не было обнаружено аппаратами Траубе. Если припомнить, что тем сильнее концентрация спирта, тем она менее благоприятна для открытия в ней примеси свишного масла сталегазиметрическим и капилляриметрическими методами, то явление это не покажется странным.

Что же касается метода Резе, то аппараты, данные для этого метода, дали следующие показания:

Аппарат Резе с делениями на $\frac{1}{5}$ куб. сант.: высота хлор-сл. = 21,6 к. с., что соответств. 0,1% амил. спир. Отсюда 0,1 · 0,0763 = 0,0237% состава, погрешность аппарата.

Аппарат Резе с делениями на $\frac{1}{10}$ куб. сант.: высота хлор-сл. = 21,65 к. с., что соотв. 0,075% амил. сп. Отсюда 0,0763 · 0,075 = 0,0013% — ошибка аппарата.

Аппарат Герцфельда: высота хл. сл. = 21,75 к. с., что соотв. 0,0796% амил. сп. Отсюда 0,0796 · 0,0763 = 0,003 — ошибка аппарата.

Таким образом, аппараты Герцфельда, Штуттера и Рейтмера, при определении свишного масла в водке 40%, содержащей 0,1% этой примеси, по разведении этой водки до 30% крепости,

давали ошибку в пределах десяти тысячных долей амиллового спирта.

Опыт 2-й.

20% алк. = 100 к. с. 40% алк. + 0,2 к. с. амил. сп. + 103 к. с. дест. вод. = 200 к. с.

Содержание амиллового спирта в 100 куб. с. этой порции:

$$x = \frac{0,2 \cdot 100}{200} = 1,0\%$$

Сталегазиметр	Капилляриметр
Температура воздуха 18° Ц.	Температура воздуха 18° Ц.
Число капель: 75, 75, 75 или	Высот. столба: 50,5; 50,3; 50,3;
(после погр. на t-ру) 75,5. 75,5	

соответствуют:

0,1% амил. спирта. 0,1% амил. спирта.

30% алк. = 100 куб. с. 40% алк. + 0,2 к. с. ам. сп. + 34 к. с. дест. вод. = 132 к. с.

Содержание амил. спирта в 100 к. с. этой порции:

$$x = \frac{0,2 \cdot 100}{132} = 0,152\%$$

Сталегазиметр	Капилляриметр
Темп. воздуха 18° Ц.	Темп. воздуха 18° Ц.
Число кап.: 87. 87. 87	Выс. ст.: 44. 44. 43,8

соответствуют:

0,1% ам. спир. 0,1% ам. спир.

Аппарат Резе Апп. Герцфельда
с делен. на $\frac{1}{5}$ куб. с с делен. на $\frac{1}{10}$ к. с.

Высоты хлороформного слоя:
21,7 21,75 21,87

соответствуют:

0,2% ам. сп. 0,1428% ам. сп. 0,1525% ам. сп.

Таким образом, в этом опыте аппарат Резе с делениями на $\frac{1}{5}$ дал погрешность, соответствующую 0,038% амил. спирта; аппараты Траубе в 30% концентрации также дали погрешность = 0,038% амил. спирта; в то же время в 20% алкоголь эти аппараты дали точные показания; аппарат Штуттера и Рейтмера дали

погрѣшность = 0,0092; аппаратъ Герцфельда далъ вполнѣ точное показаніе.

Опытъ 3-й.

20% алк. = 100 к. с. 40% алк. + 0,3 к. с. ам. спир. + 104 к. с. дест. вод. = 202 к. с.

Содержаніе амил. спир. въ 100 к. с. этой порціи:

$$x = \frac{0,3 \cdot 100}{202} = 0,148\%$$

Стаалагмометръ

Капилляриметръ

Температура воздуха 18° Ц.

Температура воздуха 18° Ц.

Число кап.: 76. 76. 76

Выс. ст.: 50. 50. 50

(послѣ погр. на t-ру) 76,5. 76,5

соотвѣтствуютъ:

0,161% ам. спир. 0,133% ам. спир.

30% алк. = 100 к. с. 40% алк. + 0,3 к. с. ам. спир. + 35 к. с. дест. вод. = 131 к. с.

Содержаніе амил. спирта въ 100 к. с. этой порціи:

$$x = \frac{0,3 \cdot 100}{131} = 0,239\%$$

Стаалагмометръ

Капилляриметръ

Температура воздуха 19° Ц.

Температура воздуха 19° Ц.

Число кап.: 88. 88. 88.

Выс. ст.: 43. 43. 43

соотвѣтствуютъ:

0,2% амил. спир. 0,2% амил. спир.

Аппаратъ Резе Апп. Герцфельда

съ дѣлен. на 1/5 в. с. съ дѣлен. на 1/10 в. с.

Высоты хлороформнаго слоя:

21,8 21,9 22

соотвѣтствуютъ:

0,225% амил. спир. 0,240% амил. спир. 0,238% амил. спир.

И въ этомъ опытѣ болѣе грубыя ошибки дали: аппараты Траубе въ 30% алкоголь и аппаратъ Резе съ дѣлениями на 1/5 куб. сант. Самыми же точными снова оказались аппараты Штуттера и Рейтмера и Герцфельда.

Выводы.

Произведенными мною насажденіями надъ методами, предложенными Траубе и Резе, для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкахъ, дають мнѣ основаніе сдѣлать слѣдующіе выводы:

1. Методъ Резе для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкахъ по своей точности долженъ быть признанъ лучшимъ, сравнительно съ методами Траубе.

2. Аппараты Резе съ дѣлениями на 1/5 в. с. не могутъ быть рекомендованы для вышеупомянутой цѣли, по той ясности при отсчитываніи хлороформнаго слоя, вслѣдствіе которой 30% алкоголь съ тѣмъ или другимъ опредѣленнымъ содержаніемъ амил. спирта даетъ уклоненія отъ цифръ скалы, данной Штуттеромъ и Рейтмеромъ и подтвержденной Зеласемъ—въ предѣлахъ около 0,1 в. с., или погрѣшность въ количествѣ амил. спирта отъ 0,014% до 0,038%, какъ это установлено опытами съ этими аппаратами.

3. Аппаратъ Штуттера и въ особенности Герцфельда по той ясности для отсчитыванія высоты хлороформнаго слоя, а отсюда и точности опредѣленія количества сивушнаго масла, какия даны въ этихъ аппаратахъ дѣлениями трубокъ на 1/10 и 1/20 в. с., должны быть признаны лучшимъ модификаціею метода Резе. По своимъ меньшимъ размерамъ и портативности, тѣмъ аппаратъ Штуттера и Рейтмера, аппаратъ Герцфельда представляется болѣе удобнымъ для манипуляцій при количественныхъ опредѣленіяхъ сивушнаго масла въ непутевыхъ пробахъ водокъ.

4. Аппаратъ моей модификаціи съ дѣлениями трубки на 1/50 куб. сант. даетъ возможность производить отсчитываніе хлороформнаго слоя до 0,01 в. с. съ безошибочною точностію.

