

А. П. Беззубов

ХИМИЯ
ЖИРОВ

ДИЩЕПРОМІЗДАТ

Книга состоит из двух частей.

В первой части приводятся общие сведения о жирах, подробно рассматривается химия жиров, восков, жирных кислот, алкоголей, глицеридов.

Описаны новейшие достижения отечественной химической науки в области синтеза поверхностно активных веществ и промышленного производства на их основе высокоэффективных моющих средств без применения растительных масел и животных жиров.

Во второй части дан материал для практических работ в лаборатории по контролю производства.

Книга предназначена в качестве учебника для учащихся техникумов.

Рецензенты: В. В. БУХАРИН, В. П. РЖЕХИН.

Спецредактор В. П. РЖЕХИН.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Создание материально-технической базы коммунизма в течение двух десятилетий является главной экономической задачей советского народа. Большая роль в осуществлении этой задачи принадлежит техническому прогрессу — внедрению в промышленность новой техники и передовой технологии, базирующихся на достижениях современной науки.

В принятой XII съездом программе КПСС сказано, что в создании материально-технической базы коммунизма значительное место должно быть уделено развитию химической промышленности.

Успешное развитие химической промышленности дает возможность расширить работы по усовершенствованию технологических процессов изготовления синтетических жирозаменителей, моющих средств и многих новых продуктов народного потребления.

Жировая промышленность, тесно связанная с химической и потребляющая значительные количества продуктов сельского хозяйства, выросла в крупную отрасль народного хозяйства.

Быстрыми темпами наращиваются производственные мощности по получению синтетических моющих средств, заменяющих мыла из натуральных жиров.

Сельское хозяйство в нашей стране благодаря заботам партии и правительства успешно развивается, и продукция его из года в год растет, в том числе растет и производство семян масличных культур.

Задачи, поставленные XII съездом партии, определяют необходимость значительного увеличения выпуска продукции жировой промышленности. Это потребует привлечения в промышленность новых кадров инженерно-технических работников, обладающих необходимыми знаниями.

Задача наших учебных заведений дать такие знания учащимся.

Работая над вторым изданием учебника «Химия жиров», автор стремился принять посильное участие в выполнении этой большой и важной задачи.

Во втором издании коренным образом переработаны разделы о восках, о методах контроля на предприятиях и о теплотехнических показателях жиров. Дополнены главы о природных жирах и их заместителях. Дано в новом изложении описание физических и химических показателей жиров. Второе издание включает новые разделы о синтетических жирозаменителях и поверхностноактивных веществах с описанием методов их анализа.

Неоценимую услугу в издании данного учебника оказали автору старший научный сотрудник ВНИИЖа кандидат технических наук В. П. Ржехин и инженер В. В. Бухарин.

ХИМИЯ ЖИРОВ

ГЛАВА I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ЖИРАХ

В народном хозяйстве страны жиры имеют большое значение. Они являются одной из основных составных частей пищи человека. Жиры служат также основным сырьем для жировой промышленности при изготовлении различных видов пищевых жиров, мыла, олифы, глицерина и других ценных продуктов народного потребления.

Жиры широко распространены в природе. Они входят в состав животных и растительных организмов. У растений жир содержится главным образом в семенах, причем у злаковых — в зародышах семян. Содержание жира в семенах различных растений колеблется в широких пределах (табл. 1).

Таблица 1

Название семян	Содержание жира в %	Название семян	Содержание жира в %
Пшеница (зародыши) . . .	7,0—8,0	Кокосовый орех (копра) .	65,0—72,0
Рожь (зародыши) . . .	9,0—12,0	Мак	45,0—55,0
Кукуруза (зародыши) . . .	40,0—50,0	Лен	37,0—47,0
Соя	15,0—26,0	Рапс	38,0—45,0
Хлопчатник	17,0—26,0	Перилла	42,0—51,2
Горчица	25,0—37,0	Арахис (ядро)	35,0—55,0
Подсолнечник	33,0—57,0	Клещевина	45,0—60,0
Рыжик	36,0—44,0	Куижут	48,0—62,0
		Кориандр	17,0—21,0

У животных жир сосредотачивается главным образом на внутренних органах и в подкожной клетчатке, особенно в брюшной полости. У морских животных и рыб много жира находится в печени. Обладая низкой теплопроводностью, жир в подкожном слое служит хорошим изолятором тепла, предохраняя животных от охлаждения. Это свойство жира очень важно для морских животных, например китов, моржей, тюленей и пр. Благодаря значительной толщине подкожного слоя жира эти животные легко переносят пребывание в холодной воде морей и океанов.

Одновременно жир (резервный) у животных играет роль аккумулятора химической энергии, которую организм использует при недостатке пищи.

Значительное количество жира в виде эмульсии находится в молоке млекопитающих. Так, в женском молоке содержится 3—4% жира, в коровьем 3,2—4,6%, в козьем — 5%, в молоке северного оленя — до 22%, а в молоке дельфина — до 46%.

Природные жиры легче воды. Их удельный вес колеблется в пределах от 0,908 до 0,970. Исключением является жир, неправильно называемый японским воском. Он при 15° С несколько тяжелее воды. Все жиры нерастворимы в воде. В органических растворителях, например в этиловом эфире, бензине, хлороформе, ацетоне, дихлорэтане, жиры хорошо растворимы. В этиловом спирте при комнатной температуре жиры практически не растворяются или растворяются незначительно. В горячем спирте растворимость их сильно повышается. Касторовое масло в отличие от других масел хорошо растворяется и в холодном спирте.

Жиры являются нелетучими веществами; при нагревании до температуры 250—300° С они разлагаются. Температура вспышки большинства жиров и растительных масел колеблется в пределах 220—260° С, а температура воспламенения выше 300° С. Жиры плохо проводят электричество.

ДОБЫВАНИЕ ЖИРОВ

Жиры как продукт питания и сырье для технической переработки добывают из масличных семян и из жиров ткани подкожной клетчатки или внутренних органов животных.

Промышленное получение жиров в настоящее время производят одним из следующих способов:

- 1) прессованием на шнековых прессах;
- 2) экстрагированием жира растворителями;
- 3) вытапливанием при нагревании паром.

На большинстве заводов применяют комбинированный способ добывания растительных масел. Первоначально масло получают прессованием, а затем остатки его извлекают растворителем.

При получении растительного масла прессованием или экстракцией масличное сырье подвергают предварительной обработке, облегчающей извлечение масла. Семена масличных растений, поступающие на производство, после первичной очистки перед складированием подсушивают до определенной влажности.

К предварительным операциям относится очистка семян от мелкого сора и крупных механических примесей. Очистку производят перед складированием и непосредственно перед переработкой.

Семена некоторых масличных растений проходят через дополнительные подготовительные операции, например хлопковые се-

мена после очистки обрабатывают еще на специальных линтерных и овлинтерных машинах для съема волокон с поверхности семян.

Переработка масличных семян включает обычно следующие основные технологические операции:

1. Обрушивание кожурных маслосемян, т. е. разрушение оболочки семян.

2. Отделение разрушенной оболочки от ядра.

3. Измельчение семян или ядер с целью разрушения их клеточной структуры.

4. Нагревание измельченных семян после предварительного увлажнения. Эта операция, называемая жарением, проводится для облегчения выхода масла из клеток семян и создания оптимальной структуры материала, пригодного для прессования.

5. Прессование выжаренного материала на шнековых непрерывно действующих прессах. Прессование бывает окончательное, проводится на шнековых прессах окончательного действия, и предварительное — на форпрессах. При окончательном отжиме в шнекпрессовой ракушке (жмыхе) остается от 4 до 6% масла, а при форпрессовании в форпрессовой ракушке остается от 8 до 12% масла. Из форпрессового жмыха остаток масла извлекают экстракционным способом.

Первую и вторую операции — обрушивание семян и отделение оболочки — производят лишь при переработке кожурных семян (подсолнечника, хлопчатника и др.). Бескожурные семена перерабатывают вместе с оболочкой. В некоторых случаях перерабатывают и кожурные семена без отделения оболочки.

Второй способ получения растительного масла — экстракционный — является наиболее прогрессивным.

В нашей стране в первую очередь строят новые экстракционные заводы и увеличивают мощность действующих.

Экстракционный способ добывания масел получил в СССР широкое развитие. В настоящее время в стране имеется много мощных экстракционных заводов, перерабатывающих семена подсолнечника, хлопчатника, клещевины, сои, кориандра и других масличных культур.

Методом экстракции получают также костные жиры.

Для экстракции применяют аппараты самых разнообразных конструкций, работающих периодически или непрерывно.

В промышленности применяются два способа получения масел экстракцией:

1) периодическая экстракция по принципу противотока в аппаратах батарейного типа, соединенных между собой по 5—8 аппаратов;

2) непрерывная экстракция в шнековых, ковшовых и ленточных экстракторах. Здесь действие растворителя сочетается с

передвижением экстрагируемого материала, экстракция масличных семян производится методом погружения или многократным орошением масличного материала растворителем.

Метод непрерывной экстракции является наиболее эффективным, и в настоящее время он почти полностью вытеснил периодический (батареиный) способ извлечения масел.

В качестве растворителя для экстракции жиров может быть использован бензин, дихлорэтан, трихлорэтилен, гексан и др. На наших заводах преимущественно применяется бензин. Он хорошо растворяет жир и меньше других растворителей извлекает нежировые вещества. Недостатком является то, что он очень легко воспламеняется. В этом отношении имеют некоторое преимущество хлорированные углеводороды. Например, дихлорэтан при соприкосновении с пламенем сначала вспыхивает, а затем гаснет. Но дихлорэтан токсичнее, чем бензин. Он лучше растворяется в воде, за счет этого увеличиваются потери в производстве, и больше извлекает посторонних нежировых веществ из масличных семян.

К достоинствам экстракционного способа следует отнести:

1) более полное извлечение жира, чем при прессовом способе (в экстракционном шроте остается от 0,6 до 1,2% масла);

2) оборудование современного экстракционного завода хотя и стоит несколько дороже, чем оборудование маслобойного завода, но срок окупаемости капитальных затрат за счет больших выходов масла меньший.

