

И. В. ГЕБЛЕР и В. Г. ИГНАТЮК.

СКОРЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАННИДОВ В БАДАНЕ .



ТОМСК.

1928.

Скорый способ определения танидов в бадане.

В настоящее время известно чрезвычайно большое число методов анализа растительных дубильных материалов (по Грассеру свыше 73¹⁾); из них наиболее распространенными являются — метод Левенталья, американский метод, метод фильтрования Проктера и метод взбалтывания, принятый международным союзом химиков, как официальный метод. Для кожевенной промышленности СССР ВЕМ'ом — (Всероссийский единый метод) разработана подробная инструкция, точно предусматривающая все детали работы по официальному методу²⁾.

Метод Левенталья объемный и основан на предположении, что при окислении разрушаются только таниды. В качестве окислителя применяется марганцево-кислый калий (хамелеон). Все остальные из перечисленных выше методов основаны на адсорбции танида кожаным порошком и работа по ним ведется весовым путем. Схематично ход анализа, в случаях применения кожаного порошка, представляется так. От подлежащего исследованию дубильного материала тщательно отбирается средняя проба, размалывается в порошок на специальной мельнице, полученный размол перемешивается и из него берут навеску в 15—20 грамм для анализа. Навеску размолотого материала выщелачивают сначала холодной, а затем горячей водой и в части полученной водной вытяжки определяют весовым путем общее количество дубильных и недубильных веществ. Другую же часть вытяжки подвергают обработке кожаным порошком до полного поглощения дубильных веществ и в обездубленном таким образом растворе определяют количество недубильных веществ. Разность между общим количеством выщелоченных веществ и веществ недубильных, выраженная в % от взятой навески дает искомое процентное содержание дубильных веществ в испытуемом материале.

Результаты анализов получаемые по этим методам для производственных, практических целей могут считаться вполне удовлетворительными, но все они чрезвычайно мешкотны, требуют для своего выполнения наличия хорошо оборудованной лаборатории и большой тщательности со стороны ведущего анализ химика. В силу этого, применение указанных методов для оценки растительных дубильных материалов, на местах их покупки и приема иногда связано со значительными затруднениями, а часто и вовсе невозможно.

В таких случаях был бы удобен предложенный профессором Шредером более простой способ оценки растительных дубильных материалов. Его способ основан на определении плотности (удельного веса водных вытяжек из исследуемых дубильных материалов³⁾).

По Шредеру берут 50—100 грамм тонко измолотого дубильного материала, настаивают на протяжении 24 часов в литре воды, имею-

¹⁾ Грассер. „Руковод. для хим. лабор. кожев. производства“.

²⁾ В. Е. М. Москва 1925.

³⁾ А. А. Давыдов. „Простой способ определения дубленых веществ“. Москва 1923. Переделка из книги: Dr Schröder. „Einfache Methode zur Bewertung der Gerbstoffe“. Föbeberg in sa. 1922.

щей температуру 15°C. Полученный раствор отфильтровывают от мути, определяют плотность сока ареометром или барометром и по таблицам, отдельным для каждого вида растительных дубильных материалов, находят количество дубильных веществ, соответствующее наблюдаемой плотности. Профессор Шредер разделил каждый из дубильных материалов на 3 разряда по содержанию в нем дубильных веществ: на худший, средний, и лучший сорта, определил в них содержание дубильных веществ по весовому методу, по способу Левенталья и по удельному весу, путем настаивания на холоду, и, сопоставив эти данные, составил таблицы для некоторых дубильных материалов, как то: для дубовой коры, еловой коры, валонеи, мираболан, мимозы, диви-диви, альгоробилы и сумаха.

Позднее Антелиус и Меркель составили аналогичные таблицы для ивовой и березовой коры.

Развивающееся у нас в настоящее время баданное дело и связанные с ним заготовки больших количеств бадана выдвигают настоятельную потребность в простом и легко доступном каждому методе оценки бадана на заготовительных пунктах. Мы считаем, что легкость и скорость оценки бадана будут в значительной степени достигнуты, если для определения общего количества экстрактивных веществ воспользоваться ареометрическим методом (как у профессора Шредера), а для определения таннидов использовать способ азо-сочетания предложенный проф. И. В. Геблер.

Для этой цели нами составлены прилагаемые в конце статьи таблицы.

Фундаментом для этих таблиц послужили данные 150 анализов, произведенных нами в 1927 году для Сибирского Баданного Бюро.

Анализы велись по американскому методу с заменой в нем взбалтывания (вытяжки с кожаным порошком при определении нетаннидов) фильтрованием через Проктеровские фильтры.

Оставляя в стороне результаты этого исследования, т. к. это в данном случае не является нашей целью, приводим лишь те данные и наблюдения, которыми мы воспользовались для составления таблиц.

Достаточно большое число образцов бадана из различных мест его произрастания (образцы поступали от экспедиций, работавших в районах: Алтая, Саян, Енисея и Озера Байкал) и данные исследований проф. И. В. Геблера¹⁾, инженера Якимова²⁾, и инж. В. П. Маркова³⁾ дают возможность констатировать, что бадан с содержанием дубящих веществ ниже 13% и выше 31-го является редким исключением. Эти цифры и приняты нами за предельные, крайние значения для таблиц.

В процессе составления таблиц пришлось отказаться от способа проф. Шредера и предлагаемый им настой на холоду заменить экстрагированием водой при температуре 90—100°, до полного извлечения таннидов из взятой навески корья.

Основанием для подобной замены послужили следующие соображения. При получении вытяжки путем настаивания на холоду выделяются в первую очередь, главным образом, легко растворимые таннины и небольшие количества таннидов, а общая сумма выше-

¹⁾ И. В. Геблер. „Некоторые данные о бадане“. Отдельн. оттиск из „Извест. Томского Технолог. Института Т. 45 № 3 за 1924 г.

²⁾ Инж. Якимов. „Техническое растение бадан“. Новосибирск 1927 г.

³⁾ В. П. Марков. „Исследование дубильных растений центрального Алтая“. Известия Т. Т. И. Т. 43 № 1.

лоченных веществ находится в сильной зависимости от таких факторов, как температура, при которой производится настаивание, степень измельчение корья и частота и интенсивность перемешивания настоя. Поставленные опыты подтвердили, что при не соблюдении этих условий получаются противоречивые результаты. Так, 4 настоя из одной и той-же средней пробы дали:

Температура	Степень размола	Количество экстрактивных веществ в процентах	Количество таннидов в процентах
15—16° С.	Тонкий	16,19	3,22
15—16° С.	Средний	16,00	3,30
15—16° С.	Средний	12,86	2,07
20° С.	Крупный	17,10	3,51

Как видно из приведенной таблицы, общее количество экстрактивных веществ подвергается довольно сильным колебаниям и извлекается всего лишь 30—40% экстрактивных веществ, тогда как 70—60% их остаются в корне.