5. Въ виду неодинаковости высоты хлороформнаго слоя, которая получается въ аппаратахъ метода Резе, вслѣдствіе свойствъ хлороформа и диаметра трубки—для каждаго аппарата, а также и хлороформа, съ помощью которыхъ илѣтся въ виду произвести количественное опредѣленіе сивушнаго масла въ водкахъ, должна быть предварительно опредѣлена та высота хлороформнаго слоя, которая получается при данныхъ аппаратѣ и хлороформѣ отъ чистаго 30%

алкоголя. Высота эта и будет служить базисом для вычислений количества сивушного масла в испытуемых водках, принимая во внимание, что каждая 0,1% сивушного масла в 30% алкоголя при 15° Ц. производят расширение хлороформного слоя = 0,15 к. сант.

6. Сѣрная кислота уд. вѣса 1,286, прибавляемая в аппараты метода Резе, в количествѣ 1 к с., производи быстрое осыданіе хлороформа в нижнюю часть аппарата, значительно сокращает время производства опыта для количественнаго опредѣленія сивушного масла в испытуемой пробѣ. В то же время сѣрная кислота оказываетъ влияние и на точность результатовъ, способствуя полному осыданію хлороформа.

7. Разведеніе 40% водки до 20% концентраціи, понижая при этомъ процентное содержаніе амиллага спирта на величину вдвое меньшую, при посредствѣ тѣхъ аппаратовъ Траубе, которые находились в моемъ распоряженіи, не давало мнѣ возможности обнаружить присутствіе амиллага спирта в тѣхъ случаяхъ, когда 40% водка содержала эту примѣсь в количествѣ 0,1%. Опредѣленіе же дѣлалось вновь возможнымъ и точнымъ при содержаніяхъ амиллага спирта в 40% водкахъ в количествѣ 0,2% и болѣе.

8. При практическомъ употребленіи стагазиметрическаго метода долженъ быть употребляемъ аппаратъ съ объемомъ для чистаго 20% алкоголя = 100 каплямъ, ибо отношеніе между количествомъ капель, даваемыхъ в такомъ аппаратѣ чистымъ 20% алкоголемъ и тѣмъ же алкоголемъ при послѣдовательномъ увеличеніи в неск. сивушного масла на 0,1% — значительно больше, чѣмъ в аппаратахъ, градуированныхъ, напримеръ, на 74,4 капли для чистаго 20% алкоголя. Этими условіемъ дается возможность опредѣленія сивушного масла в водкахъ съ болѣею точностію.

9. 30% алкогольная смѣсь для количественнаго опредѣленія сивушного масла способами стагазиметрическимъ и капилляриметрическимъ не можетъ быть рекомендована, вследствие тѣхъ значительныхъ погрѣшностей, которыя получились при приженіи этой смѣси въ опредѣленію амиллага спирта стагазиметромъ и капилляриметромъ.

10. Для капилляриметрическаго метода, какъ и для метода Резе, при количественныхъ опредѣленіяхъ сивушного масла в водкахъ,

долженъ быть предварительно опредѣленъ базисъ, т. е. та высота капиллярнаго столба, которую даетъ во взятомъ капилляриметрѣ при нормальной для него температурѣ, чистый 20% алкоголь. Базисомъ этимъ и нужно руководиться при опредѣленіяхъ сивушного масла в испытуемыхъ водкахъ 20% крѣпости, слѣдуя в этомъ указаніямъ профессора Зелли, т. е. что оусканіе капиллярнаго столба на каждой милліметрѣ ниже этого базиса будетъ соответствовать 0,1% сивушного масла.

11. При опредѣленіяхъ сивушного масла стагазиметромъ можно руководиться базисомъ, выгравированнымъ на этомъ аппаратѣ для чистаго 20% алкоголя, не тратя время на опредѣленіе этого базиса при чѣмъ, повторяю, гораздо лучше пользоваться аппаратомъ съ объемомъ для чистаго 20% алкоголя в 100 капель.

12. При всѣхъ методахъ количественнаго опредѣленія сивушного масла, основанныхъ на физическихъ свойствахъ спиртовъ, входящихъ в составъ этой примѣси, должно обращать особенное вниманіе на температуру окружающей среды и точность концентраціи испытуемаго спиртоваго раствора, — какъ условій болѣе прочихъ влияющихъ на точность получаемыхъ при этихъ методахъ результатовъ.

Анализы по методам Траубе и Резе водокъ, продаваемыхъ въ С.-Петербургѣ.

Всѣхъ пробъ, произведенныхъ мною по этимъ методамъ надъ водками, продаваемыми въ С.-Петербургѣ, было 30. Изъ нихъ 4 анализа водокъ московскихъ заводовъ; 1 — нижегородскаго завода; 1 — гдовскаго; 1 — нарвскаго и проче 23 принадлежали заводамъ петербургскимъ. Водки эти я приобретаю въ ренсковыхъ погребахъ и питьевыхъ домахъ, въ различныхъ пунктахъ Петербурга.

Самые анализы производилъ такъ: опредѣливъ вѣсманъ Вестфала при 15° Ц., удѣльный вѣсъ испуваемой водки и, отсюда, процентное содержаніе въ ней алкоголя, реакцію Жориссена и испытывать водку на присутствие въ ней фурфурола. Реакція эта, весьма чувствительная, состоитъ въ слѣдующемъ: наливають въ пробирку 10 куб. сант. чистой спиртовой смѣси, напр. 30% концентраціи, вливаютъ сюда же маленькую каплю фурфурола, затѣмъ 10 капель бѣлаго анлиноваго масла и, наконецъ, 3—4 капли соляной кислоты. Смѣсь въ пробиркѣ встряхивается 3—4 раза, послѣ чего вся проба окрашивается въ интенсивный розовый цвѣтъ. Какъ чистая спиртовая смѣсь, такъ и съ содержаніемъ въ ней спиртовъ пролоннаго, бутиловаго и амиловаго, никакой окраски при этой реакціи не даетъ, какъ въ томъ убѣдился меня неоднократные опыты, съ этими смѣсями произведенные. Вся водка, которая я бралъ для анализовъ и испытывалъ этой реакціей, также не оказалась содержащими фурфурола, т. е. такой примѣси, которая производитъ какое-либо расширеніе хлороформнаго слоя въ аппаратахъ Резе. Далѣе испуемую водку въ подбѣ съ открытымъ горломъ я нагревалъ до 60° Ц., чтобы удалить альдегидъ—другое постороннее тѣло, вліяющее на расширеніе

хлороформа; вмѣстѣ съ альдегидомъ удалялись и другія вещества, имѣющія точку кипѣнія въ предѣлахъ до 60° Ц. Что же касается жирныхъ кислотъ, экстрактивныхъ и сахаристыхъ веществъ, эфирныхъ маселъ, кожныхъ и другихъ взвѣшенныхъ частичекъ, то въ обыкновенныхъ русскихъ водкахъ, какъ состоящихъ только изъ воды и алкоголя, этихъ веществъ или вовсе не имѣется или они встрѣчаются въ настолько ничтожныхъ количествахъ, что дѣлаются безвредными при анализѣхъ по методамъ Траубе и Резе. Въ водкахъ, продаваемыхъ въ С.-Петербургѣ не оказалось также и альдегида, ибо расширеніе хлороформнаго слоя было совершенно одинаково какъ при пробахъ изъ водокъ, нагрѣтыхъ до 60° Ц., такъ и не подогреваемыхъ вовсе. Основываясь на всемъ этомъ, я не находилъ необходимости въ предварительной дистилляціи водокъ, тѣмъ болѣе, что спирты, входящіе въ составъ сивушнаго масла, имѣя высшую точку кипѣнія, чѣмъ этиловый спиртъ, могли частію задерживаться въ остаткѣ.