Недостатками этого способа являются:

1) огнеопасность (при пользовании бензином);

2) масло, полученное путем экстракции растворителями, содержит больше красящих и других нежировых веществ, чем масло, полученное прессовым способом, а поэтому требует дополнительной очистки.

Растительные масла, полученные экстракционным способом, применяются для пищевых целей после рафинации и дезодорации.

В лабораторной практике методом экстракции количественно определяют содержание жира в семенах и других объектах. В качестве растворителей для этого используют этиловый и петролейный эфиры.

Третьим способом получения жира — вытапливание посредством нагревания водяным паром — пользуются для извлечения животных жиров из сала-сырца и китовой ворвани.

Животное сало-сырец поступает на салотопенные заводы примерно с 10% влажности и 1,5% оболочек — белковых веществ. При хранении последние легко загнивают и вызывают порчу сала. Большая влажность создает условия для гидролиза жира, при этом повышается кислотность. На салотопенных заводах жир от белковых оболочек и излишнего количества воды от-

деляют вытапливанием. При нагревании сала-сырца водяным паром клеточки, наполненные жиром, лопаются и жир вытекает из них. Жир, лишенный оболочек, собирается сверху, а остатки — так называемая шквара — скапливаются на дне котла.

Наиболее распространенным методом является паровое салотопление в герметических закрытых котлах — автоклавах — под давлением 3—4 *ати*.

За последние годы широкое практическое применение на многих мясокомбинатах СССР получил так называемый импульсный (холодный) способ извлечения животных жиров, особенно костных.

Сущность этого метода заключается в разрушении и извлечении жировых клеток под действием импульсов, создаваемых молотками вращающегося в воде ротора, при окружной скорости 55—66 *м/сек*. При этом жир выбивается из кости или другого жирсодержащего материала.

Вода в импульсной установке должна иметь температуру не выше точки плавления жира, отделение жира от воды производят на центрифугах. Затем жир нагревают и очищают от примесей на сепараторах.

Качество извлеченного импульсным методом жира лучше, чем вытопленного сухим способом. Выход жира составляет от 75 до 90% от его исходного содержания в костях.

Холодным импульсным способом можно получать жир и из мягких тканей на том же оборудовании, которое применяют при извлечении жира из костей.

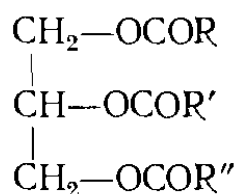
ГЛАВА II

СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ЖИРОВ

ГЛИЦЕРИДЫ

Жиры животного и растительного происхождения представляют собой сложный комплекс органических соединений. Основной составной частью всех жиров являются сложные эфиры трехатомного спирта — глицерина — и жирных кислот, называемые триглицеридами.

Такие сложные эфиры (триглицериды) имеют следующую общую формулу:



Естественные жиры в подавляющем большинстве случаев представляют собой смесь разнокислотных триглицеридов. Однокислотные триглицериды в жирах бывают лишь в том случае, если одной из кислот значительно больше, чем остальных.

Так, однокислотные триглицериды найдены в оливковом масле, в состав которого входит более 80% олеиновой кислоты. В состав касторового масла входит более 80% рицинолевой кислоты, а в состав тунгового — такое же количество элеостеариновой кислоты. В этих маслах также найдены однокислотные триглицериды соответственно рицинолевой и элеостеариновой кислот.

Однокислотные триглицериды чаще встречаются в животных жирах, чем в растительных. Так, например, в бараньем сале содержание триглицеридов насыщенных кислот (стеариновой и пальмитиновой) составляет 26% и триглицеридов ненасыщенных кислот (олеиновой и линолевой) — 4%.

Разнокислотные глицериды, присутствующие в твердых жирах, сообщают последним более однородную структуру по сравнению с теми жирами, которые имеют в своем составе значительное количество однокислотных триглицеридов.

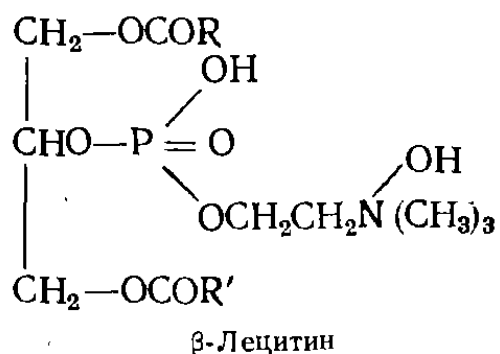
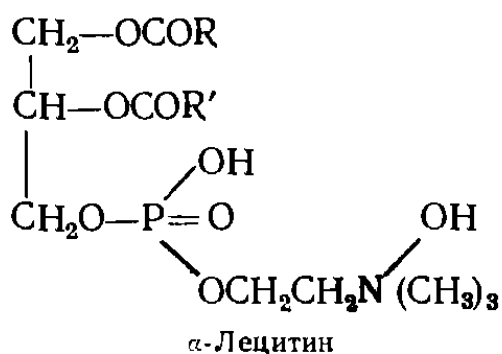
Низкомолекулярные однокислотные триглицериды (до глицеридов каприновой кислоты) в природных жирах не найдены. Эти кислоты находятся в жирах только в смеси с высокомолекулярными глицеридами.

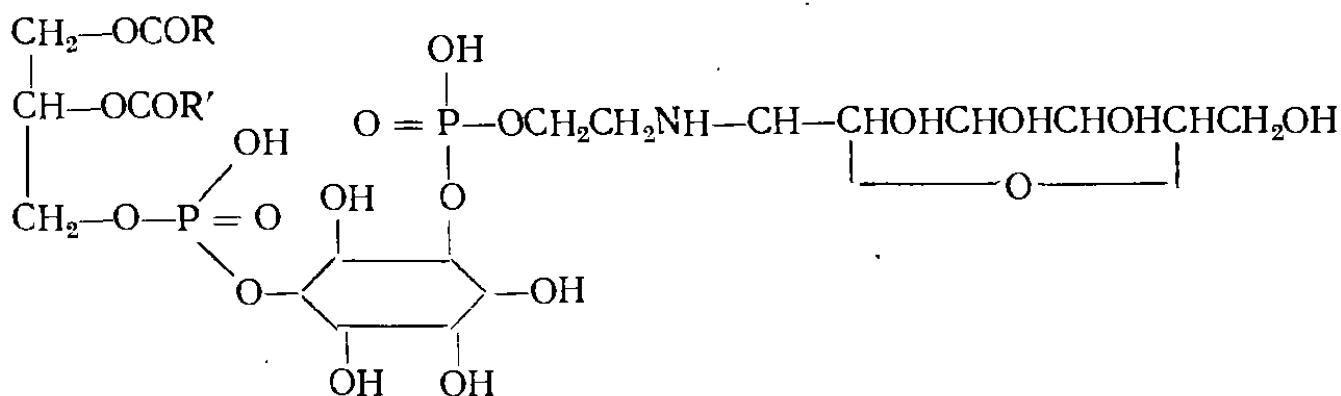
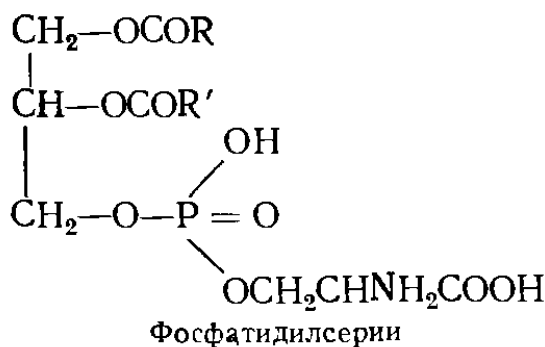
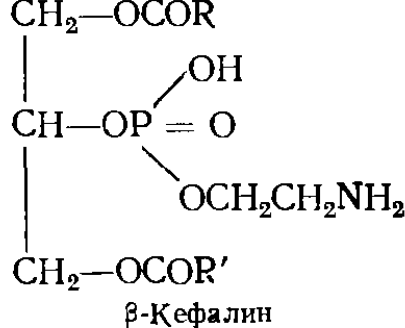
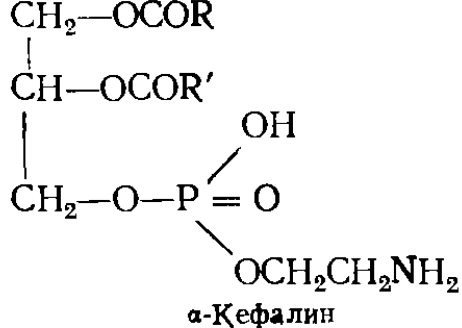
Единственным спиртом, участвующим в образовании основной составной части жиров — сложных эфиров, — является трехатомный спирт — глицерин. Поэтому сложные эфиры жиров называются глицеридами. Глицерин и жирные кислоты являются структурными элементами глицеридов.

ФОСФАТИДЫ

Кроме основной составной части — глицеридов, в жирах содержатся еще так называемые сопутствующие вещества. Постоянной составной частью нерафинированных жиров являются фосфорсодержащие соединения, называемые ф о с ф а т и д а м и.

В настоящее время установлено наличие в жирах следующих групп фосфатидов: лецитинов, кефалинов, фосфатидилсеринов и инозитолфосфатидов, имеющих следующее строение:





Инозитолфосфатид

Фосфатиды имеют очень важное физиологическое значение. Они содержатся в важнейших органах животных — в мозгу, печени, почках, легких, сердце и др. (табл. 2).

Таблица 2

Содержание фосфатидов в органах животных и некоторых продуктах*

Название органа или продукта	Содержание фосфатидов в %	Название органа или продукта	Содержание фосфатидов в %
Мускулы коровы, быка	1,8—1,9	Сердце быка	2,0—2,1
Почки быка	2,1—2,2	Мозг быка	6,0—6,1
Печень свиньи	3,3—3,4	Масло сливочное	0,3—0,4
Печень быка	3,5—3,6	Масло коровье	0,05—0,06
Легкое быка	1,6—1,7	Сухой яичный порошок	16—18
Селезенка быка	2,2—2,3		

* Зиновьев А. А. Химия жиров. Пищепромиздат, 1952.