Удельные же веса вытяжек зависят, главным образом, от общей суммы находящихся в растворе веществ и, повидимому, изменение содержания таннидов в растворе заметного влияния на удельный вес его не оказывает, если общая сумма растворенных веществ остается прежней. Определения удельного веса, производившиеся для каждого из 150-ти анализов, подтверждают это предположение. В качестве иллюстрации приводим удельные веса трех вытяжек и данные анализа для них, произведенного по американскому методу.

№№ по рядку	Удельн. веса	Количество экстрактивных веществ в процентах	Количество таннидов в процентах	Количество нетаннидов в процентах
1	1,0029	51,01	26,34	24,67
2	1,0028	60,62	24,05	26,57
3	0,0021	46,55	24,18	22,37

Сравнивая вытяжки первую и вторую видим, что незначительной разности в содержании экстрактивных веществ соответствует и едва уловимое изменение в удельном весе, несмотря на то, что соотношение между содержаниями таннидов и нетаннидов в обоих случаях различно. Сравнив же вытяжки вторую и третью, найдем, что содержания таннидов в них почти равны, но тем не менее удельный вес последней вытяжки отличается на семь единиц в четвертом знаке.

Что-же касается до порядка составления самих таблиц, то следует сказать, что упомянутые выше 150 определений уд. веса вытяжек

были приняты нами как ориентировочные данные, а для составления самих таблиц было отобрано 10 образцов бадана с таким содержанием экстрактивных веществ, что полученные из них вытяжки дали возможность определить для 1-ой таблицы десять точек: 0,42, 0,48, 0,56, 0,60, 0,66, 0,72, 0,78, 0,84, 0,90 и 0,96. Эти точки таблицы приняты нами за основные, а остальные, промежуточные точки могли бы быть найдены интерполированием, но наличие готовых вытяжек дало нам возможность не прибегая к интерполяции найти и все промежуточные точки экспериментальным путем. Для этого соответствующие вытяжки разбавлялись водой до нужной крепости.

Для приготовления вытяжек мы брали навески измельченного на мельнице «Эксельсиор» бадана, точно соответствующие 30 граммам сухого вещества; настаивали их в 600 куб. см. дистиллированной воды, на протяжении 24 часов, при комнатной температуре и затем подвергали экстракции в экстракторе Проктера при темп. 90—100°C. Экстрагирование производилось до полного выделения из навесок всего количества содержащихся в них таннидов. Пробой на полноту экстрагирования служила реакция с желатиной.

Добавление воды при экстрагировании регулировалось так, чтобы объем полученной вытяжки был несколько менее литра. По окончании экстрагирования вытяжка, нагретая до полного осветления (до 80—90°C.), для растворения выпавших в осадок флобафенов отфильтровывалась от взвешенной в ней мути, охлаждалась до 17,5°C. и доводилась водой в мерной колбе точно до литра.

Для составления таблицы № 1 определялась крепость вытяжки тщательно проверенным ареометром и затем для каждой вытяжки был произведен поверочный анализ по американскому методу. Способ составления таблицы № 2 для количественного определения таннидов в бадане по методу азо-сочетания дан в главе «Определение количества таннидов».

ТЕХНИКА ОЦЕНКИ БАДАНА.

Вся работа по оценке бадана при помощи предлагаемых таблиц может быть подразделена на следующие, легко доступные каждому операции.

1. Отбор средней пробы.
2. Определение влаги.
3. Приготовление вытяжки.
4. Определение плотности вытяжки.
5. Определение количества таннидов.

1. Отбор средней пробы.

Правильная постановка этой операции имеет неоспоримо важное значение. Только при внимательном и добросовестном отношении к отбору средней пробы можно дать гарантию в том, что данные анализа соответствуют действительному среднему содержанию веществ в подвергающемся оценке бадане. Так, напр., у Грассера находим — «Правильный отбор пробы дубильных материалов требует точного знания содержания таннидов в отдельных частях дубильного материала. Нередко случается, что различные химики, получившие для анализа несколько образцов одного и того-же дубильного материала, получают

различные результаты при анализе их и причина этого явления может заключаться не в неточности примененных методов исследования, но в неправильном взятии образцов для анализа»¹⁾).

Далее он приводит цифры, иллюстрирующие разнообразие в составе отдельных образцов одного и того же дубильного материала, могущего быть в одной партии.

Для бадана таких данных в литературе пока нет, но на основании имеющихся у нас наблюдений можно уже утверждать, что и бадан в данном случае не представляет исключения и разнообразие в составе отдельных образцов его столь же велико, как и для других растительных дубильных материалов.

Так, напр., образцы бадана плохой сушки (темно-бурый излом) показали всего лишь от 9 до 14% таннидов, а образцы покрытые плесенью — от 15 до 18%, тогда как нормальные образцы, отобранные из этой же средней пробы, содержали от 23 до 25% таннидов. Кроме того замечено, что листья всегда содержат более таннидов, чем корни; в черешках же, наоборот, содержание таннидов значительно падает.

Все это при отборе средней пробы, безусловно должно учитываться.

Во избежание неправильного отбора пробы для этого установлены следующие нормы¹⁾).

I. Для корьевого материала в вязанках.

Отбирается минимум 3% от общего количества вязанок; из середины вязанок, при помощи пилы или острого топора (а лучше на корьерезке) отрезаются из середины кусочки длиной 2—4 см. Все кусочки собираются и перемешиваются. Если образец получается слишком большой, то его тщательно размешивают и отбирают средний образец, который ни в коем случае не должен весить менее 1-го килограмма.

II. Измельченные корьевые и мелкие дубильные материалы.

Отбирают минимум 5% от общего количества мешков, рассыпают послойно на гладком, чистом полу в одну кучу, затем основательно перемешивают. Из кучи, перпендикулярно к ее поверхности и проникая до пола через все содержимое, берут в нескольких местах образцы и тщательно перемешивают их. Если получится слишком большая проба, то пропускают через мельницу для дубильных материалов, для получения однородного помола и отбирают минимум 0,5 килограмма, как среднюю пробу.

Размол больших количеств бадана, а особенно когда он плохо высушен, сопряжен обычно с большой затратой времени. Во избежание этой безцельной затраты времени можно поступать следующим образом. От каждого корня, взятого в среднюю пробу, отрубить топором (или отрезать на корьерезке) кусочки длиной 2—3 сантиметра так, чтобы в сумме они составили не менее 0,5 кг., а тогда такое количество бадана размолоть не представит труда.

Для размол бадана можно рекомендовать мельницу «Эксцельсиор» представленную на рисунке № 1 и ударную мельницу (рис. 2). Для отбора средней пробы удобно пользоваться ручной корьерезкой (рис 3).

¹⁾ Грассер. „Руковод. для лабораторий кож. производства“. Москва 1923 стр. 334.

²⁾ Грассер. „Руководство по лаборатории кож. производства“. Москва стр. 337.