Чтобы показать самое производство опредѣленія сивушнаго масла по методамъ Траубе и Резе въ исследованныхъ мною водкахъ, привожу здѣсь нѣсколько примѣровъ этого производства. Самые же результаты анализовъ сгруппированы мною въ нижеприведенныхъ трехъ таблицахъ, изъ коихъ въ первой—сгруппированы результаты, полученные при одновременномъ испытаніи на сивушное масло однихъ и тѣхъ же водокъ стаагаометромъ, нациалариметромъ и аппаратомъ Резе съ дѣленіемъ на $\frac{1}{3}$ к. с., такъ какъ въ то время въ моемъ распоряженіи еще не было аппаратовъ Штуттера и Рейтмера и Герцифельда. Во второй таблицѣ сгруппированы результаты пробъ, произведенныхъ совместно аппаратами Герцифельда, Штуттера и Рейтмера. Въ третьей таблицѣ помѣщены три пробы, произведенныя аппаратомъ Герцифельда совместно съ аппаратомъ моей модификаціи.

Примѣры анализовъ.

Примѣръ первый.

Таблица 1-я. Водка № 2. Цена $\frac{1}{3}$ бутылки 20 коп. Уд. в., по Вестфалу, при 15° Ц. = 0,9115, т. е. нѣсколько болѣе 40%.

Реакция на фурфурол отрицательная; водка нагрета до 60° Ц.; по охлаждению до 15° Ц., из нее съданы две порции: 1-я — 20% крепости, другая — 30%.

Порция 20% крепости. Взято водки 100 к. с., дистиллированной воды 106 к. с.; всей смеси получилось 201 к. с.; уд. вѣсь ея, по Вестфалу, при 15° Ц. = 0,9762, т. е. 20%. Испытания сталягометромъ и капилляриметромъ эта 20% смесь показала:

Сталягометр при температурѣ воздуха 19° Ц. далъ 74,6, 74,6, 74,6 капель. Послеъ поправки на температуру, по формулѣ $x = \frac{0,1 \cdot 74,4}{30} = 0,248$, получимъ 74,6 — 0,248 = 74,35, или круглымъ числомъ 74,4, что соответствуетъ 0% сивушного масла.

Капилляриметр при температурѣ воздуха 19° Ц. показалъ высоту столба 51, 51, 51. При поправкѣ на температуру, т. е. прибавляя на градусъ 0,19 мм., получимъ 51,19, т. е. 0% сивушного масла.

Порция 30% крепости из той же водки. Взято 100 к. с. водки, 37 к. с. дистиллированной воды; всей смеси получилось 132 к. с. Уд. вѣсь ея, по Вестфалу, при 15° Ц. = 0,9656, т. е. 30%. 100 к. с. этой смеси были испытаны аппаратомъ Резе съ дѣлениями на $\frac{1}{4}$ к. с., при чемъ при 15° получились высота хлороформного столба = 21,6 к. с., соответствующая 0,1% сивушного масла. Если въ 100 к. с. получилось 0,1% сивушного масла, то во всей количествѣ этой смеси (132 к. с.) сивушного масла будетъ x . Отсюда: $x = \frac{0,1 \cdot 132}{100} = 0,132\%$, т. е. количество сивушного масла во всей взятой для пробы смеси въ процентномъ содержаніи.

Мы знаемъ изъ предыдущихъ опытовъ, что при опытахъ съ 0,1% амилового спирта нашъ аппаратъ даетъ погрѣшность на 0,0237%, которая должна быть вычтена изъ вышеназванной величины. Следовательно, въ испытуемой водкѣ сивушного масла будетъ:

$$0,132\% - 0,0237\% = 0,1083\%.$$

Въ порціи 20% крепости количество это, какъ видно изъ предыдущаго испытанія, аппаратами Траубе не могло быть обнаружено

Примѣръ 2-й.

Таблица 1-я. Водка № 6. Косушка — 14 коп. Уд. вѣсь, по Вестфалу, при 15° Ц. = 0,9580, т. е. 36%. Реакция на фурфуролъ отрицательная. Водка была нагрета до 60° Ц.; по охлаждению до 15° Ц. съданы двѣ порціи — 20% и 30% крепости.

Порция 20% крепости. Взято 100 куб. сант. водки, 80 к. с. дистиллированной воды; всей смеси получилось 177 к. с., удѣльн. вѣсь ея, по Вестфалу, 0,9762, т. е. 20%. Смесь эта въ сталягометрѣ и капилляриметрѣ показала:

Сталягометр при температурѣ воздуха 18° Ц. далъ капель 75, 75, 75. Послеъ поправки на температуру, по формулѣ $x = \frac{0,1 \cdot 74,4}{30} \cdot 0,248 = 0,596$, получимъ 75 + 0,596 = (круглымъ числомъ) 75,6, что соответствуетъ 0,1%. Если въ 177 куб. с. нашей пробы оказалось 0,1% сивушного масла, то въ 100 к. с. этой же пробы будетъ x . Отсюда: $x = \frac{0,1 \cdot 74,4}{100} = 0,177\%$ сивушного масла въ изсадованной нами водкѣ.

Капилляриметр при температурѣ воздуха 18° Ц. далъ высоту столба 50,3; 50,3; 50,3; что соответствуетъ 0,1% сивушного масла. Путемъ тѣхъ же вычисленій и здѣсь получимъ: 0,177% сивушного масла.

30% порция из той же водки. Взято водки 100 к. сант., дистиллированной воды 20 к. с.; всей смеси получилось 116 к. с.; уд. вѣсь ея, по Вестфалу, при 15° Ц. = 0,9656 т. е. 30%. Испытанная аппаратомъ Резе съ дѣлениями на $\frac{1}{4}$ к. с., смесь эта въ количествѣ 100 к. с. дала высоту хлороформного столба = 21,7 к. с., что соответствуетъ 0,2% сивушного масла. Если въ 100 к. с. сивушного масла содержится 0,2%, то въ 116 к. с. будетъ x . Отсюда: $x = \frac{116 \cdot 0,2}{100} = 0,232\%$.

Изъ предыдущихъ опытовъ мы знаемъ, что аппаратъ Резе при опытѣ съ 0,2% амилового спирта дѣлалъ погрѣшность на 0,038%, которая надо вычесть изъ вышеназванной величины. Следовательно, 0,232 — 0,038 = 0,194%, что и будетъ выражать собою количество

сивушного масла в испытуемой водке. Сравнивая число с найденными аппаратами Траубе получим: $0,194 - 0,177 = 0,017\%$ — разность в показаниях тех и другого аппарата.