В растениях фосфатиды сосредоточены главным образом в семенах (табл. 3).

Содержание фосфатидов в семенах растений*

Название растений	Содержание фосфатидов в %	Название растений	Содержание фосфатидов в %
Вика	1,0—1,1	Рожь	0,5—0,6
Горох	1,0—1,1	Подсолнечник	0,7—0,8
Овес	0,8—0,9	Соя	1,6—2,0
Пшеница	0,4—0,5	Хлопчатник	1,7—1,8
Ячмень	0,4—0,5	Лен	0,5—0,7
Кукуруза	0,22—0,3	Клещевина	0,25—0,3

* Зиновьев А. А. Химия жиров. Пищепромиздат, 1952.

Фосфатиды хорошо растворимы в жирах и жирных кислотах. При извлечении масла из семян прессованием или экстракцией они переходят в масло. Все фосфатиды обладают свойством гидрофильных коллоидов. Этим они отличаются от жиров. При соприкосновении с водой или паром они набухают (гидратация фосфатидов) и выпадают из масла в виде осадка. Они отделяются также при щелочной рафинации масел.

Содержание фосфатидов в нерафинированных маслах колеблется в широких пределах и зависит от содержания их в семенах, от способов и режимов получения масла (табл. 4).

Таблица 4

Содержание фосфатидов в растительных маслах в пересчете на лецитин*

Наименование масла	Содержание фосфатидов в %	Наименование масла	Содержание фосфатидов в %
Соевое		Льняное	
экстракционное . . .	3,0—4,5	экстракционное . . .	0,80—1,62
экспеллерное	2,7—3,4	экспеллерное	0,64—0,87
форпрессовое	1,1—2,1	форпрессовое	0,19—0,46
гидратированное . . .	0,02—0,25	гидратированное . . .	0,06—0,65
рафинированное . . .	0—0,02	рафинированное . . .	0,01—0,02
Хлопковое		Подсолнечное	
экстракционное . . .	2,0—2,5	экстракционное . . .	0,8—1,4
экспеллерное	1,4—1,9	экспеллерное	0,6—1,2
форпрессовое	0,5—1,56	форпрессовое	0,2—0,8
рафинированное . . .	0,01—0,02	форчанное	0,09—0,10
		гидратированное . . .	0,02—0,24
		рафинированное . . .	Следы

* Ржекин В. П., Вишнепольская Ф. А., Погонкина Н. И. Технический контроль и учет производства на предприятиях маслодобывающей промышленности. Пищепромиздат, 1961.

Наиболее высокое содержание фосфатидов в нерафинированном соевом масле. Во всех рафинированных маслах содержание фосфатидов невелико.

Некоторые группы фосфатидов (лецитины) хорошо растворимы в спирте, а другие (кефалины) — нерастворимы в нем. На этом свойстве основано отделение лецитинов от кефалинов.

Фосфатиды плохо растворимы в ацетоне и этим свойством пользуются для отделения их от жиров.

По химическому строению фосфатиды представляют собой, так же как жиры, сложные эфиры глицерина. Однако в отличие от жиров одна из трех спиртовых групп глицерина связана в фосфатидах не с жирной, а с фосфорной кислотой, которая в свою очередь связана эфирной связью с аминоалкоголями холином (в лецитинах) и коламином (в кефалинах) или с аминокислотой серином (в фосфатидилсеридах).

Остальные два гидроксильных глицерина этерифицированы жирными кислотами — пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, линолевой и др. Фосфатиды легко окисляются кислородом воздуха, сильно темнея при этом.

Важнейшие представители фосфатидов — лецитины и кефалины, они имеют по две изомерных формы α и β в зависимости от положения остатка фосфорной кислоты.

Наиболее изученными фосфатидами являются лецитины.

В молекулу лецитина входят глицерин, фосфорная кислота, жирные кислоты и аминокислоты холин $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{(CH}_3)_3$.



Установлено, что все лецитины содержат одну ненасыщенную и одну насыщенную кислоты; очень редко в их состав входят две насыщенные кислоты.

Структурными элементами кефалина являются жирные кислоты, глицерин, фосфорная кислота и аминокислоты коламин $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

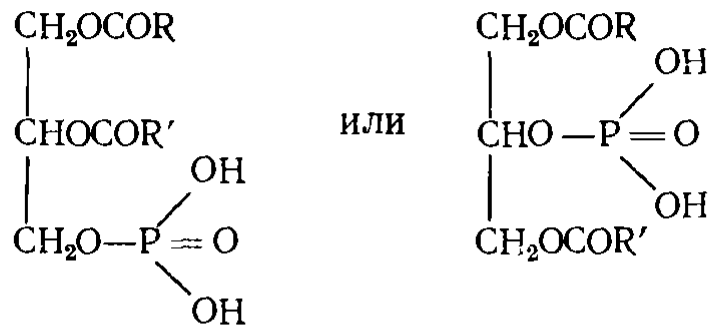
Таким образом, лецитины отличаются от кефалинов лишь различными аминокислотами.

Кефалины почти всегда присутствуют совместно с лецитинами.

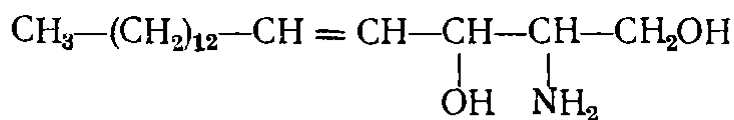
Лецитины и кефалины являются хорошими эмульгаторами. Поэтому они находят применение в маргаринной промышленности как эмульгаторы и антиразбрызгивающие вещества. Кроме того, они являются ингибиторами окисления растительных масел — веществами, способными в малых количествах тормозить процесс окисления (антиокислители).

К группе фосфатидов принадлежат также соединения, не имеющие в своем составе азотистого основания, — фосфатидокислоты и сфингомиелины.

Фосфатидокислоты имеют следующее строение:

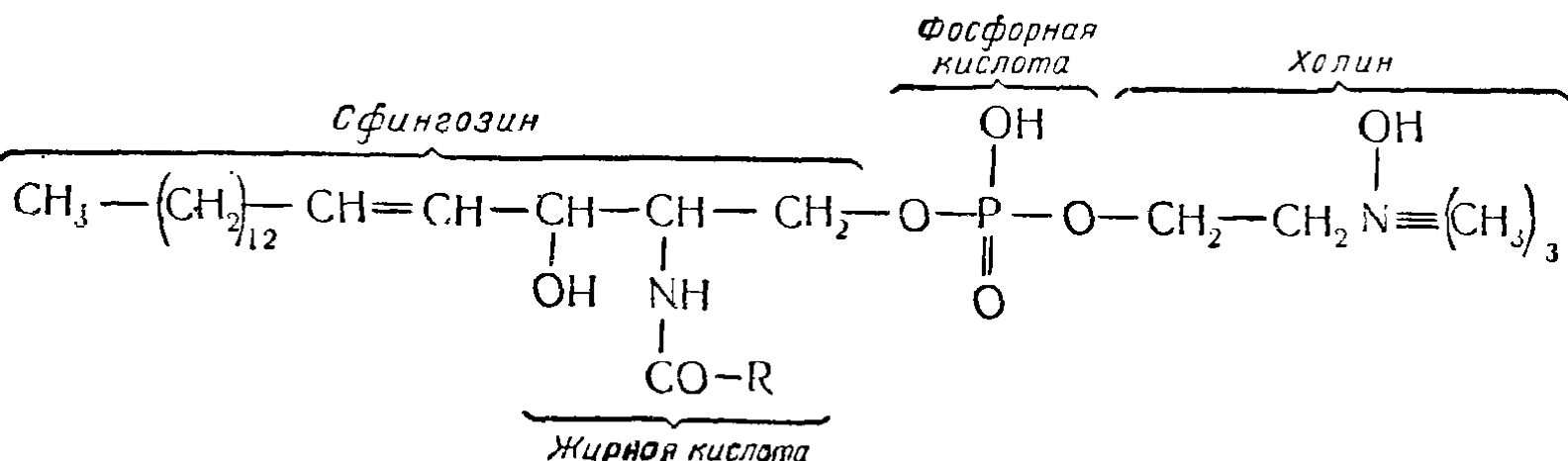


Структурными элементами сфингомиэлинов являются жирная кислота, холин, фосфорная кислота и сфингозин, представляющий собой двухатомный ненасыщенный аминоалкоголь, имеющий следующее строение:



В сфингомиэлинах в отличие от рассмотренных выше лецитинов и кефалинов жирная кислота соединена не со спиртовым гидроксилом, а с аминогруппой по типу пентидной связи. Сложноэфирные связи в сфингомиэлене находятся между сфингозином, фосфорной кислотой и холином.

Сфингомиэлины имеют следующее строение:



Сфингомиэлины — твердые кристаллические вещества. Они нерастворимы в эфире; в воде набухают, образуя вязкие коллоидные растворы.