Покончив с отбором средней пробы и размолот, измельченный бадан следует тщательно переменять и отвешать на ручных аптекарских весах с роговыми ашками диаметром не менее 12 см. по возможности точно 50—100 грамм для определения влаги.

Оставшееся количество измельченной пробы, для предохранения от высыхания следует сыпать в банку с плотно закрывающейся пробкой.

2. Определение влаги.

Применение в условиях приемных пунктов обычного метода определения влаги высушиванием определенной навески вещества до постоянного веса в сушильном шкафу при темп. 100—150°C., помимо мешкотности, представит целый ряд и других затруднений. К таковым следует отнести: а) необходимость частых взвешиваний на точных химических весах, для того чтобы уловить конец сушки и б) необходимость строгой регулировки температуры в пределах 100—105°C, т. к. при более низкой температуре не будет гарантии в полном удалении всей влаги из навески и медленная сушка поведет к окислению таннидов во взятой навеске бадана, что вместе взятое даст искажение полученной цифры для влаги в сторону уменьшения, а повышение температуры выше 105°C. повлечет удаление не только влаги, но и некоторых летучих веществ, содержащихся в бадане. В последнем случае определенная влажность будет значительно выше действительной.

Все эти условия не всегда в силу тех или иных обстоятельств могут быть выполнены на заготовительных пунктах. Более удобным, скорым и простым в таких случаях является известный метод Гофмана, имеющий широкое применение в практике определения влаги в зерне. Нами были поставлены опыты определения влаги в бадане по методу Гофмана, при чем получены следующие результаты:

Определение влажности бадана в приборе Гофмана в процентах	Те же образцы в сушильном шкафу в процентах
7,50	7,40
9,60	9,51
16,70	16,57

Из приведенных примеров видно, что максимальное расхождение результатов определений по этим способам не превышает 0,13%, следовательно, метод Гофмана можно считать применимым и вполне надежным для определения влаги в бадане. Сущность метода Гофмана, как известно, заключается в следующем. Навеску испытуемого вещества нагревают до 200°C. при помощи не смешивающейся с водой жидкости. Вода из вещества перегоняется, собирается в приемник и измеряется. Для передачи тепла навеске применяется смазочное масло, а для облегчения отгонки воды — скипидарно-толуоловая смесь.

Определение влаги в приборе Гофмана (рис. 4) производится так¹⁾. В куб «А», стоящий на тагане, вливается 200 куб. см. масла и 10 куб. см. скипидарно-толуоловой смеси (скипидара 19 частей и толуола 1 часть), всыпается 50—100 грамм измельченного, испытуемого материала, содержимое куба взбалтывается, в горло куба вставляется перегонная, коленчатая труба «В», к ней привинчен отвесный холодильник «С», а к нему привешивается приемник «D», представляющий собой стеклянную, градуированную трубку с грушевидным уширением вверху. В крышку куба вставляется термометр «Е» так, чтобы ртутный сосуд его был погружен в жидкость в кубе. В воронку «F», вставленную в крышку куба, наливается 50 куб. см. скипидарно-толуоловой смеси (кран «G» при этом закрыт). Затем куб нагревается газовой горелкой или керосинкой примус до 180°C. и эта температура поддерживается на протяжении 4—5 минут, после чего открывают кран «G», быстро спускают жидкость из воронки и вновь закрывают кран. По возможности быстро нагревают куб до 200°C. и, отняв горелку, дают кубу охладиться до 180°C. Снимают приемник, вращают его около длинной оси между пальцами в ту и другую сторону, чтобы облегчить соскальзывание капелек воды со стекла и отсчитывают границу скипидарно-толуолового слоя и осевшей под ним воды.

Так как масло и скипидар растворяют некоторое количество воды, то к отсчету, в виде поправки, прибавляют 0,2 куб. см. Если, напр., отсчет дал 16,2 куб. см. воды, то следовательно, в бадане ее содержится 16,4 куб. см. и если было взято 100 грамм измельченного бадана, то это составит 16,4% от навески.

После каждого опыта котел, перегонная трубка и приемник тщательно прочищаются и споласкиваются толуолом.

Все определение влаги по способу Гофмана укладывается в 16—20 минут, тогда как обыкновенный способ для воздушно-сухого бадана требует затраты около двух часов, а для сырого и более.

3. Приготовление вытяжки.

Предлагаемая таблица рассчитана на 30 грамм абсолютно сухого бадана, следовательно, для приготовления вытяжки, влажного или воздушно-сухого бадана потребуется несколько большее количество, которое на основании уже определенной влажности может быть найдено с достаточной степенью точности. Положим, что испытуемый бадан показал 10% влаги, тогда если взять для экстрагирования 30 грамм этого бадана, то окажется, что абсолютно сухого вещества в нем будет

$$\text{только} \quad - \frac{30 \times 10}{100} = 27 \text{ грамм. По таблице же требуется 30}$$

грамм абсолютно сухого вещества. При добавлении недостающих 3 гр.

$$\text{будет внесено еще} \quad - \frac{3 \times 10}{100} = 0,3 \text{ грамма влаги. Следовательно}$$

для вытяжки необходимо взять $30 + 3 + 0,3 = 33,3$ грамма бадана с влажностью равной 10%.

Расчитав таким образом, количество влажного бадана, соответствующее 30 граммам сухого вещества, берут навеску на ручных аптекарских весах из того размола, что ранее, до определения влаги был

¹⁾ „Товароведение“. под ред. Никитинского и Петрова Москва 1923, том IV, стр. 61.

ссыпан в банку и замачивают в 400 куб. см. воды при комнатной температуре. Замачивание следует производить в лабораторном, стеклянном стакане емкостью не менее 600—700 куб. см. Замочка длится 12 часов. Вода для замочки и последующего экстрагирования должна быть дистиллированной и только в крайнем случае можно пользоваться мягкой речной или дождевой водой, но предварительно ее необходимо прокипятить и отфильтровать через вату.

По истечении 12 часов, полученный настой и все содержимое стакана, в котором производился настой переносят в экстрактор Проктера

А. Ю. 11 октября 1928 года.

ра и приступают к экстрагированию при температуре 90—100°C.

Экстрактор Проктера (рис. 5) состоит из железной или медной бани «А», в гнезда которой вставлены обыкновенные лабораторные стаканы «В» (стеклянные или лучше фаянсовые). В каждом из стаканов находится коленчатая сифонная трубка «С», на коротком колене которой укреплен форфоровая воронка «Д», наполненная стеклянной ватой и затянутая кисеей. Стеклянная вата не дает мелким частицам бадана проникать в пересифониваемую вытяжку, а кисея удерживает стеклянную вату. На длинное колено сифонной трубки одета резиновая трубка с зажимным краном «Е», заканчивающаяся для удобства сливания стеклянным наконечником. Сифонные трубки устанавливаются в нужном положении держалками «F», укрепленными на штативах. Один из штативов показан на рисунке. Приемниками для вытяжки служат литровые мерные колбы «G».