Примр 3-й.

Таблица 2-я. Водка № 1. Цина $\frac{1}{2}$ бутылки 20 к. Уд. вѣсь, по Вестфалу, при 15° Ц = 0,9533 т. с. 39%. Реакция на фурфурол отрицательная; водка была нагрѣта до 60° Ц и, по охлажденію ея до 15° Ц., были изъ нея сдѣланы двѣ порціи 30% крѣпости, изъ конхъ каждая дала смѣси 128 к. с. уд. в. 0,9656. Одна изъ порцій была испытана аппаратомъ Герцифельда, другая аппаратомъ Штутнера и Рейтнера.

Аппаратъ Герцифельда далъ высоту хлороформа = 21,8 к. с., что соотв. $0,1\%$ сив. масла въ 100 к. с. Отсюда: $x = \frac{128 \cdot 0,1}{100} = 0,128\%$ сив. масла въ испыдованной водкѣ.

Аппаратъ Штутнера и Рейтнера далъ выс. хлороформа = 21,7 к. с., что соотвѣтствуетъ $0,1\%$ сивушн. масл. въ 100 к. с. Отсюда: $x = \frac{128 \cdot 0,1}{100} = 0,128\%$ сивушного масла въ водкѣ.

Примр 4-й.

Таблица 2-я. Водка № 11. $\frac{1}{2}$ бут. 20 к. Уд. вѣсь, по Вестфалу, при 15° Ц. = 0,9520 т. с. 40%. Реакция на фурфурол отрицательная. Водка была нагрѣта до 60° Ц.

Изъ водки сдѣланы двѣ порціи 30% крѣпости, изъ конхъ каждая дала смѣси 130 к. с. уд. вѣса 0,9656.

Аппаратъ Герцифельда далъ высоту хлороформа, столба = 21,85 к. с., что соотв. $0,1063\%$ сив. масла въ 100 к. с. смѣси. Отсюда: $x = \frac{0,1063 \cdot 130}{100} = 0,1381\%$ сивушн. масла въ водкѣ.

Аппаратъ Штутнера и Рейтнера далъ выс. хлороформ. столба = 21,7 к. с., что соотвѣт. $0,1\%$ сив. масла въ 100 к. с. смѣси. Отсюда: $x = \frac{130 \cdot 0,1}{100} = 0,130\%$ сивушного масла въ водкѣ.

ТАБЛИЦА I.

Совмѣстное опредѣленіе по методамъ Траубе и Резе количества сивушного масла въ водкахъ, продаваемыхъ въ С.-Петербургѣ.

№№ по по- рядку.	% ал- коголя.	Содерж. сив. масла въ % по статиче- скому аппа- рату.	Содерж. сив. масла въ % по аппарату Резе.	Содерж. сив. масла въ % по методу Резе.	Цѣна.	Заводы.	
1	40	0	0	0	$\frac{1}{2}$ б. 20 к.	Штутнера въ Сиб.	
2	41	0	0	0,1083	" 20 "	Бекмана "	
3	40	0	0	0,1043	" 17 "	Бекмана "	
4	40	0	0	0,1043	" 17 "	Томе "	
5	40	0	0	0,1043	" 17 "	Келлера "	
6	36	0,177	0,177	0,194	" 14 "	Фогора "	
7	39	0	0	0,1023	" 17 "	Петрова "	
8	37	0,181	0,181	0,202	" 17 "	Неймана въ Гол. уезд.	
9	39	0,190	0,190	0,218	60° Ц. далъ тѣ же результаты)	" 17 к.	Цейслера въ Нарвѣ.
10	39	0,190	0,190	0,218	60° Ц. да- лъ тѣ же результаты).	" 17 к.	Цейслера въ Нарвѣ.

ТАБЛИЦА II.

Совмѣстное опредѣленіе количества сивушного масла въ водкахъ, продаваемыхъ въ С.-Петербургѣ, аппаратами Герцифельда, Штутнера и Рейтнера.

№№ по по- рядку.	% алкоголя.	Содержаніе сивушного масла въ % по апп. Герцифельда.	Содержаніе сивушного масла въ % по апп. Штутнера и Рейтнера.	Цѣна.	ЗАВОДЫ.
1	39	0,128	0,128	$\frac{1}{2}$ б. 17 к.	Бекмана въ Сиб.
2	39	0,043	0	" 20 "	Штутнера въ Сиб. отъ
3	39	0,043	0	" 17 "	Демлера и Кош.
4	40	0	0	" 20 "	Полоной въ Москвѣ.
5	40	0,128	0,128	" 17 "	Петрова въ Сиб.
6	38	0,123	0,123	" 17 "	Томе "
7	40	0	0	" 30 "	Копелена въ Москвѣ.
8	40	0	0	" 35 "	Протопопова "
9	41	0	0	" 28 "	Сивирова "
10	38	0,223	0,223	" 17 "	Облова въ Сиб.
11	40	0,1381	0,130	" 20 "	Натуса "
12	39	0,129	0,129	" 20 "	" "
13	40	0,131	0,131	1 бут. 40 "	Ланге "
14	40	0,131	0,131	$\frac{1}{2}$ б. 20 "	Томе "
15	40	0	0	" 30 "	Келлера "
16	40	0	0	" 20 "	" "
17	40	0,0242	0	" 30 "	Штутнера отъ Штутт.
		0,127	0,127	" 17 "	Бекмана въ Сиб.

) Selt. Arbeit

ТАБЛИЦА III.

Совместное определение количества свиного масла в водках, продаваемых в С.-Петербурге, аппаратами Герцфельда и моей модификации.

№№ по порядку.	% алкоголя.	Содерж. свиного масла в % по апп. Герцфельда.	Содерж. свиного масла в % по апп. моей модификации.	Цена	ЗАВОДЫ.
1	40	0	0	1/2 6.30к.	Дороговъ Нижн.-Новг.
2	39	0,128	0,128	» 17.	Фюрета въ Сиб.
3	40	0,130	0,130	1 5. 40	Лаге » »
4	45	0	0	» 1р.30	съ Кавк. изъ вин. выж.
5	45	0	0	» 1р.30	» тутов. изод.

Примечание: Изъ четырехъ пробъ водокъ московскихъ заводовъ, продаваемыхъ в С.-Петербурге, — въ оказались свободными отъ свиного масла. Не оказалась этой пробки вовсе также и въ пробъ нижегородскаго завода.

Въ слѣдующихъ таблицахъ представлены результаты исследований на свиное масло въ германскихъ водкахъ. Исследования эти были произведены Штутцеромъ и Рейтнеромъ и Зеллемъ также по методамъ Траубе и Ресе.

ТАБЛИЦА IV

Исследование водокъ на содержание свиного масла по методамъ Ресе и капиллярнотригесимомъ *) Штуттера и Рейтнера.