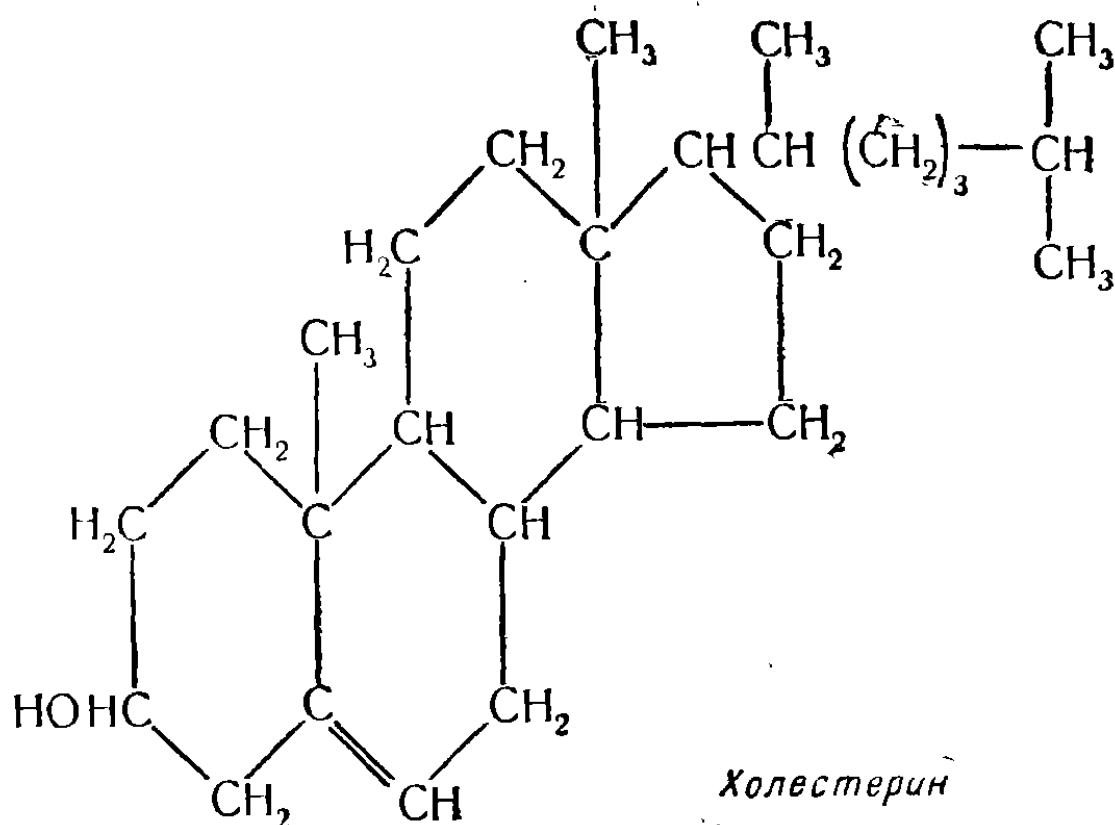
Сфингомиэлины преимущественно входят в состав животных тканей. Они находятся в значительных количествах в нервных тканях и мозге животных.

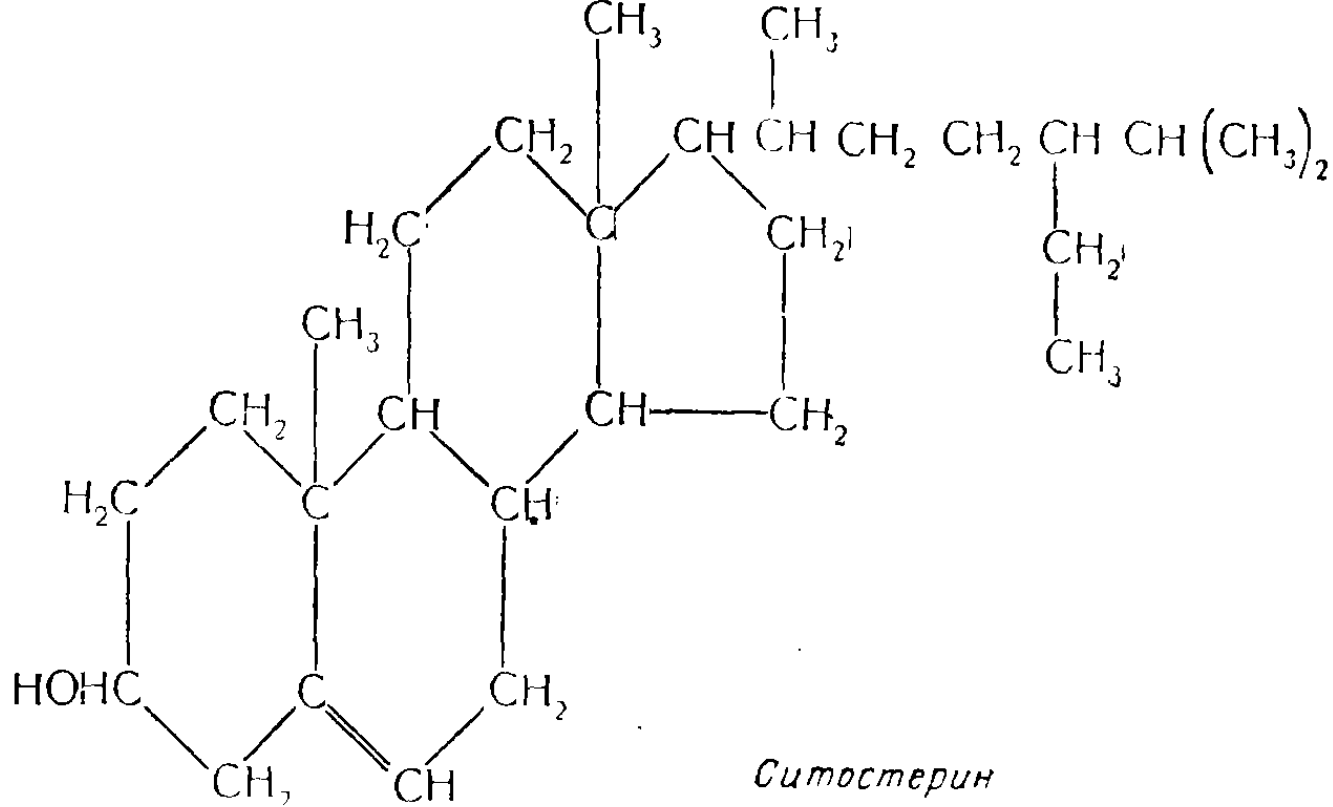
Составной частью каждого жира являются так называемые неомыляемые вещества нейтрального характера, растворимые в этиловом и петролейном эфирах. В состав этих веществ на ряду с другими соединениями входят гидроароматические спирты сложного строения, называемые стеринами.

Стерины разделяются на две основные группы: зоостерины, содержащиеся в животных жирах, и фитостерины, являющиеся спутниками всех растительных масел. В животных жирах стерины находятся в небольших количествах (0,2—0,5%), в растительных маслах их несколько больше.

В жирах рыб и морских животных много неомыляемых веществ.

Из зоостеринов в животных жирах, нервной ткани и желчи наиболее распространен холестерин, имеющий эмпирическую формулу $C_{27}H_{40}O$, а из фитостеринов в растительных маслах — ситостерин — $C_{29}H_{50}O$. Природа жира, т. е. животного он происхождения или растительного, может быть установлена микроскопическим исследованием неомыляемых веществ, так как зоостерины и фитостерины имеют различную кристаллическую структуру:





Содержание стеринов приведено в табл. 5

Таблица 5

Растительное масло	Содержание стеринов в %	Животный жир	Содержание стеринов в %
Льняное	0,42	Свиной	0,07—0,12
Оливковое	0,13	Говяжий	0,07
Сурепное	0,35	Бараний	0,03
Маковое	0,25	Гусиный	0,04
Кунжутное	0,55	Тресковый	0,52
Арахидное	0,25	Коровье масло	0,07
Хлопковое	0,31	Яичных желтков	1,6

КРАСЯЩИЕ ВЕЩЕСТВА

При получении растительных масел из семян переходят различные красящие вещества (пигменты), которые сообщают сырому маслу ту или иную окраску. Наиболее известные красящие вещества масел — это хлорофилл, каротиноиды, госсипол и их производные.

Хлорофилл окрашивает масло в зеленый цвет. Это воскообразное вещество, нерастворимое в воде, но растворимое в спирте и эфире. Молекула хлорофилла очень сложна. Различают хлорофилл *a* состава $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ и хлорофилл *b* состава $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$.

Хлорофилл содержится в конопляном и оливковом маслах. Поэтому эти сырые масла имеют зеленую окраску.

Каротиноиды окрашивают жир в желтый или оранжевый цвет.

Эти пигменты являются сильно ненасыщенными соединениями, способными легко окисляться. При окислении и восстановлении они обесцвечиваются.

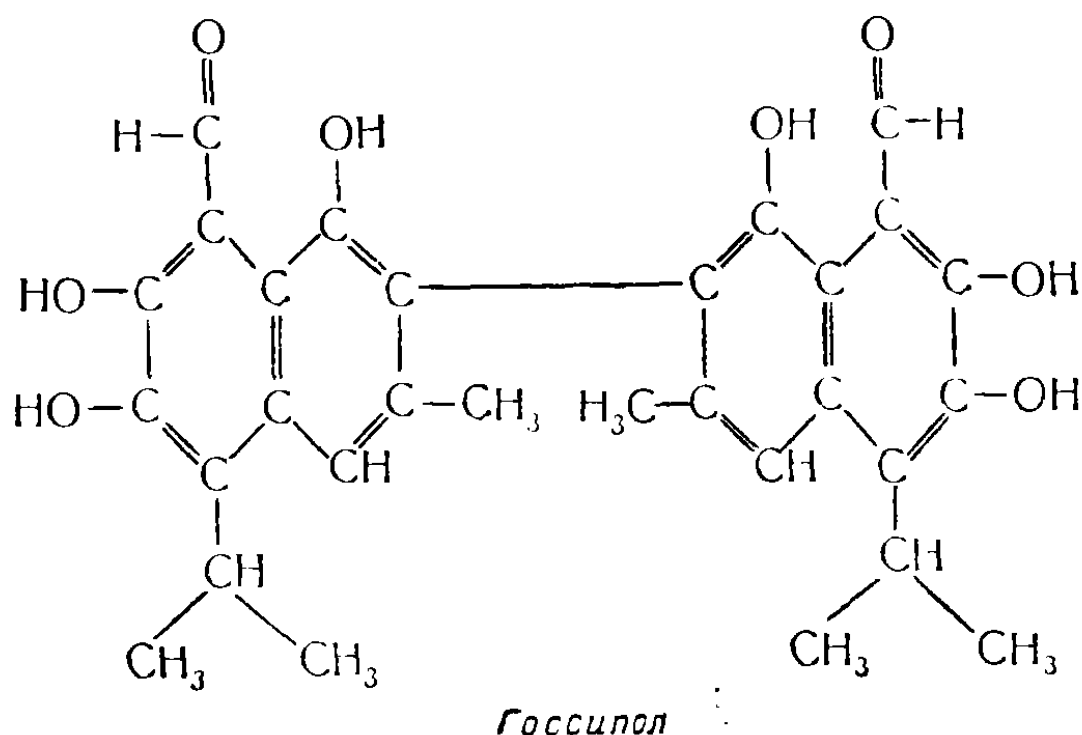
Группа каротиноидов включает в себя около 75 природных пигментов, имеющих окраску от светло-желтого до темно-красного цвета. Характерной особенностью каротиноидов является наличие в них большого числа сопряженных двойных связей, от которых зависит их окраска.