Для нагрева бани до 100° вполне достаточно одна керосинка «Примус».

Работа на экстракторе производится так. Наполнив воронку «Д» стеклянной ватой и затянув кисеей, опускают ее на дно стакана и укрепляют держалкой, затем в стакан вносят, приготовленный вышеописанным способом, настой и нагревают до 80°C. При этой температуре выдерживают не менее часа, сливают при помощи сифонной трубки полученную горячую вытяжку и, закрыв зажим «Е», снова наливают в стакан «В», 200—300 куб. см. дистиллированной воды. Нагревают до кипения и, выдержав не менее часа, сливают в мерную колбу. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не достигнут полного извлечения всего количества таннидов содержащихся в навеске, при чем отдельные порции свежей воды регулируют так, чтобы по окончании экстрагирования количество полученного экстракта не превышало одного литра; в противном случае явится необходимость упаривать раствор для доведения объема его до литра. При прибавлении воды достаточно придерживаться указанной выше нормы 200—300 куб. см. для каждой отдельной порции.

В конце экстрагирования жидкость, стекающая по сифонной трубке становится совершенно прозрачной и слабо окрашенной (редко безцветной); но этих внешних признаков недостаточно для суждения о конце экстрагирования и всегда необходима проба на полноту экстракции. Проба эта производится так. Из сифонной трубки набирают в пробирку 3—5 куб. см. жидкости и затем осторожно приливают 3—4 капли 10%-го раствора желатины. Если при этом появится белый, обесмысленный осадок, то это указывает на то, что экстракция еще не закончена. Избыток желатины растворяет образовавшийся осадок, поэтому при проведении реакции следует пользоваться капельницей и раствором желатины прибавлять осторожно, по каплям. Для того, чтобы освоиться

с реакцией и приобрести навык распознавать осадок танидов с желатиной, рекомендуется проделать эту реакцию, взяв для опыта 2—3 куб. см. раствора из мерной колбы, где раствор более высокой концентрации и даст более ясную реакцию.

Раствор желатины в закрытой банке может сохраняться не портясь долгое время, поэтому его удобно заготовить сразу в достаточном количестве. Для этого 100 грамм чистой поваренной соли и 10 грамм желатины растворяют в литре горячей воды и полученный прозрачный раствор сливают для хранения в банку с плотно закрывающейся пробкой. При хранении в открытой посуде в растворе быстро появляется плесень вследствие того, что желатина служит хорошим субстратом для различного рода грибов. По окончании экстракции, набранные в мерных колбах вытяжки содержат, обычно, довольно много мути, прошедшей через стеклянную вату. Для удаления ее, вытяжку нагревают до 80—90 градусов (для растворения осевших при охлаждении флорабинов — продукты окисления танидов) и фильтруют через фильтровальную бумагу. Для сокращения времени затрачиваемого на фильтрование можно бумагу заменить гитроскопической ватой. Для этого горло воронки следует заткнуть возможно малым количеством ваты. Отфильтрованную вытяжку охлаждают, опусканием в холодную воду, до температуры 16—17°C. и, дополнив чистой водой до метки на шейке колбы, приступают к последней операции — определению плотности вытяжки.

4. Определение плотности вытяжки.

Для этой операции необходимо иметь стеклянный цилиндр, емкостью не менее литра, термометр, проволочную, медную мешалку и ареометр (рис. 6). На рис. 7 показан отдельно ареометр Боме, на шейке которого нанесены деления от 0 до 2 градусов Боме. Шкала этого ареометра разделена так, что дает возможность производить отчеты с точностью до 0,02° Боме, а деля на глаз расстояния между мелкими делениями шкалы, можно получить и отсчеты с точностью до одной сотой доли градуса Боме. Жирные цифры слева 0, 1 и 2 показывают целые градусы, а цифры справа: 0,00, 10, 20 и т. д. соответствуют десятым долям градуса Боме. Каждая десятая часть градуса разделена на 5 частей так, что одно деление соответствует двум сотым градуса.

Так как показания ареометра находятся в большой зависимости от температуры вытяжки, то необходимо всегда знать температуру, для которой отградуирован ареометр и строго придерживаться этой температуры. Эта температура в большинстве случаев указывается на шейке ареометра. Обычно, ареометры градуируются для температуры 15 и 17,5°C. и снабжаются соответствующими пометками или на шейке, или на самом теле ареометра. При составлении таблицы мы пользовались ареометром рассчитанным при 17,5°C., следовательно, во время определения плотности вытяжки с помощью нашей таблицы необходимо следить за тем, чтобы температура вытяжки была точно 17,5°C. Для этой цели, поместив термометр в колбу с вытяжкой, опускают ее на несколько минут в холодную или горячую воду, взбалтывают и добиваются получения нужной температуры. При небольших отклонениях температуры от 17,5°C. нет необходимости затрачивать время на охлаждение или нагревание вытяжки, а можно, произведя замерку при любой температуре, внести затем поправки на температуру в полученную отсчетом величину для плотности вытяжки по прилагаемой ниже таблице.

Для определения плотности вытяжки поступают следующим образом. Переливают вытяжку из мерной колбы в стеклянный цилиндр, перемешивают мешалкой, удаляют образовавшиеся на поверхности вытяжки пену и пузырьки воздуха, затем, держа пальцами за конец шейки, осторожно погружают в цилиндр ареометр и, дождавшись момента, когда ареометр придет в равновесие, делают отсчет по шкале. Вследствие прилипания жидкости к стеклу, вокруг шейки ареометра образуется маленький холмик из жидкости, называемый мениском. Отсчет следует производить по верхнему краю этого мениска, при чем глаз производящего отсчет должен находиться на одной горизонтали с верхним краем мениска, как это показано стрелкой на рис. 6.

Произведя отсчет, записывают температуру вытяжки и показание ареометра. Если температура вытяжки была точно $17,5^{\circ}\text{C}$. и пользовались ареометром с пометкой на шейке: « $17,5^{\circ}\text{C}$.», то сразу обращаются к таблице № 1 и по графе «Плотность вытяжки» подыскивают соответственное содержание экстрактивных веществ во взятой навеске бадана.

Если же температура вытяжки отлична от $17,5^{\circ}\text{C}$., то необходимо предварительно внести поправку на температуру по таблицам поправок и вероятное содержание веществ находить для исправленной плотности вытяжки; в противном случае неизбежна грубая ошибка.

Таблица поправок на температуру для ареометра рассчитанного при $17,5^{\circ}\text{C}$.