№№ по порядку.	Сод. св. мас. в % по методу Ресе.		Сод. св. мас. в % по капиллярнотригесимом.	Сод. св. мас. в % по методу Ресе.		№№ по порядку.	Сод. св. мас. в % по методу Ресе.		Сод. св. мас. в % по капиллярнотригесимом.
	в % по методу Ресе.	в % по методу Ресе.		в % по методу Ресе.	в % по методу Ресе.				
1	0,0	0,03	13	0,06	0,11	25	0,0	0,08	
2	0,10	0,08	14	0,10	0,10	26	0,0	0,04	
3	0,20	0,16	15	0,40	0,38	27	0,0	0,04	
4	0,30	0,19	16	0,0	0,10	28	0,0	0,04	
5	0,14	0,16	17	0,0	0,0	29	0,0	0,0	
6	0,0	0,0	18	0,0	0,0	30	0,10	0,20	
7	0,05	0,21	19	0,0	0,0	31	0,14	0,24	
8	0,05	0,15	20	0,10	0,34	32	0,04	0,08	
9	0,06	0,03	21	0,10	0,12	33	0,16	0,16	
10	0,10	0,14	22	0,70	0,90	34	0,02	0,08	
11	0,06	0,03	23	0,10	0,30	35	0,12	0,10	
12	0,06	0,06	24	0,80	0,82				

Авторы этихъ исследований отдають предпочтению методу Ресе.

*) Zeitschrift für analytische Chemie, 1887.

ТАБЛИЦА V.

Исследование водокъ на свиное масло по методу Герцфельда, произведенное Зеллемъ *).

№№ по порядку.	Цена литра въ рубрахъ.		% содержание алкоголя.	% содержание свиного масла.	№№ по порядку.	Цена литра въ рубрахъ.		% содержание свиного масла.	№№ по порядку.	Цена литра въ рубрахъ.		% содержание свиного масла.
	Цена литра въ рубрахъ.	% содержание свиного масла.				Цена литра въ рубрахъ.	% содержание свиного масла.			Цена литра въ рубрахъ.	% содержание свиного масла.	
1	—	21,58	0,0	41	50	34, 43	0,1218	81	—	36,76	0,91	
2	25	22,546	0,0734	42	45	34,47	0,0	82	72	36,79	0,12	
3	30	22,85	0,0602	43	—	34,57	0,173	83	44	36,79	0,1988	
4	—	23,65	0,1507	44	40	34,69	0,16	84	50	36,81	0,1711	
5	—	23,656	0,123	45	—	34,93	0,0772	85	50	36,83	0,03	
6	25	24,14	0,0872	46	—	34,916	0,1901	86	40	36,83	0,071	
7	—	25,05	0,2217	47	55	34,92	0,13	87	50	36,893	0,0898	
8	30	25,61	0,0423	48	—	34,93	0,018	88	48	36,96	0,018	
9	40	26,58	0,04	49	60	35,075	0,077	89	36	36,97	0,0	
10	30	27,27	0,0963	50	80	35,105	0,0706	90	40	36,95	0,1066	
11	35	27,51	0,07	51	37	35,16	0,09	91	80	37,00	0,0	
12	40	28,07	0,0	52	40	35,26	0,036	92	46	37,06	0,0	
13	30	28,11	0,1398	53	—	35,294	0,1644	93	—	37,08	0,13	
14	25	28,19	0,0	54	80	35,30	0,113	94	—	37,08	0,06	
15	35	28,22	0,03	55	64	35,34	0,042	95	—	37,20	0,0495	
16	35	28,22	0,13	56	60	35,51	0,0	96	28	37,27	0,19	
17	45	28,32	0,0825	57	40	35,55	0,1691	97	48	37,29	0,148	
18	35	28,36	0,10	58	50	35,66	0,12	98	40	37,43	0,1923	
19	30	28,73	0,0445	59	32	35,69	0,064	99	—	37,59	0,2304	
20	35	29,04	0,08	60	—	35,77	0,258	100	60	37,60	0,0	
21	80	29,11	0	61	50	35,77	0,0831	101	26	37,60	0,213	
22	40	29,13	0,04	62	50	35,81	0,0	102	—	37,68	0,0	
23	40	29,63	0,057	63	25	35,59	0,068	103	40	37,71	0,07094	
24	48	31,34	0,063	64	40	35,89	0,2859	104	40	37,79	0,13	
25	33	31,74	0,21	65	60	35,99	0,015	105	30	37,815	0,0334	
26	25	31,768	0,1194	66	40	36,08	0,06	106	80	37,816	0,059	
27	40	32,205	0,0503	67	—	36,15	0,129	107	80	37,82	0,21774	
28	30	33,82	0,023	68	—	36,155	0,0	108	40	37,86	0,091	
29	30	33,00	0,087	69	80	36,20	0,060	109	35	38,06	0,2174	
30	—	33,10	0,0	70	—	36,25	0,121	110	50	38,22	0,0255	
31	40	33,105	0,0512	71	—	36,26	0,235	111	40	38,29	0,042	
32	30	33,125	0,063	72	—	36,32	0,111	112	50	38,42	0,0595	
33	—	33,182	0,0513	73	50	36,33	0,1043	113	—	38,45	0,154	
34	30	33,26	0,173	74	30	36,45	0,1532	114	40	38,45	0,0681	
35	37	33,55	0,12	75	50	36,60	0,0367	115	—	38,50	0,161	
36	50	33,91	0,0199	76	40	36,61	0,0	116	35	38,512	0,1705	
37	45	34,09	0,123	77	80	36,62	0,1702	117	48	38,60	0,14	
38	—	34,166	0,1142	78	—	36,63	0,035	118	80	38,60	0,1206	
39	50	34,18	0,189	79	30	36,694	0,0655	119	40	38,62	0,0	
40	50	34,38	0,171	80	—	36,70	0,070	120	48	38,62	0,0086	

*) Selt. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, Viertel Band. 1888.