К этой группе красящих веществ относятся углеводороды с общим названием каротины ($C_{40}H_{56}$), пигменты оранжевого цвета, и спиртовые производные каротинов — ксантофиллы [$C_{40}H_{54}(OH)_2$] — пигменты желтого цвета. Последние находятся как в свободном состоянии, так и в виде эфиров жирных кислот.

Каротины, помимо красящих, обладают провитаминными свойствами, так как способны в живом организме превращаться в витамин А.

Каротиноиды находятся во многих растительных маслах, а также в некоторых животных жирах, как например, в говяжьем жире, сливочном и топленом масле.

В семенах хлопчатника присутствует ядовитый пигмент госсипол ($C_{30}H_{30}O_8$), имеющий следующее строение:



Содержание госсипола в хлопковых семенах колеблется в широких пределах: от следов до 1,8% к весу сухого и обезжиренного ядра.

Интенсивная окраска сырого хлопкового масла обуславливается наличием в нем госсипола и продуктов его превращения и соединения с некоторыми веществами хлопковых семян, на-

пример с фосфатидами. Содержание госсипола в сыром хлопковом масле может колебаться от 0,08 до 2,0%. После рафинации таких масел в них остаются лишь следы продуктов изменения госсипола.

Красящие вещества довольно легко разрушаются окислителями, например хлором, озоном, кислородом воздуха и др. Разрушаются они также от действия света, солнечных лучей и частично при нагревании масла. Адсорбенты, например отбельные земли и активированный уголь, хорошо поглощают красящие вещества, этим широко пользуются в технике для отбеливания масел.

В клетках семян растений содержатся еще неокрашенные вещества, которые при окислении кислородом воздуха или при взаимодействии с некоторыми реагентами становятся сильно окрашенными. Такие вещества называются хромогенами. К числу хромогенов относится сезамин, входящий в состав кунжутных семян и содержащийся в кунжутном масле в количестве 0,11—0,27%.

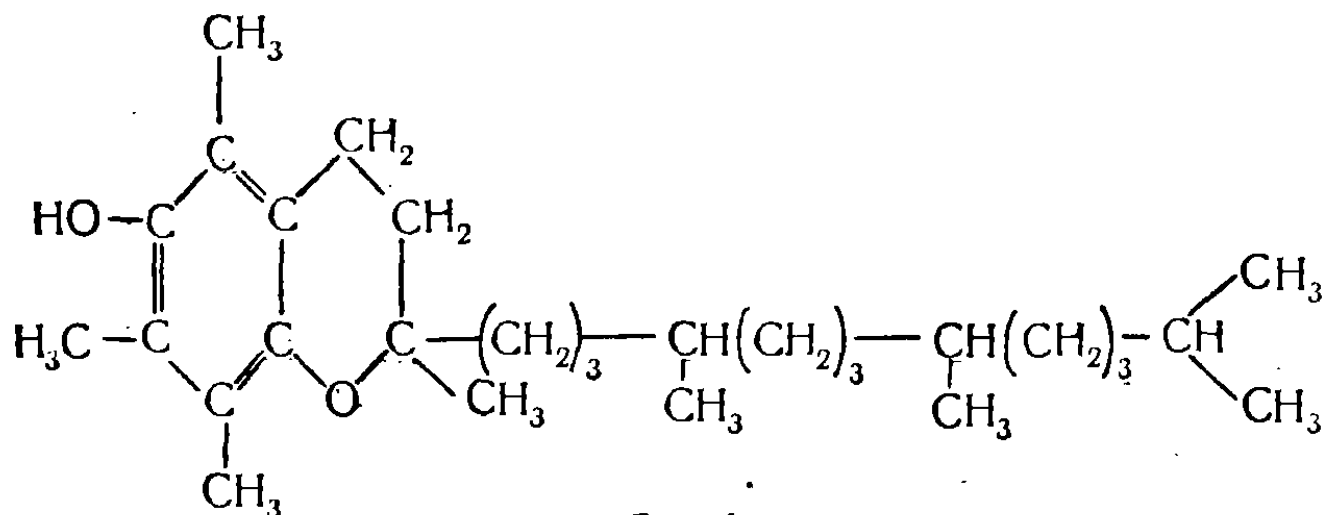
От фурфурола и крепкой соляной кислоты кунжутное масло приобретает красную окраску, что связано с наличием хромогена сезамина.

ПРОЧИЕ ВЕЩЕСТВА И ПРИМЕСИ

В состав неомыляемой части жиров и масел входят различные изомеры токоферолов, отличающиеся между собой различным количеством и положением метильных групп в кольце и различной биологической и антиокислительной активностью.

Больше всего токоферолов обнаружено в маслах, добываемых из зародышей злаков (табл. 6).

В настоящее время известны семь изомеров токоферолов — α , β , γ , δ , ϵ , η и ζ . Наибольшей биологической активностью обладает α -токоферол (витамин Е). Наиболее сильно выраженными антиокислительными свойствами отличается γ и δ -токоферол. Структурная формула α -токоферола следующая:



α -Токоферол

Токоферолы хорошо растворяются в маслах и многих органических растворителях как например, эфире, бензоле, спирте и др. В воде токоферолы нерастворимы.

Т а б л и ц а 6

Содержание токоферолов в растительных маслах

Наименование масла	Сумма токоферолов в мг %	Наименование масла	Сумма токоферолов в мг %
Хлопковое	70—81	Маисовое	86
Арахидное	195	Соевое	83—115
Сурепное	56	Подсолнечное	49—68
Кукурузное	91	Кунжутное	64
Горчичное	32	Льняное	19,6
		Оливковое	17,2

Кроме витамина Е (токоферолов), к веществам, сопутствующим жирам, относятся витамины А, D и К.

Витамин А является ненасыщенным спиртом ($C_{20}H_{29}OH$), он образуется в организме из каротина. Недостаток витамина А в организме ведет к потере остроты зрения в ночное время, появлению камней в почках и печени и к слабой сопротивляемости организма к инфекционным заболеваниям.

Наиболее богаты витамином А рыбий жир, коровье масло, яичный желток и пр.

Существует целый комплекс **витаминов D** (D_1, D_2, D_3, D_4, D_5 и др.). Витамины D относятся к группе стеридов ($C_{28}H_{43}OH$).

В животном организме витамин D является регулятором кальциевого и фосфорного обмена. Он предупреждает заболевание рахитом, утомляемость организма, раздражительность и замедление роста.

Витамин К является антигеморрагическим (кровоостанавливающим). Из растительных масел витамином К наиболее богато конопляное масло.

К неомыляемым веществам жиров относятся также **углеводороды**. Большинство их имеет нормальное строение, но в некоторых жирах имеются углеводороды с разветвленной цепью углеродных атомов. Больше всего углеводородов содержится в жире рыб и морских животных, а также в восках.

Наряду с другими сопутствующими веществами в жирах рыб и морских животных в шерстяном жире и в некоторых растительных жирах содержится **воск**.

В плохо отфильтрованных сырых маслах могут присутствовать белковые и другие вещества. Эти примеси весьма нежелательны. При производстве масла стараются удалить их различными способами, так как они ухудшают товарный вид масла,

способствуют порче жиров и увеличивают потери при хранении и рафинации жира.

Все эти примеси образуют вместе с фосфатидами, выпадающими из масла при его хранении, осадки, называемые фузами.

Фузы представляют собой смесь обрывков клеточных стенок масличных семян, белковых веществ, фосфатидов и масла.

Под влиянием сложных органических катализаторов — ферментов, — находящихся в жирах, в присутствии воды иногда протекает процесс расщепления глицеридов (жиров) с образованием свободных жирных кислот. Жирорасщепляющие ферменты называют липазами. Ферменты обычно присутствуют в плохо профильтрованном и влажном жире.

Гидролиз жиров при участии указанных ферментов протекает с выделением жирных кислот и глицерина по реакции:



Расщепление жиров с образованием свободных жирных кислот имеет место также при хранении масличных семян, особенно с повышенной влажностью. Поэтому свободные жирные кислоты всегда присутствуют в большем или меньшем количестве в нерафинированных растительных маслах и жирах.

ГЛАВА III

ВОСКИ

Воски в основном представляют собой сложные эфиры жирных кислот и одноатомных высокомолекулярных спиртов. Они отличаются от жиров тем, что в своем составе не имеют глицерина. В редких случаях в них входят двухатомные и многоатомные спирты, но не глицерин. Наряду со сложными эфирами в восках содержатся свободные жирные кислоты, свободные спирты и углеводороды.

Общая формула основной составной части восков — $R_1\text{CH}_2\text{OCOR}_2$, где $R_1\text{CH}_2\text{OH}$ соответствует одноатомному первичному спирту, а $R_2\text{COOH}$ — жирной кислоте.

Жирные кислоты в восках могут быть такие же, как и в жирах, но встречаются и более высокомолекулярные.

Жирные кислоты и спирты в восках имеют в молекуле от 16 до 30 углеродных атомов.

В природе воски распространены довольно широко, но содержатся в небольших количествах, это затрудняет их получение и техническое использование. Они являются химически весьма устойчивыми соединениями. Гидролизуются они значительно труднее, чем глицериды.

В технике для омыления восков применяют концентрированную щелочь (40—45%), процесс ведут при высокой температуре (180—220°С) и давлении 10—15 *ати*.