При температуре вытяжки	Отнять из показания ареометра	При температуре вытяжки	К показанию ареометра прибавить
11,0° C	0,12° Be	18,0° C	0,01° Be
11,5	0,11	18,5	0,02
12,0	0,10	19,0	0,03
12,5	0,09	19,5	0,04
13,0	0,08	20,0	0,06
13,5	0,07	20,5	0,07
14,0	0,06	21,0	0,09
14,5	0,05	21,5	0,11
15,0	0,05	22,0	0,12
15,5	0,04	22,5	0,13
16,0	0,03	23,0	0,15
16,5	0,02	23,5	0,16
17,0	0,01	24,0	0,17
17,5	0,00	24,5	0,18

Пользование этой таблицей поправок поясняем на примере. Допустим, что температура вытяжки оказалась равной 16°C ., а на шейке ареометра имеется пометка « $17,5^{\circ}\text{C}$..». Показание ареометра при этом было $0,88^{\circ}\text{Be}$, тогда прежде чем обращаться к таблице № 1 для определения общего количества экстрактивных веществ вносим поправку: она по таблице поправок равна $0,03$, тогда $0,88 + 0,03 = 0,91^{\circ}\text{Be}$ и будет действительная плотность вытяжки.

Точно также, и при работе с ареометром, шкала которого рассчитана для 15°C ., нет необходимости в каких-либо поправках, и можно прямо пользоваться таблицей для определения экстрактивных веществ, если температура вытяжки будет точно 15°C .. В случаях же отклонений от этой температуры, необходимо, либо довести температуру вытяжки до 15°C ., нагреванием или охлаждением, или же внести в отсчет поправку на температуру по таблице аналогичной вышеприведенной.

Таблица поправок на температуру для ареометра рассчитанного для 15°C .¹⁾

При температуре вытяжки	Отнять из показани- я ареометра	При температуре вытяжки	К показанию арео- метра прибавить
10,0° C	0,00° Be	15,5° C	0,01° Be
10,5	0,08	16,0	0,02
11,0	0,07	16,5	0,04
11,5	0,06	17,0	0,05
12,0	0,06	17,5	0,06
12,5	0,05	18,0	0,07
13,0	0,04	18,5	0,09
13,5	0,03	19,0	0,10
14,0	0,02	19,5	0,12
14,5	0,01	20,0	0,13
15,0	0,00	20,5	0,14

Способ пользования этой таблицей точно такой-же как и для предыдущей.

5. Определение количества танидов.

Для этой последней и наиболее важной операции при оценке ба- дана мы предлагаем воспользоваться методом азо-сочетания, предложенным проф. И. В. Геблер и разработанным в дипломной работе студента Томского Гос. Университета Маслова¹⁾. Сущность этого метода

¹⁾ Таблица заимствована из книги: Давыдов. „Простой“ способ опред. дубильных веществ. Москва 1923 г. стр. 14.

²⁾ Маслов. Дипломная работа на тему: „К методике количественного определения танидов“. Доложена в Томском Отделении Русского Физико-Химического Об-ва.

основана на том обстоятельстве, что таниды, благодаря своему феноло-подобному строению, обладают способностью входить в реакцию азосочетания с диазотированными аминами, образуя при этом нерастворимые оксиазокрасители. При этом весь танид оттитровывается вполне определенным количеством диазораствора и по числу кубиков израсходованного раствора диазония представляется возможность судить с достаточной степенью точности о содержании танидов в вытяжке, если предварительно установить экспериментальным путем необходимое количество раствора диазония определенного титра, потребное для осаждения, допустим, одного процента танидов из некоторого объема вытяжки, содержание танидов в которой, определено по любому из известных методов. Подобные опыты были поставлены студентом Масловым, при выполнении упомянутой выше работы, при чем оказалось, что помимо достаточной надежности (— отклонения в результатах определений по способу азосочетания и по способу Проктера не превышают 0,4%) этот метод заслуживает внимания кроме того и в смысле относительной простоты техники его выполнения и, что особенно важно, в смысле ничтожно малой затраты времени. При наличии готового титрованного раствора диазония, все определение укладывается в 5—10 минут, тогда как затрата времени на определение танидов по методам Проктера, В. Е. М.'а и др. измеряется часами. Работа Маслова велась параллельно производившемуся нами исследованию бадана по поручению Сибирского баданного Бюро, что дало возможность Маслову пользуясь готовыми вытяжками проанализированными нами по американскому методу, поставить свыше 80 опытов и установить некоторый коэффициент, относительно американского метода, который при делении на него весового количества диазо-соединения израсходованного на титрование определенного объема вытяжки дает искомое содержание танидов в бадане, соответствующее содержанию танидов, какое получилось бы при анализе вытяжки по американскому методу. Величина этого коэффициента найдена равной 0,00596.

Зная, что этот коэффициент получен при титровании вытяжки с содержанием 22% танидов (по американскому методу) раствором диазония, титр которого равен 0,0144, при чем на 25 куб. см. вытяжки израсходовано 9,2 куб. см. диазораствора, легко вычислить аналогичный коэффициент для диазораствора любого титра.

Для простоты пользования предлагаемым методом и для устранения возможных ошибок при вычислениях нами составлена готовая таблица для $\frac{1}{20}$ N раствора хлористого пара-нитро-фенилдиазония. Пользуясь этой таблицей, сразу без вычислений можно по числу кубиков диазораствора, израсходованных на титрование 20 куб. см. вытяжки, найти содержание танидов в бадане. (При пользовании этой таблицей необходимо иметь в виду, что она составлена применительно к вытяжкам из 30 грамм абсолютно сухого бадана, следовательно, для вытяжек из количеств бадана больших или меньших 30 грамм абс. сухого вещества, конечно, непригодна).

При массовом производстве определений, что неизбежно на заготовительных пунктах, необходимо всегда иметь заранее приготовленное, достаточное количество титрованного диазораствора.

Как известно, большинство диазорастворов неустойчивы и более или менее быстро подвергаются распаду под влиянием таких факторов, как прямой свет и проч. Для устранения этого нежелательного явления были поставлены опыты увеличения стойкости растворов диазо-

тированного пара-нитро-анилина. Для этой цели были использованы указания, имеющиеся в германских патентах: 85387 28/X—1894 г.; 89437 21/I—1896 г. и 28874 24/X—1893 г. Этими патентами предлагается получение стойких диазониев в виде так называемых азофоров, выпариванием до суха растворов диазония, в присутствии небольшого избытка минеральной кислоты и какой нибудь соли: сульфата (Na_2SO_4), хлористого цинка (ZnCl_2), или сернокислого алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

Видоизменение и комбинация условий указанных в вышеприведенных патентах дали возможность установить, что раствор диазотированного пара-нитро-анилина при прибавлении к нему сульфата и некоторого избытка соляной кислоты может сохраняться в темном месте 10—15 дней без ощутительных изменений в титре и только по истечении этого промежутка времени появляется необходимость в проверке титра диазораствора по β -нафтолу. Количество сульфата и соляной кислоты необходимые для придания стойкости диазораствору будут даны ниже вместе с указаниями относительно приготовления титрованного раствора пара-нитро-анилина.

Техника определения танидов в бадане по методу азосочетания

а) приготовление титрованного раствора пара-нитро-фенил-диазония и

б) титрование вытяжки раствором хлористого пара-нитро-фенил-диазония.