№№ по порядку	Цена литра в фунтах.	% содержащих ал-коголя.	% содержащих су-ршного масла.	№№ по порядку.	Цена литра в фунтах.	% содержащих ал-коголя.	% содержащих су-ршного масла.	№№ по порядку.	Цена литра в фунтах.	% содержащих ал-коголя.	% содержащих су-ршного масла.
121	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
122	30	38,62	0,0854	170	93 ¹ / ₂	41,345	0,02574	219	40	44,49	0,010
123	100	38,56	0,1509	171	—	41,35	0,188	220	40	44,57	0,086
124	80	38,56	0,175	172	60	41,39	0,083	221	40	44,61	0,07
125	—	38,87	0,169	173	25	41,52	0,2064	222	52	44,62	0,01
126	50	38,88	0,105	174	—	41,58	0,018	223	80	44,81	0,0995
127	40	38,89	0,08	175	60	41,62	0,0	224	30	44,96	0,0599
128	—	39,04	0,0	176	—	41,63	0,0	225	37	45,23	0,243
129	25	39,22	0,2433	178	60	41,70	0,2034	226	96	45,28	0,05
130	40	39,27	0,074	179	—	41,91	0,2228	228	60	45,55	0,058
131	—	39,40	0,221	180	—	41,95	0,195	229	—	45,65	0,001
132	—	39,46	0,131	181	—	42,01	0,0554	230	—	45,66	0,207
133	—	39,53	0,0	182	40	42,01	0,0	231	—	45,76	0,3098
134	50	39,54	0,0	183	40	42,02	0,07	232	80	45,83	0,46
135	30	39,59	0,1446	184	—	42,06	0,11	233	66 ¹ / ₂	46,04	0,0
136	25	39,645	0,0307	185	30	42,23	0,0	234	66 ¹ / ₂	46,10	0,0
137	50	39,68	0,0527	186	80	42,34	0,22	235	50	46,16	0,0593
138	50	39,722	0,2535	187	50	42,34	0,2727	236	30	46,17	0,1949
139	40	39,74	0,04	188	—	42,37	0,04	237	73 ¹ / ₂	46,34	0,178
140	50	39,77	0,2577	189	—	42,37	0,1932	238	80	46,36	0,0311
141	—	39,81	0,0795	190	50	42,40	0,1692	239	—	46,39	0,0
142	—	39,89	0,015	191	—	42,456	0,1933	240	66 ¹ / ₂	46,45	0,048
143	46 ¹ / ₂	39,89	0,0287	192	—	42,53	0,06	241	42	46,49	0,152
144	40	40,016	0,1655	193	40	42,65	0,189	242	30	46,495	0,0103
145	—	40,06	0,185	194	—	42,70	0,2040	243	30	46,635	0,1966
146	48	40,13	0,1853	195	40	42,73	0,014	244	80	46,64	0,19
147	37	40,14	0,03	196	40	42,97	0,0666	245	—	46,80	0,016
148	80	40,164	0,1186	197	40	43,046	0,2338	246	—	46,83	0,0
149	50	40,22	0,236	198	40	43,135	0,2485	247	73 ¹ / ₂	46,88	0,198
150	40	40,435	0,125	199	40	43,17	0,1915	248	—	46,91	0,0
151	—	40,50	0,197	200	40	43,23	0,04	249	30	46,916	0,1978
152	50	40,60	0,19	201	—	43,24	0,288	250	40	47,135	0,0438
153	49	40,60	0,11	202	40	43,26	0,06	251	73 ¹ / ₂	47,44	0,067
154	32	40,60	0,0689	203	38 ¹ / ₂	43,41	0,048	252	66 ¹ / ₂	47,53	0,177
155	—	40,62	0,057	204	—	43,46	0,0	253	—	47,885	0,085
156	40	40,684	0,1188	205	45	43,46	0,0	254	52	47,73	0,2387
157	40	40,74	0,224	206	—	43,49	0,362	255	40	49,35	0,2199
158	25	40,745	0,1443	207	40	43,59	0,042	256	—	49,405	0,5896
159	45	40,87	0,0	208	40	43,63	0,0	257	130	51,72	0,36
160	60	40,88	0,026	209	—	43,69	0,0098	258	—	53,76	0,2033
161	60	40,94	0,2721	210	—	43,79	0,02	259	—	53,95	0,5115
162	—	41,00	0,0046	211	40	43,894	0,1265	260	—	56,00	0,2133
163	—	41,05	0,1911	212	40	43,965	0,0897	261	—	57,40	0,30714
164	—	41,11	0,0	213	—	44,30	0,03	262	—	59,61	0,4387
165	40	41,14	0,1191	214	—	44,33	0,1082	263	—	60,116	0,228
166	—	41,16	0,194	215	60	44,34	0,0	264	—	69,48	0,31095
167	—	41,26	0,1924	216	30	44,35	0,1469	265	40	77,68	0,2441
168	93 ¹ / ₂	41,28	0,1277	217	—	44,416	0,0788	—	—	—	—
169	40	41,32	0,11	218	38	44,45	0,0	—	—	—	—

Изъ вышеприведенныхъ таблицъ, выражающихъ результаты из-сѣдованій на свищенное масло водокъ, какъ германскихъ, такъ и продаваемыхъ у насъ въ Петербургѣ, оказывается:

Водки, продаваемыя въ С.-Петербургѣ, по многимъ изасѣдованіямъ.

Изъ 30 пробъ продажной водки оказалось:

- 8 свободныхъ отъ свищенного масла = 26,6%
- 3 содержали свищенное масло до 0,043% = 10%
- 5 » » » 0,1% = 16,6%
- 10 » » » 0,1381% = 33%
- 1 » » » около 0,2% = 3,3%
- 3 » » » болѣе 0,2% = 10%

Германскія водки по Штутгтеру и Рейтмеру.

Изъ 35 пробъ водки оказалось:

- 11 свободныхъ отъ свищенного масла = 31,43%
- 7 содержали свищенное масло до 0,05% = 20%
- 11 » » отъ 0,05% » 0,1% = 31,43%
- 4 » » » 0,15% = 11,43%
- 1 » » » » 0,7% = 2,86%
- 1 » » » » 0,8% = 2,86%

Германскія водки по Зеллю.

Изъ 265 пробъ водки оказалось:

- 33 свободныхъ отъ свищенного масла = 12,53%
- 51 содержали свищ. масло до 0,05% = 19,4%
- 55 » » отъ 0,05% до 0,1% = 20,75%
- 37 » » » 0,01% » 0,15% = 14%
- 56 » » » 0,15% » 0,2% = 18,86
- 24 » » » 0,2% » 0,25% = 9%
- 6 » » » 0,25% » 0,3% = 2,26%
- 9 » » » 0,3% » 0,6% (5816%) = 3,41%

Изъ двухъ таблицъ, выражающихъ собою результаты изслѣдованія германскихъ водокъ,—свободныхъ отъ сивушнаго масла въ среднемъ выводѣ оказывается 21,98% водокъ, содержащихъ въ себѣ примѣсь сивушнаго масла въ количествѣ до 0,2%, оказывается 67,77%. Водокъ, продаваемыхъ въ Петербургѣ, свободныхъ отъ сивушнаго масла, по моимъ изслѣдованіямъ, оказалось 26,6% и съ примѣсью сивушнаго масла до 0,2%—62,9%.

Такимъ образомъ продажныя водки Петербурга по количеству и степени загрязненія ихъ сивушнымъ масломъ весьма сходны съ водками германскими. Причина этого заключается въ томъ, что въ С.-Петербургѣ мало въ продажѣ водокъ хлѣбныхъ, такъ какъ преобладающее большинство ихъ вырабатывается изъ картофельнаго спирта, какъ и въ Германіи.

Заканчивая этотъ трудъ, считаю своею обязанностью выразить мою глубочайшую благодарность приватъ-доценту Александру Ивановичу Сузакову за предложенную тему и тѣ совѣты и руководство, какими я пользовался во время своихъ занятій въ завѣдуемой имъ Гигіенической Лабораторіи Николаевскаго Военнаго Госпиталя.

ПРИЛОЖЕНІЕ.