Воски хорошо противостоят действию бактерий и отличаются значительной стойкостью к окисляющему действию кислорода воздуха.

В зависимости от происхождения воски подразделяются на животные; воски, вырабатываемые насекомыми; растительные и ископаемые.

Животные воски выделяются поверхностью кожи животных для защиты от вредных внешних воздействий. Такое назначение восков обуславливается их хорошей химической устойчивостью.

Значительное количество воска выделяют овцы в виде жиропота. Этот жиропот называется «шерстяным жиром». В нем содержатся свободные жирные кислоты, глицериды, воски, белки, слизи, красящие вещества, минеральные примеси и пр. Его добывают промыванием шерсти мыльным раствором или при экстракции органическими растворителями. В шерсти овец содержится 5—10% «шерстяного жира».

Выделенные из шерстяного жира воски с примесью некоторых высокомолекулярных соединений называются **техническим ланолином**.

В очищенном виде «шерстяной жир» называется **ланолином**. Он представляет собой светло-желтое мажеобразное вещество, обладающее высокой гигроскопичностью. Ланолин находит широкое применение в косметике при изготовлении кремов и в фармации вследствие химической устойчивости и способности поглощать значительное количество воды.

В «шерстяном жире» и ланолине содержится 42—55% высокомолекулярных спиртов — цетилового ($C_{26}H_{54}O$), карнаубового ($C_{24}H_{50}O$) — ненасыщенных (с общими формулами $C_{10}H_{22}O$, $C_{11}H_{22}O$, $C_{12}H_{24}O$, $C_{18}H_{36}O$), а также гидроароматических алко-голей — холестерина, изохолестерина и оксихолестерина.

Из жирных кислот в этих восках найдены пальмитиновая, миристиновая, церотиновая, а также небольшое количество низкомолекулярных летучих кислот.

Физико-химические показатели „шерстяного жира“

Удельный вес d_{15}^{15}	0,94—0,97
Температура плавления в °С	31—43
Число омыления	77—130
Йодное число	15—29
Число Рейхерта-Мейссля	4,7—12,3

Животный воск является не только продуктом выделения, но и составной частью организма некоторых животных. Так, в жире зубатого кита — кашалота, а также в головной его полости содержится много воскообразного вещества — спермацета.

В головной полости кашалота и в длинном канале, проходящем от головы до хвоста, находится маслянистая масса соломенно-желтого цвета, называемая спермацетовым жиром. От одного кашалота получают 4—5 т спермацетового жира и от 3 до 20 т ворвани.

Спермацетовый жир на 75% состоит из твердых и жидких восков. В нем только 25% глицеридов жирных кислот. В туловищном жире зубатых китов содержание восков на 10—15% меньше, чем в спермацетовом жире.

При температуре 5—10° С из спермацетового жира отделяется белый кристаллический осадок воскообразного вещества, называемого спермацетом.

Очищенный спермацет представляет собой просвечивающуюся блестящую белую крупночешуйчатую кристаллическую массу. Эта масса очень хрупкая, легко растирается в порошок. Спермацет легко растворяется в горячем этиловом спирте и трудно в холодном. Состоит он главным образом из цетина — сложного эфира пальмитиновой кислоты — и церилового спирта.

Физико-химические показатели спермацета

Удельный вес d_{15}^{15}	0,9381—0,9510
Температура плавления в °С	43—45
Температура застывания в °С	42—44,5
Число омыления	125—136
Йодное число	3—5

К воскам насекомых относится пчелиный воск. Его получают вытапливанием из вошины. В состав этого воска входят спирты — цериловый ($C_{26}H_{54}O$), мелиссиловый ($C_{30}H_{62}O$) и жирные кислоты — пальмитиновая, мелиссиновая, церотиновая, монтановая и олеиновая.

Растительные воски находятся на листьях, стволах, цветах, плодах и других частях растений.

Наиболее важное значение из этой группы восков имеет карнаубский воск, с листьев пальм, произрастающих в Бразилии. Он имеет желтый или зеленый цвет, приятный запах, очень

твердую консистенцию. Состоит он в основном из эфира меллисилового спирта и церотиновой кислоты.

В Южной Америке произрастают пальмы, стволы которых покрыты желтоватой массой — так называемым пальмовым воском. Пальмовый воск состоит главным образом из сложного эфира церотиновой кислоты и церилового спирта, а также сложного эфира пальмитиновой кислоты и меллиссилового спирта. Он имеет удельный вес $d_{4}^{20}=0,992-0,995$ и температуру плавления $102-105^{\circ}\text{C}$. Воскообразные вещества находятся также в небольших количествах на стеблях льна.

К ископаемому воску относится так называемый горный, или земляной, воск. Он больше известен под названием озокерит. Это твердое вещество темного цвета. Озокерит неправильно называют воском, так как это не сложный эфир жирных кислот и одноатомных спиртов, а смесь углеводородов.

Озокерит добывают в Ферганской и Закаспийской областях, где он встречается на небольшой глубине в смеси с землей и глиной. Он имеет запах нефти. Температура плавления его $65-80^{\circ}\text{C}$. После обработки серной кислотой, отбеливания адсорбентами и фильтрации в расплавленном состоянии из него получают очищенный продукт, называемый церезин, белого цвета и без запаха.

Воскообразные вещества, обладающие хорошими пластическими свойствами, получают также из бурых углей и торфа.

Воски и воскообразные вещества имеют очень широкое применение в различных областях народного хозяйства. Их применяют в качестве электроизоляционных покрытий (конденсаторные заливки и заливки для изоляторов), при изготовлении печатных составов, при изготовлении помад и кремов, смягчающих кожу, для фармацевтических препаратов, изготовления лощильных составов (для полировки мебели, паркетов, кожаной обуви) и для других целей.

Из воска кашалотового жира получают первичные жирные спирты, являющиеся наилучшим сырьем для приготовления поверхностноактивных веществ, и на их основе — моющих средств в виде стиральных порошков и паст.

ГЛАВА IV

ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Разнообразие физико-химических свойств природных жиров зависит от свойств жирных кислот, входящих в состав глицеридов — сложных эфиров глицерина и жирных кислот. Жирные

кислоты в жирах встречаются в большом разнообразии. В состав глицеридов жиров и масел входят главным образом высокомолекулярные жирные кислоты с числом углеродных атомов 12, 14, 16, 18, 20, 22 и выше, но встречаются и низкомолекулярные с числом углеродных атомов 4, 6, 8, 10, как например, масляная, капроновая, каприловая и каприновая кислоты.

В состав глицеридов природных жиров могут входить предельные и непредельные жирные кислоты и, кроме того, жирные кислоты, содержащие гидроксильную группу (оксикислоты).

В природных жирах, как правило, содержатся только одноосновные карбоновые кислоты с четным числом углеродных атомов, имеющие неразветвленную углеродную цепь.

В них насчитывается около 60 жирных кислот, входящих в состав глицеридов.

СТРОЕНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Жирные кислоты природных жиров принадлежат к классу одноосновных алифатических карбоновых кислот, имеющих общую формулу —RCOON .

В этой формуле R — одновалентный радикал или кислотный остаток, который может быть предельным, непредельным или содержать группу OH.

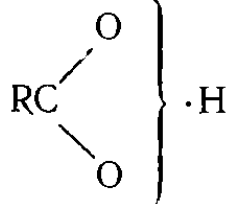
Одновалентная группа —COON называется карбоксил ом. Карбоксил можно представить, как сочетание карбонильной группы —CO и гидроксильной —OH . Поэтому карбоксиль-

ную группу изображают так: $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{—} \text{OH} \end{array}$, а жирную кислоту

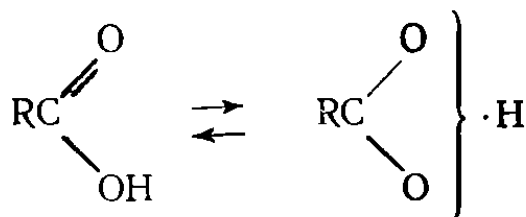
соответственно $\text{R—C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{—} \text{OH} \end{array}$

Такая формула жирных кислот называется карбонильной.

При электролитической диссоциации жирных кислот, т. е. при распаде кислот на ионы, появляется, как известно, ион водорода, а не ион гидроксила. Это явление карбонильная формула объяснить не может. Для объяснения предложена другая формула карбоксильной группы, так называемая координатная. Здесь допускается, что карбоновые кислоты являются комплексными соединениями



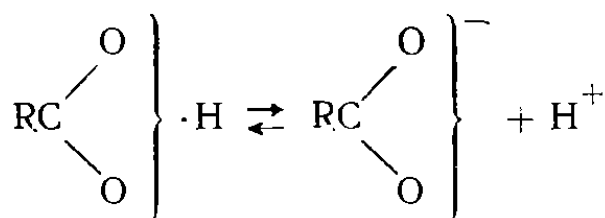
и что в карбоксиле между углеродным атомом и двумя кислородными атомами имеется равновесное сродство. Здесь нет ни карбонильной группы, ни гидроксила и оба кислорода одинаково связаны с углеродом, а атом водорода одинаково связан с обоими кислородами. Однако связь водорода непрочная и он способен легко отделиться в виде иона. Предполагают, что обе формы жирных кислот находятся в равновесии:



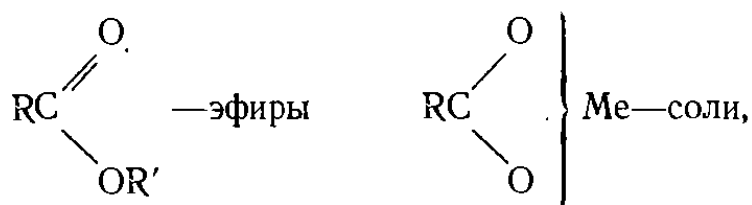
Кислые свойства жирных кислот проявляются только в координационной форме и сила кислот зависит от того, какая часть молекул находится в этой форме.

В высокомолекулярных жирных кислотах преобладает первая форма, так как они принадлежат к очень слабым кислотам.