Приготовление титрованного раствора хлористого пара-нитро-фенил-диазония.

Таблица рассчитана для $\frac{1}{20}$ N диазо-раствора. Для приготовления литра такого раствора следует иметь:

Пара-нитро-анилина	6,90 грамм.
Соляной кислоты	40,00 грамм.
Нитрита	4,5 грамм.
Сульфата	28 грамм.

(Избыток соляной кислоты и сульфата необходимы, как выше было указано для сообщения стойкости диазораствору). Прием приготовления диазораствора таков. Отвесить точно 6,9 гр. пара-нитро-анилина, всыпать в небольшой стеклянный стаканчик, прилить 20 куб. см. соляной кислоты и слегка подогреть на спиртовке для полного растворения взятой навески паранитроанилина. Вылить полученный раствор в размолотый мелкими кусками лед, помещенный в стакане (лучше в фторированном) емкостью не менее 600—700 куб. см. и, при помешивании стеклянной палочкой, охладить раствор до 4—5°C. По охлаждении, в раствор (с образовавшимся осадком хлористо-водородной соли паранитроанилина) всыпать 4½ грамма сухого нитрита натрия (NaNO_2). Всыпание производить быстро, при энергичном размешивании и не допускать повышения температуры выше 5°C. По окончании реакции, признаком чего служит осветление раствора и исчезновение осадка, прибавить остальные 20 куб. см. соляной кислоты, 28 гр. сульфата и, по растворении последнего, отфильтровать раствор от мути и непрореагировавшего паранитроанилина. Отфильтрованный раствор перелить в мерную литровую колбу и дополнить дистиллированной водой до метки на шейке колбы.

Раствор следует сохранять в посуде из темного стекла, в месте защищенном от действия прямого света, т. к. свет является одним из важных факторов обуславливающих разложение диазо-соединений.

Приготовленный таким образом раствор хлористого пара-нитро-фенил-диазония, в силу недостаточной чистоты исходных продуктов, неточностям в процессе работы и неполноты реакции диазотирования всегда будет содержать весовое количество диазо-соединения отличное от теоретически рассчитанного для $1/20$ N раствора. Поэтому необходимо установить титр раствора, т. е. определить весовое количество хлористого пара-нитро-фенил-диазония действительно находящееся в одном куб. см. приготовленного раствора.

Титр диазораствора устанавливается по химически чистому β -нафтолу с температурой плавления 122°C . Отвесив точно 7,2 гр. β -нафтола, растворить в 300 куб. см. дистиллированной воды, к которой добавлено 6 гр. едкого натра и дополнить водой в мерной литровой колбе до метки. При точном взвешивании β -нафтола и отмеривании воды при той температуре, которая указана на колбе, можно считать, что титр приготовленного таким образом раствора β -нафтола будет равен 0,0072, т. е. один куб. см. раствора содержит 0,0072 гр. β -нафтола.

Для установки титра диазораствора поступают следующим образом. Набирают пипеткой 20 куб. см. раствора β -нафтола, разбавляют его в стакане до 300—400 куб. см. дистиллированной водой и по окисляют разбавленной уксусной кислотой для нейтрализации свободной щелочи. Подкисление производить осторожно, по каплям, так, чтобы последняя, избыточная капля вызывала бы образование мути. Затем в раствор прибавляют 3 гр. уксусно-кислого натрия и осторожно приливают из бюретки диазораствор, до тех пор, пока весь β -нафтол, содержащийся во взятых 20 куб. см. раствора, не будет переведен в азо-краситель.

Конец реакции узнают «пробой на вытек». Для производства пробы берут стеклянной палочкой каплю раствора из стакана вместе со взмученным в ней осадком азо-красителя и помещают ее на фильтровальную бумагу. Капля эта растекаясь по бумаге, образует в середине красное пятно от нерастворимого красителя, вокруг которого будет заметен достаточно широкий ореол — вытек безцветного или слабо окрашенного раствора. Теперь возьмем чистой стеклянной палочкой каплю содового раствора соли R (натриевая соль 3; 6 дисульфокислоты β -нафтола) произвольной концентрации и опустим ее на фильтровальную бумагу вблизи от первого вытека. Растекаясь, эта капля дойдет до первого вытека и если там был избыток диазония, то соль, реагируя с ним, даст красную полоску в месте слияния вытеков, что служит указанием на то, что раствор перетитрован, т. е. из бюретки прилит избыток диазораствора. Если же красной полоски не получилось, то следовательно, в растворе находится избыток β -нафтола. Для того чтобы убедиться в этом, берут каплю свежего диазораствора (только не из бюретки) и помещают вблизи первого вытека, если при этом в месте слияния первого и нового вытека получилась окраска, то следовательно избыток β -нафтола очевиден и титрование не закончено. Если же и в этом случае окрашенной полоски нет, то титрование можно считать законченным.

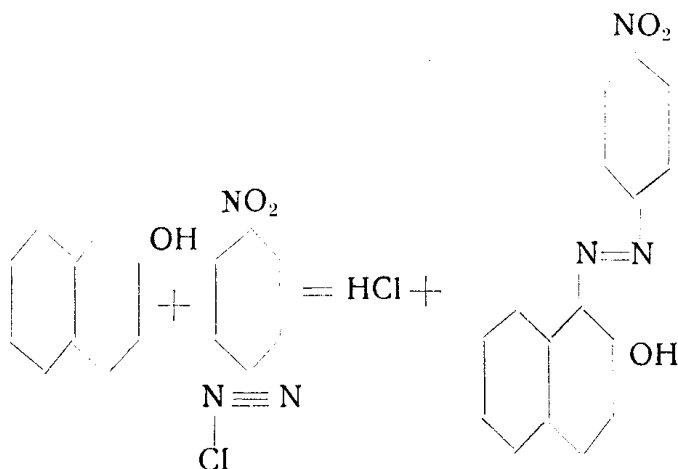
Многократным повторением пробы на вытек на протяжении второй половины титрования можно точно уловить конец реакции азосочетания между β -нафтолом и хлористым пара-нитро-фенил-диазоном.

Уловив конец титрования, делают отсчет по шкале на бюретке и записывают число кубиков диазораствора, израсходованное на титрование 20 кубиков раствора β -нафтола. Отсчет производится с точностью до десятых долей кубика.

Допустим, что на титрование 20 куб. см. раствора β -нафтола израсходовано 22,05 куб. см. диазо-раствора. Тогда титр диазо-раствора можно найти путем следующих рассуждений.

Титр раствора β -нафтола, как выше было указано, равен $T_{\beta\text{-нафтола}} = 0,0072$, а тогда 20 куб. см. его содержат: $0,0072 \times 20 = 0,144$ гр. β -нафтола.

Взаимодействие между β -нафтолом и хлористым пара-нитро-фенил-диазонием выражается уравнением:



которое показывает, что на одну молекулу β -нафтола расходится одна молекула хлористого пара-нитро-фенил-диазония.