Для опредѣленія примѣси сивушнаго масла въ спиртѣ разными авторами и въ разное время предложено было нѣсколько способовъ, но всѣ они оказались мало примѣнимыми въ практикѣ или по своей сложности, или по своей неточности, или по причинѣ этихъ обоихъ недостатковъ вмѣстѣ. Проверю этихъ способовъ я не занимался, но для интересующихся ими перечислю эти способы въ этомъ приложеніи.

1. Примѣсь сивушнаго масла въ спиртѣ легко можетъ быть открыта обоняніемъ, но такъ какъ не всѣ одинаково могутъ распознавать этимъ способомъ, то для этой качественной реакціи существуютъ еще особенныя приемы. Извѣстѣйшіе изъ этихъ приемовъ основаны на способности ѣдкаго кали удерживать въ себѣ сивушное масло при нагреваніи и на встряхиваніи съ хлороформомъ и эфиромъ.

По первому смѣшиваютъ 50 к. с. изслѣдуемаго спирта съ 3—4 граммами раствора ѣдкаго кали, встряхиваютъ смѣсь, выпариваютъ до $\frac{1}{10}$ первоначальнаго объема, такъ что почти выпариваютъ весь спиртъ—и остатокъ насыщаютъ сѣрной кислотой, при чемъ развивается ясный запахъ сивушнаго масла.

По второму приему разбавляютъ спиртъ равнымъ количествомъ воды, встряхиваютъ съ хлороформомъ и эфиромъ и послѣ выпариванія ихъ развивается также характеристическій запахъ сивушнаго масла.

Кромѣ того, замѣчено (Bouvier), что примѣсь сивушнаго масла, равная 0,5% и 1%, распознается JK, который въ такомъ спиртѣ производитъ буроватое окрашваніе ¹⁾.

¹⁾ Repert. für analyt. Chemie. 1881.

2. Водка или спирт, при исследовании на содержание сивушного масла, разводится равным количеством воды; затем этой смесью смачивают пропускную бумагу, после того в течении получаса выпаривают спирт и затем исследуют бумагу на запах. Прибавка к смеси спирта и воды глицерина, в объем $\frac{1}{10}$, дает возможность лучше исследовать запах, который при этом дольше держится на бумаге.

Если сивушное масло содержится в спирте только в минимальных количествах, то запах необходимо концентрировать, что достигается таким образом, что бумагу оставляют в смеси глицерина и воды на 24, 36 и 48 часов. Если в водке находятся эфирные масла, отбывающие запах, то они должны быть отделированы. Остаток после дистилляции смешивают с таким же объемом воды, который был до дистилляции, и затем исследуют запах (способ Hager's)¹⁾.

3. *Способ Uffelman's*²⁾. Если к капле амилового спирта в бѣлой фарфоровой чашечке прибавить 1,5 к. с. концентрированной сѣрной кислоты, то при осторожном подогревании капля окрашивается в желтозолотистый цветъ. В пробирномъ цилиндрѣ этотъ цветъ также появляется, при чемъ при перегревании цветъ становится красноатомельнымъ. При такой окраскѣ смесь надо разбавить водою до слабожелатаго окрашивания. Въ спектральномъ аппаратѣ появляются между *F* и *G* явное поглощение нѣсколько ближе къ первому, къ *G* замѣтно выступает постепенное потемнѣние. На этомъ Uffelman основываетъ возможность доказательства амилового спирта во всякой алкогольной жидкости.

Смешиваютъ исследуемую жидкость съ эфиромъ, сильно встряхиваютъ и прибавляютъ затемъ столько воды, сколько нужно для того, чтобы растворенный въ эфирѣ алкоголь вмѣстѣ съ первымъ выделился. Слой эфира снимаютъ, выпариваютъ, обрабатываютъ каплей сѣрной кислоты и после осторожнаго нагревания и появления желатаго цвета исследуютъ подъ спектроскопомъ. Присутствие 0,03% сивушного масла, по мнѣнію Uffelman'a, можетъ быть распознано.

¹⁾ Pharm. Centralbl. 1881.
²⁾ Archiv für Hygiene 1884.

Остается только вопросомъ, не вызывается ли замѣненное явленіе какими-либо другими тѣлами, тѣмъ болѣе, что самъ авторъ признается, что въ эфирной вытяжкѣ настоящаго Bordeaux нашлетъ то же явленіе.

Для контроля Uffelman рекомендуетъ одну часть эфирнаго остатка смешивать въ фарфоровой чашечкѣ съ 2 каплями свеженриготовленнаго раствора Methylviolett'a, который посредствомъ 2-хъ капель раствора 1% соляной кислоты дѣлается зеленымъ. Если находится амиловый спиртъ, то при встряхиваніи, изъ зеленого раствора онъ извлекаетъ красное вещество изъ свеженриготовленнаго раствора фуксина, который чрезъ 1% растворъ соляной кислоты дѣлается слабо-лиловымъ.

Важно при этомъ исследованіи имѣть въ виду частое нахождение въ большинствѣ спиртныхъ жидкостей фурфурола, который значительно вредитъ вышеизложенному способу. Для контроля слѣдуетъ еще прибѣгать реакціи Жорисена, описанную мною выше.

4. *Способъ Otto*. Чтобы опредѣлить сивушное масло въ водкѣ по этому способу, смешиваютъ и встряхиваютъ водку съ эфиромъ. После выпариванія эфира, амиловый спиртъ остается въ остаткѣ и узнается по запаху. Чтобы сдѣлать приблизительное количественное опредѣленіе, то после выпариванія эфира остатокъ окисляютъ сѣрной кислотой и хромокислымъ кали. Получаемая валерьяновая кислота превращается въ баритовую соль и взвѣшивается. Проверенный по порученію профессора König'a способъ этотъ оказался неточнымъ¹⁾.

5. *Способъ Otto* былъ модифицированъ Marquardt'омъ. Для исследования сивушного масла въ водкѣ употребляютъ, по Marquardt'у, 150 грм. водки, разводять водою до содержанія 12—15 нѣсовыхъ процентовъ алкоголя и трижды выбалтываютъ съ 50 к. с. чистѣйшаго хлороформа (хлораль-хлороформа), каждый разъ около $\frac{1}{4}$ часа. Каждый разъ хлороформъ отдѣляютъ раздѣлительной воронкой. Весь собранный такимъ образомъ хлороформъ трижды по $\frac{1}{4}$ часа промывается одинаковымъ объемомъ воды. По отмытіи такимъ образомъ спирта отъ хлороформа, послѣдній закупориваютъ въ склянкѣ съ

¹⁾ Repertorium für analyt. Chemie 1881.

раствором 5 грм. двуххромовкислого кали въ 30 к. с. воды и 2 грм. JH_2O , и нагреваютъ при 85°C . при частомъ взбалтываніи въ течение 6 часовъ. Затѣмъ отгоняютъ хлороформъ до 20 к. с. остатка въ колбѣ, прибавляютъ въ нее еще 80 к. с. воды, еще отгоняютъ хлороформъ до 5 к. с. Дистиллятъ смѣшиваютъ съ углекислымъ баритомъ и 30 минутъ нагреваютъ съ обращеннымъ холодильникомъ. Наконецъ хлороформъ отгоняютъ, жидкость фильтруютъ и вышариваютъ. Остатокъ растворяютъ нѣсколькими каплями воды, добавляють до объема 100 к. с. и 50 к. с. изъ нихъ титруютъ, определяя хлористый барій. Одна часть барія равна 1,221 части амидоваго алкоголя ¹⁾.