Координационная форма соответствует истинной кислоте и способна к электролитической диссоциации:



Принято считать, что эфиры являются производными карбонильной, а соли кислот — координационной формы



где: Me — какой-нибудь одновалентный металл;

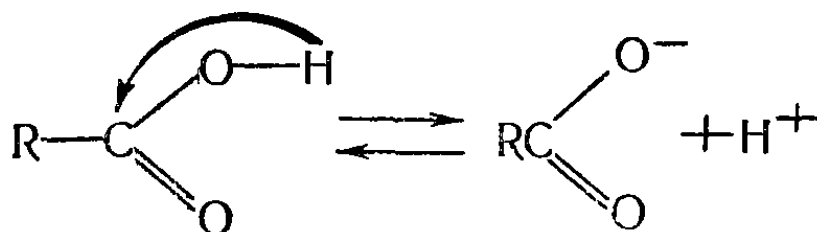
R — радикал жирной кислоты;

R' — радикал спирта.

Современная теория строения карбоновых кислот подтверждает, что карбоксил сообщает этим органическим соединениям ярко выраженные кислотные свойства. Константа диссоциации монокарбоновых кислот примерно равна 10^{-4} — 10^{-5} . Атом водо-

рода, связанный с кислородом, обладает способностью замещаться такими металлами, как калий или натрий.

Электронная плотность карбоксила смещается в направлении кислорода карбонильной группы (CO), обладающего большим электронным сродством. При этом ослабляется связь между водородом и кислородом гидроксила, облегчается удаление атома водорода в виде протона; равновесие диссоциации смещается вправо.



Здесь сказывается влияние на атом водорода кислородного атома, связанного с ним не непосредственно, а через углерод.

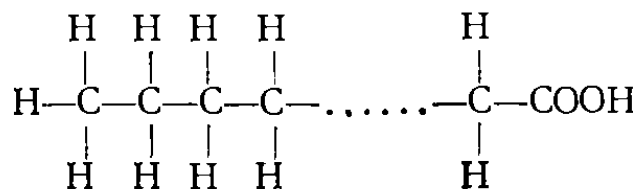
На кислотность карбоксильной группы действуют также радикалы, связанные с карбоксилом. Так, константы электролитической диссоциации, которые являются мерой силы кислот, более высокие для кислот с низким молекулярным весом, чем для кислот с большим молекулярным весом:

Кислоты	K · 10 ⁴
Муравьиная	2,140
Уксусная	0,176
Валериановая	0,150
Масляная	0,152
Капроновая	0,138

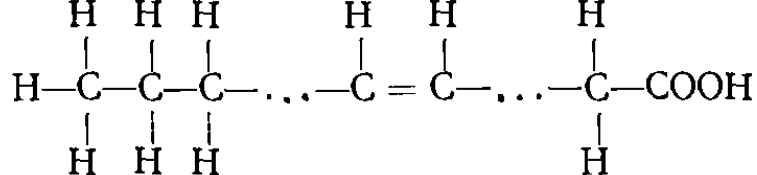
По константам диссоциации видно, что жирные кислоты, за исключением муравьиной, являются слабыми кислотами. Соли их со щелочными металлами в водных растворах сильно гидролизуются и дают щелочную реакцию с фенолфталеином.

Диссоциируют они на катионы металла и анионы жирных кислот R—COO⁻.

В жирных кислотах одновалентный радикал R в большинстве случаев имеет нормальную (неразветвленную) цепь углеродных атомов. По строению углеводородные радикалы в жирных кислотах подразделяются на предельные и непредельные, а по числу карбоксильных групп — на одноосновные и двухосновные. Жирные кислоты с открытой цепью углеродных атомов имеют следующее строение:



Предельные жирные кислоты



Непредельные жирные кислоты



Одноосновные жирные кислоты



Двухосновные жирные кислоты

ГРУППЫ ПРИРОДНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

В природных жирах встречаются следующие группы жирных кислот:

1. Насыщенные кислоты, имеющие общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$, например стеариновая кислота — $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$.

2. Ненасыщенные кислоты с одной двойной связью — $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$. Представителем этого ряда кислот является олеиновая кислота — $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$.

3. Ненасыщенные кислоты с двумя двойными связями — $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$. Представителем этого ряда кислот является линолевая кислота — $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$.

4. Ненасыщенные кислоты с тремя двойными связями — $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_2$. Представителем этого ряда кислот является линоленовая кислота — $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$.

5. Ненасыщенные кислоты с пятью двойными связями — $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_2$. Представителем этого ряда кислот является клупа-нодовая кислота — $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_2$.

6. Оксикислоты предельные — $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$. Представителем этого ряда кислот является оксистеариновая кислота — $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_3$.

7. Оксикислоты непредельные — $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$. Представителем этого ряда кислот является рицинолевая кислота — $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3$.

8. Двухосновные кислоты — $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{COOH})_2$.

Из этой группы кислот найдена япановая, или японская, кислота $\text{C}_{20}\text{H}_{40}(\text{COOH})_2$ в жире, называемом японским воском.

9. Циклические кислоты — $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$. К этой группе относится хаульмугровая кислота — $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$, встречающаяся в хаульмугровом масле (масле семян кардамона).

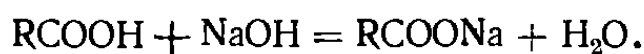
ХАРАКТЕРИСТИКА И ОБЩИЕ СВОЙСТВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ, ВСТРЕЧАЮЩИХСЯ В ЖИРАХ

Жирные кислоты природных жиров и масел представляют собой жидкие или твердые, но легкоплавкие вещества. Высокомолекулярные насыщенные кислоты — твердые, а низкомолекулярные — жидкие. Большинство ненасыщенных кислот нормаль-

ного строения — жидкие вещества, а многие их изомеры — твердые.

Удельный вес жирных кислот меньше единицы, т. е. они легче воды. Жирные кислоты, за исключением низкомолекулярных, практически в воде не растворяются. В органических растворителях (спирте, этиловом и петролейном эфирах, бензоле, сероуглероде, четыреххлористом углероде и т. п.) жирные кислоты растворимы. С увеличением молекулярного веса жирных кислот их растворимость в органических растворителях снижается. Оксикислоты практически нерастворимы в петролейном эфире и холодном бензине, но растворимы в этиловом эфире и спирте.

Водородный атом карбоксильной группы в жирных кислотах способен замещаться металлами. Едкие щелочи взаимодействуют с жирными кислотами, образуя натровые соли, называемые мылами:



Электролитическая диссоциация жирных кислот в растворах незначительна по сравнению с диссоциацией минеральных кислот, поэтому при титровании спиртовых растворов жирных кислот в качестве индикаторов применяют фенолфталеин и тимоловый синий (тимолсульфофталеин).

Низкомолекулярные жирные кислоты перегоняются без разложения, а высокомолекулярные для перегонки требуют вакуума или перегретого пара.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ РЯДА $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

В природных жирах и восках найдены кислоты, приведенные в табл. 7.

Таблица 7

Пределные жирные кислоты ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$

Название кислот	Формула		Молекулярный вес	Число нейтрализации
	эмпирическая	структурная молекулярная		
Масляная	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	88	637
Капроновая	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	116	483
Каприловая	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	144	389
Каприновая	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	172	326
Лауриновая	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	200	280
Миристиновая	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	228	246
Пальмитиновая	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	256	219
Стеариновая	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	284	197,5
Арахидиновая	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	312	179
Бегеновая	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	340	165
Лигноцериновая	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	368	152
Церотиновая	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	396	141
Монтановая	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COOH}$	424	132
Мелиссиновая	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{COOH}$	452	124

Название кислот	Удельный вес	Температура в °С		Температура кипения в °С при давлении в мм рт. ст.		
		застывания	плавления	760	100	0
Масляная	0,9599 (20°)	—19	—7,9	163,2	—	30,3
Капроновая	0,9274 (20°)	—3,2	—1,5	205	146	—
Каприловая	0,9100 (20°)	16,3	16,5	236	—	88,7
Каприновая	0,8900 (30°)	31,2	31,4	269	200	92
Лауриновая	0,8642 (60°)	43,9	43,6	301	225	102
Миристиновая	0,8584 (60°)	—	54,0	330	248	122
Пальмитиновая	0,8527 (62°)	62,6	63,1	340	268	139
Стеариновая	0,8454 (69,2°)	69,3	70,5	360	287	155
Арахидовая	0,8240 (100°)	74,9	75,2	—	—	—
Бегеновая	0,8221 (100°)	79,7	82,0	—	—	—
Лигноцеридовая	0,8207 (100°)	83,9	84,2	—	—	—
Церотиновая	0,8190 (100°)	87,4	87,7	—	—	—
Монтановая	0,8191 (100°)	90,0	90,4	—	—	—
Мелиссиновая	0,8359 (79°)	93,2	93,6	—	—	—

Физические свойства предельных жирных кислот

Физические свойства предельных жирных кислот зависят от их молекулярного веса.

Температура кипения жирных кислот возрастает с увеличением молекулярного веса. Начиная с лауриновой кислоты ($C_{12}H_{24}O_2$), жирные кислоты этого ряда с большим молекулярным весом перегоняются только под вакуумом или с перегретым паром. При нагревании в условиях нормального давления они разлагаются.

Жирные кислоты с низким молекулярным весом, до каприновой включительно, перегоняющиеся при атмосферном давлении без разложения, называются летучими кислотами. Более высокомолекулярные кислоты, которые перегоняются без разложения лишь под вакуумом или с перегретым паром, носят название нелетучих кислот.

Температура плавления жирных кислот возрастает с повышением молекулярного веса.

Температура плавления смесей жирных кислот во многих случаях не отвечает средней температуре плавления составных частей и обычно бывает ниже (табл. 8).