Молекулярный вес β -нафтола равен 144,00, а молекулярный вес хлористого пара-нитро-фенил-диазония 185,492. Зная молекулярные веса и уравнение реакции можно составить следующую пропорцию:

$$\frac{185,492}{144} = \frac{x}{0,144} \quad \text{откуда} \\
 x = \frac{185,492 \times 0,144}{144} = 0,18547 \text{ гр.}$$

Здесь «X» — весовое количество хлористого пара-нитро-фенил-диазония потребное для перевода в азокраситель 0,144 гр. β -нафтола. Диазо-раствора же, как выше было указано, на титрование израсходовано 22,05 куб. см., поэтому один куб. см. нашего диазораствора содержит:

$$\frac{0,18547}{22,05} = 0,00925 \text{ гр. хлористого пара-нитро-фенил-диазония. Сле-}$$

довательно титр этого диазораствора = 0,00925.

При точном соблюдении всех указанных выше норм и условий при приготовлении растворов и титровании нет необходимости повторять все приведенные нами вычисления, а можно воспользоваться готовой цифрой 0,18547, показывающей весовое количество хлористого пара-нитро-фенил-диазония потребное для перевода в краситель 0,144 грамма β -нафтола, содержащихся в 20 куб. см. раствора и, разделив на эту цифру число куб. см. диазораствора, израсходованных на титрование, получить искомый титр диазо-раствора. Итак для определения титра диазо-раствора можно пользоваться формулой:

$$T_{\text{диазо}} = \frac{0,18547}{a}, \text{ где}$$

«а» — отсчет по бюретке, число куб. см. диализора раствора пошедшее на титрование 20 куб. см. раствора β —нафтола титра 0,0072.

Найдя таким образом титр диализора раствора записывают его на этикетке склянки, в которой хранится раствор и приступают к определению танинов в вытяжке титрованием.

Титрование вытяжки раствором хлористого пара-нитро-фенил-диазония.

Для этого следует набрать пипеткой 25 куб. см. тщательно перемешанной вытяжки в стакан емкостью 400—500 куб. см., разбавить водой до 100—150 куб. см., прибавить 3 гр. уксусно-кислого натрия и титровать раствором титрованного хлористого пара-нитро-фенил-диазония до тех пор, пока проба на вытек не даст положительных результатов. Проба на вытек производится точно также, как и при установке титра диализора раствора, и отличается от нее только лишь тем, что в месте слияния вытеков появляется не красная, а оранжево-коричневая окраска.

Уловив конец титрования, записывают число куб. см. диализора раствора, израсходованное на оттитровывание вытяжки и по таблице находят процентное содержание танинов в бадане. Но при этом необходимо иметь в виду, что таблица рассчитана для $\frac{1}{20}$ нормального раствора хлористого-пара-нитро-фенил-диазония, имеющего титр 0,00927 и если титр диализора раствора, употребленного на титрование вытяжки разнится от этого значения в третьем или четвертом знаке, то прежде чем обращаться к таблице необходимо внести поправку в отсчет.

Допустим, что на титрование 25 куб. см. вытяжки израсходовано 20,5 куб. см. диализора раствора титра 0,00900, тогда как $\frac{1}{20}$ N диализора раствора имеет $T=0,00927$, тогда для приведения отсчета к $\frac{1}{20}$ N раствору можно составить следующую пропорцию:

$$\frac{x}{20,5} \times \frac{0,00900}{0,00927}, \text{ откуда}$$

$$x = \frac{0,00900}{0,00927} \times 20,5 = 0,970 \times 20,5 = 19,885 \text{ куб. см.}$$

Здесь «Х» — число куб. см. $\frac{1}{20}$ диализора раствора соответствующее 20,5 куб. см. раствора титра 0,00900.

Следовательно, в таблице необходимо подыскивать процентное содержание танинов, соответствующее не 20,5 куб. см., а 19,885. Ближайшая цифра в графе «число куб. см. диализора раствора, пошедшее на титрование» будет 20,0 куб. см. и для данного примера искомое содержание танинов в бадане по таблице равно 15,56%. В разобранной нами пропорции отношение:

$$\frac{0,00900}{0,00927} = 0,970 \text{ для одного и того же}$$

титра является величиной постоянной и может служить коэффициентом для приведения отсчета при титровании к $\frac{1}{20}$ N раствору диализора.

Итак, в случаях, когда установленный титр диализора раствора разнится от теоретического $\frac{1}{20}$ N титра более чем на 5 единиц в четвертом знаке в сторону уменьшения, следует за поправочный коэффициент

$$\text{(обозначим его буквой «К»)} \text{ принять отношение: } K = \frac{T}{0,00927}$$

где «Т» — титр диализора раствора установленный по β —нафтолу и всякий раз, прежде чем обращаться к таблице, умножить отсчет при титровании на этот коэффициент «К».

Таблица № 1.
для определения общего количества экстрактивных веществ в бадане
ареометрическим методом.

Температура вытяжки	Крепость вытяжки		Вероятное содержание экстрактивных веществ в вытяжке
	Градусы Боме	Удельный вес	
17,5° С	0,40	1,0027	25,75
"	0,42	1,0028	26,69
"	0,44	1,0030	27,87
"	0,46	1,0031	29,20
"	0,48	1,0033	30,60
"	0,50	1,0034	31,98
"	0,52	1,0035	33,10
"	0,56	1,0037	34,47
"	0,56	1,0038	35,78
"	0,58	1,0040	37,02
"	0,60	1,0041	38,43
"	0,62	1,0042	39,81
"	0,64	1,0044	41,20
"	0,66	1,0045	42,53
"	0,68	1,0047	43,96
"	0,70	1,0048	45,26
"	0,72	1,0050	46,46
"	0,74	1,0052	47,70
"	0,76	1,0052	48,86
"	0,78	1,0054	50,13
"	0,80	1,0055	51,44
"	0,82	1,0056	52,73
"	0,84	1,0058	54,04
"	0,86	1,0059	55,46
"	0,88	1,0061	56,78
"	0,90	1,0062	58,09
"	0,92	1,0063	59,32
"	0,94	1,0065	60,63
"	0,96	1,0066	61,85

Таблица № 2.

для количественного определения таннидов в бадане по методу азосочетания.

Из литра вытяжки, приготовленной из 30-ти грамм бадана набирают пипеткой точно 25 куб. см. и титруют $\frac{1}{20}$ N раствором диазотированного пара-нитро-анилина.