Штутцеръ и Рейтмеръ ²⁾ находятъ этотъ способъ крайне хлопотливымъ, связаннымъ съ большою потерей времени и, несмотря на все это, вовсе неточнымъ.

6. *Способъ Savalle* ³⁾. Смѣшиваютъ 10 к. с. сѣрной кислоты уд. вѣса, по Боме, 66° съ 10 к. с. наслѣдующаго алкоголя, доводить до кипѣнія, затѣмъ охлаждають и наблюдаютъ за полученной окраской жидкости. Чистый алкоголь не даетъ никакой окраски, между тѣмъ какъ загрязняющіи его примѣси сообщаютъ алкоголю желто-коричневую окраску, которая тѣмъ болѣе будетъ выражена, чѣмъ больше содержится этихъ примѣсей. Для получения оцѣнки содержанія этихъ примѣсей Savalle устрояетъ наборъ изъ десяти стенокъ, различно окрашенныхъ, въ которыхъ измѣненіе ниваса окраски отъ одного стекла до другого соответствуетъ повышенію въ содержаніи загрязняющихъ примѣсей 1 часть на 1000 частей. Такой наборъ Savalle называлъ «диафнометромъ». Слѣдовательно, если окраска изслѣдуемаго спирта соответствуетъ 5° диафнометра, то это указываетъ на содержаніе загрязняющихъ примѣсей, въ количествѣ 5 на 1000. Этотъ способъ давно уже принимается въ Швеціи официально при изслѣдованіи продажныхъ водокъ.

¹⁾ Доброславинъ, Гигіена 1882.

²⁾ Repert. für analyt. Chemie. 1885.

³⁾ Annales d'Hygiène publique et de médecine légale, Juillet 1888.

ПОЛОЖЕНІЯ.

1. Способъ Резе для количественнаго опредѣленія сивушнаго масла въ водкахъ, въ модификаціи Герцфельда, является въ настоящее время однимъ изъ наиболѣе удобныхъ, легкихъ, скорыхъ и вмѣстѣ съ тѣмъ точныхъ способовъ этого рода.

2. Способы Траубе по своей скорости и легкости заслуживаютъ полнаго вниманія специалистовъ. Усовершенствованіе въ отсчитываніи десятыхъ долей капли въ стаагмометеръ и причины невѣрности показаній капилляриметера, указанныя профессоромъ Зеллемъ, существенно улучшаютъ и точность этихъ аппаратовъ.

3. Водки петербургскихъ заводовъ по количеству и степени ихъ загрязненія сивушнымъ масломъ совершенно сходны съ германскими водками. Причина этого явленія заключается въ томъ, что какъ тѣ, такъ и другія производятся изъ одного и того же продукта—картофельнаго спирта. Имѣющіяся въ продажѣ въ Петербургѣ водки московскихъ заводовъ вполне свободны отъ примѣсей сивушнаго масла.

4. Амидовый спиртъ, по большинству изслѣдователей, составляетъ сильный ядъ и наивреднѣйшую примѣсь въ водкахъ.

5. Борьба съ пьянствомъ въ Россіи должна вестись на тѣхъ же началахъ, которая положена въ основаніе системъ

(Готенбургская система), давших въ примѣненіи ихъ къ практикѣ весьма успѣшные результаты, а именно: а) сосредоточеніи торговли спиртными напитками въ рукахъ болѣе нравственнаго элемента, чѣмъ тотъ, который ведетъ эту торговлю въ средѣ нашего народа; б) замѣнѣ водки другимъ напиткомъ, по цѣнѣ доступнымъ народу, здоровымъ и въ то же время съ малымъ содержаніемъ алкоголя; в) строгомъ надзорѣ за отсутствіемъ въ водкахъ свиупаго масла.

6. Хлороформъ, приобретаемый у петербургскихъ дрогистовъ, содержитъ значительное количество постороннихъ примѣсей, которыя не могутъ оставаться безъ вліянія на качества этого столь цѣннаго въ хирургической практикѣ средства. Вслѣдствіе этого хлороформъ, приобретаемый для цѣлей врачебныхъ, непременно долженъ подвергаться дестилляціи рефракціоннымъ способомъ.

7. Успѣшное леченіе больныхъ во всѣхъ лечебныхъ заведеніяхъ въ высшей степени зависитъ отъ правильнаго и достаточнаго питанія больныхъ, а потому примѣняемая въ послѣднее время организациа нашихъ военно-лечебныхъ заведеній, въ которыхъ приходится доволствоваыъ больнымъ на ограниченныи посуточный отпускъ, рѣзко отражается на успѣхахъ леченія ихъ.

Curriculum vitae.

Лекарь Василій Ивановичъ Воскресенскій, уроженецъ Ярослав. губ. сынъ священника, вѣроисп. правосл., родился въ 1848 году. По окончаніи средне-образовательнаго курса въ Ярославской духовной семинаріи, выдержалъ экзаменъ для поступленія въ Императорскую Медико-Хирургическую Академію, въ которую и былъ принятъ въ 1868 году. Окончилъ здѣсь курсъ съ званіемъ лекаря въ 1873 году. Въ 1874 году опредѣленъ на службу въ Хасавъ-Юртовскій военный госпиталь младшимъ ординаторомъ. Въ 1875 году назначенъ младшимъ врачомъ 163-го пѣхотнаго Ленкоранскаго полка. Въ 1876 году прикомандированъ къ Новороссійскому военному полугоспиталю, обращенному на время войны 1877—78 годовъ въ Крымскій военный госпиталь, при которомъ исполнялъ обязанности ординатора. Въ 1879 году назначенъ старшимъ врачомъ въ лазаретъ Нахичеванской мѣстной команды, обращенный въ 1884 году въ Нахичеванскій мѣстный лазаретъ; въ должности старшаго врача этого лазарета состоитъ въ настоящее время.

Имѣеть орденъ Св. Станислава 3-й степени и темно-бронзовую медаль за войну 1877—1878 года. Въ 1887 году прикомандированъ къ Императорской Военно-Медицинской Академіи въ числѣ врачей для усовершенствованія. Экзаменъ на степень доктора медицины выдержалъ въ теченіе 1888 года.

ОПЕЧАТКИ.

СТРАН.	СТРОКА.	Напечатано:	Следует читать:
8			
16	30 сверху	и картофели	из картофели
20	11 „	эфиро уксусной	эфира уксусной
26	29 „	равновесокъ	равновесовъ
39	20 „	большонъ	большемъ
45	10 „	этотъ оказывается	оказывается
48	2 „	упелчение	изображение
51	32 „	= 9,1%	= 0,11%
65	15 „	было	были
	табл. VIII		
	графа 5 и 6	70,4. 70.	79,4. 79,0
67	13 сверху	= 0,952,	0,9521,