Число куб. см. диазораствора пошедшее на титрование	Вероятное содержание таннидов в бадане	Число куб. см. диазораствора пошедшее на титрование	Вероятное содержание таннидов в бадане
16,5	12,84%	29,0	22,57%
17,0	13,14	29,5	22,96
17,5	13,62	30,0	23,35
18,0	14,00	30,5	23,74
18,5	14,40	31,0	24,12
19,0	14,79	31,5	24,51
19,5	15,17	32,0	24,90
20,0	15,56	32,5	25,29
20,5	15,95	33,0	25,68
21,0	16,34	33,5	26,07
21,5	16,72	34,0	26,46
22,0	17,11	34,5	26,85
22,5	17,50	35,0	27,23
23,0	17,89	35,5	27,62
23,5	18,28	36,0	28,01
24,0	18,67	36,5	28,40
24,5	19,06	37,0	28,79
25,0	19,45	37,5	29,18
25,5	19,84	38,0	29,57
26,0	20,23	38,5	29,96
26,5	20,62	39,0	30,35
27,0	21,00	39,5	30,74
27,5	21,40	40,0	31,13
28,0	21,79	40,5	31,52
28,5	22,18	41,0	31,91



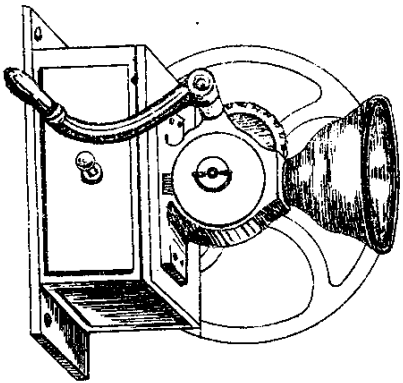


Рис. 1.

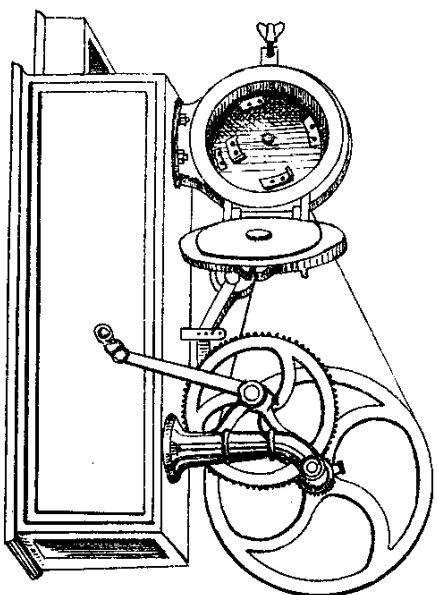


Рис. 2.

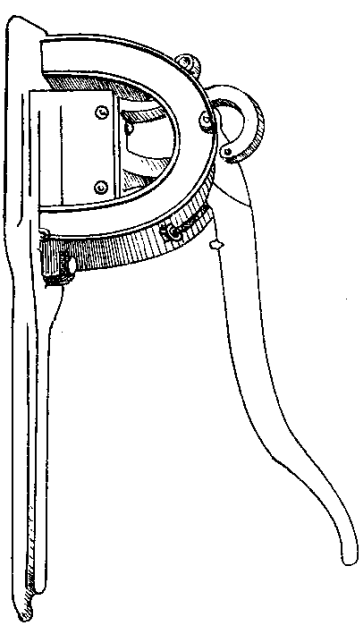


Рис. 3.

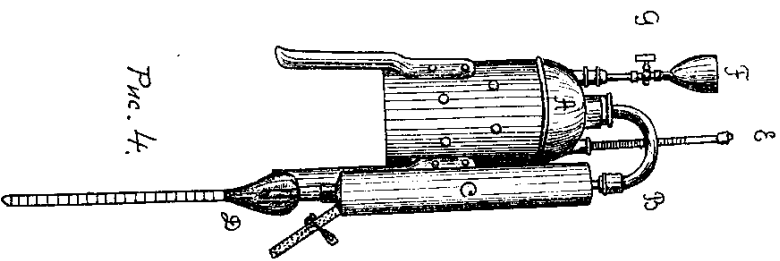


Рис. 4.

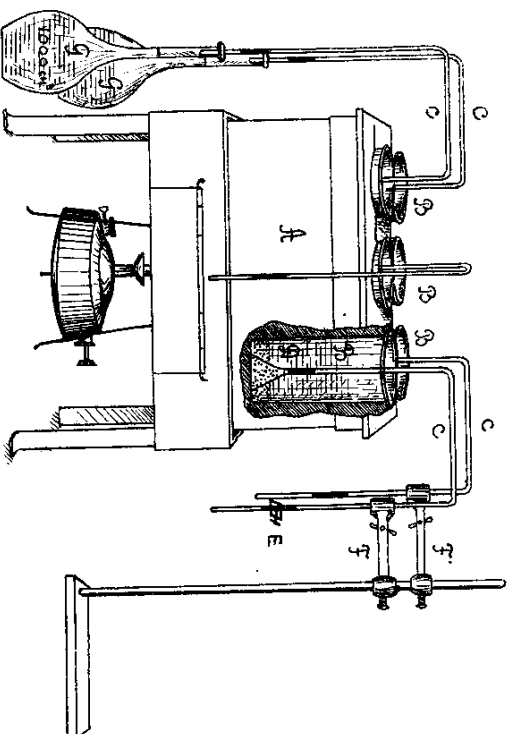


Рис. 5.

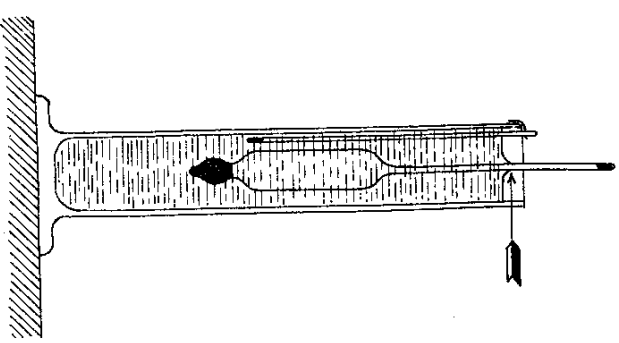


Рис. 6.

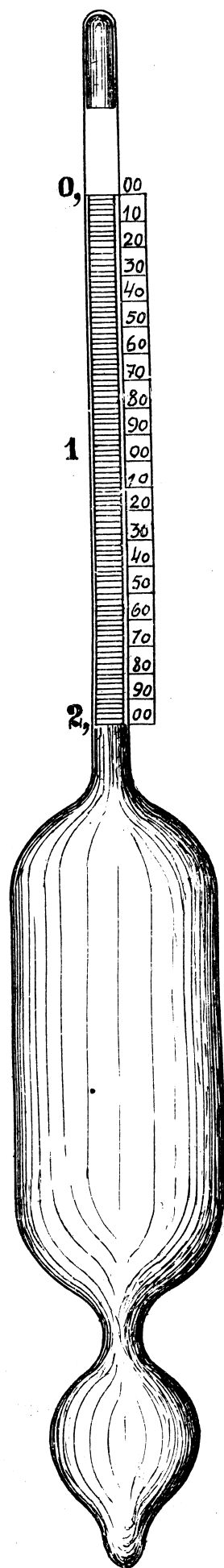


Рис. 7.