Жирные кислоты, как и многие другие вещества (например, металлы), образуют эвтектические смеси, т. е. сплавы с постоянной температурой плавления, компоненты которых не могут быть разделены повторной кристаллизацией. Примером может служить сплав из 47,5% стеариновой кислоты и 52,5% пальмитиновой кислоты. Этот сплав дает эвтектическую смесь

Зависимость температуры плавления от содержания компонентов смеси

		Содержание кислот в %									
стеариновой пальмитиновой	100 0	90 10	80 20	70 30	60 40	50 50	40 60	30 70	20 80	10 90	0 100
Температура плавления в °С . . .	70,5	67,2	65,3	62,4	60,3	56,6	55,2	55,1	57,5	60,1	63,1

с минимальной температурой плавления $54,8^{\circ}\text{C}$, т. е. с более низкой, чем каждый из составляющих компонентов (рис. 1).

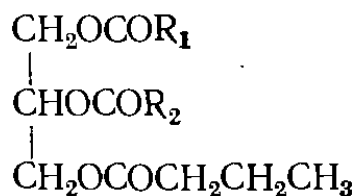


Рис. 1. Микрофотоскопия эвтектической смеси стеариновой и пальмитиновой кислот.

Температура застывания предельных жирных кислот несколько ниже температуры их плавления вследствие переохлаждения или образования полиморфных форм. Удельный вес предельных жирных кислот уменьшается с увеличением молекулярного веса. У первой кислоты этого гомологического ряда с четным числом углеродных атомов — уксусной кислоты ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) — удельный вес при 20°C равен 1,051, все же последующие — легче воды.

Растворимость в воде с возрастанием молекулярного веса уменьшается, а начиная с лауриновой кислоты, все более высокомолекулярные кислоты в воде практически нерастворимы. В строении предельных жирных кислот существует следующая закономерность: все кислоты, входящие в состав природных жиров, содержат четное число углеродных атомов.

Масляная кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ входит в состав коровьего масла в виде разнокислотных триглицеридов



В прогорклом масле некоторое количество ее находится в свободном состоянии.

В свободном состоянии масляная кислота встречается также в животных выделениях, например в поте.

Масляная кислота может быть получена из крахмала, сахара, глицерина и молочнокислых солей при бактериальных процессах брожения. Она представляет собой бесцветную жидкость неприятного, кислого запаха. Кальциевая соль масляной кислоты в холодной воде растворяется лучше, чем в горячей. Эфиры масляной кислоты имеют приятный фруктовый запах.

Капроновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ содержится в коровьем, кокосовом, пальмовом и других маслах. Бесцветная маслянистая жидкость с резким неприятным запахом.

Каприловая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ входит в состав кокосового, коровьего, пальмового и других масел. Бесцветная жидкость с неприятным запахом.

Каприновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ находится в коровьем, кокосовом и некоторых других маслах. Это твердое кристаллическое вещество в виде белых игл. В воде при температуре 20°C она почти нерастворима.

Лауриновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ содержится в значительном количестве в лавровом и кокосовом маслах, а также в спермацетовом жире. Твердое кристаллическое вещество в виде игл. При нормальном давлении без разложения не перегоняется. В воде при температуре 20°C практически не растворяется.

Миристиновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ содержится в маслах — арахидном, кокосовом и мускатном, а в небольших количествах и в льняном. Миристиновая кислота находится также в животных жирах (коровьем масле) и в восках — спермацетовом жире, ланолине и др.

В воде при температуре 20°C почти нерастворима. Кристаллизуется в форме тонких пластин.

Пальмитиновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ содержится почти во всех жирах как животного, так и растительного происхождения. Например, в пальмовом содержится 32—40%, в хлопковом 20—24%, в соевом 2,5—6,0, в подсолнечном 3—4%. В говяжьем сале пальмитиновой кислоты находится 20—30%, а в кашалотовом и спермацетовом жире до 8%. Пальмитиновая

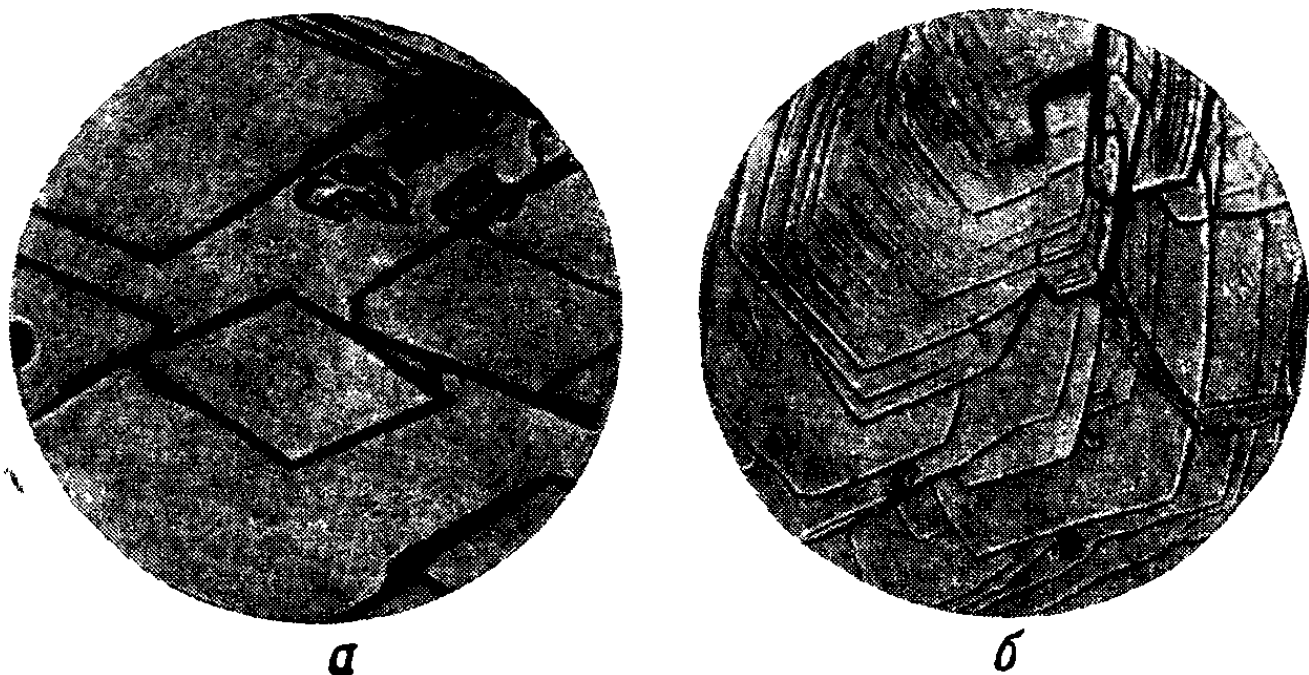


Рис. 2. Кристаллизация пальмитиновой (а) и стеариновой (б) кислот из спирта.

кислота представляет собой твердое белое вещество, нерастворимое в воде. При нормальном давлении она перегоняется с разложением.

Стеариновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ является одной из самых распространенных в природе кислот. Она входит в состав почти всех жиров и масел. В говяжьем сале содержится 24—25% стеариновой кислоты, в костном 19—21%, в конском до 7%, в свином 7—15%, в хлопковом масле 2%, в соевом масле 4,5—7,0% и в подсолнечном масле 2—3% (рис. 2).

Стеариновая кислота получается при исчерпывающей гидрогенизации непредельных кислот с 18 углеродными атомами, входящих в состав почти всех растительных масел.

Арахидовая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$ находится в значительном количестве в арахидном масле (масле земляных орехов). В меньшем количестве она присутствует в маслах — льняном, сурепном, какао, коровьем и пр. Эта кислота трудно растворяется в холодном спирте, но хорошо — в горячем. Кислота кристаллизуется в форме небольших блестящих листочков.

Бегеновая кислота $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ содержится в виде глицеридов в арахидном, кукурузном, бегеновом маслах и в некоторых других жирах. Получается при гидрогенизации не-

предельной эруковой кислоты $C_{22}H_{42}O_2$, входящей в состав горчичного и рапсового масел. Кристаллизуется в форме игл.

Лигноцериновая кислота $CH_3(CH_2)_{22}COOH$ находится в арахидном масле, в гниющей дубовой древесине, в буковом дегте и др. Кристаллизуется из горячего спирта в виде шелковистых хлопьев.

Церотиновая кислота $CH_3(CH_2)_{24}COOH$ встречается в восках как в свободном виде, так и в виде сложных эфиров. Входит в состав пчелиного воска и «шерстяного жира».

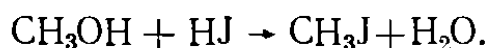
Монтановая кислота $CH_3(CH_2)_{26}COOH$ находится в продуктах сухой перегонки бурого угля.

Мелиссиновая кислота $CH_3(CH_2)_{28}COOH$ содержится в небольшом количестве в свободном состоянии в пчелином и карнаубском восках. Из абсолютного спирта кислота выкристаллизовывается в виде шелковистых блестящих игл или листочков. В холодном метиловом спирте и в эфире мелиссиновая кислота почти нерастворима.

Получение предельных жирных кислот синтетическими способами

Метод получения кислот через нитрилы. Полученные по этому методу жирные кислоты по своим свойствам полностью соответствуют кислотам, имеющим заведомо нормальное строение. Синтез идет с постепенным увеличением молекулярного веса жирных кислот до желаемого предела.

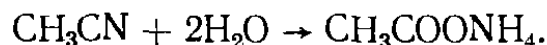
Исходным продуктом служит метиловый спирт, на который действуют йодистоводородной кислотой. В результате реакции получают йодистый метил и вода



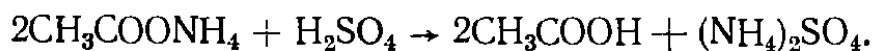
Йодистый метил, взаимодействуя с цианистым калием, образует нитрил уксусной кислоты



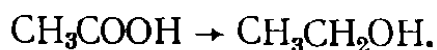
Нитрил при нагревании с водой дает уксуснокислый аммоний



При разложении аммонийной соли минеральной кислотой получают уксусную кислоту



Уксусную кислоту восстанавливают в этиловый спирт

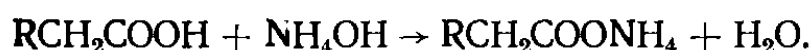


Таким образом, взятый для синтеза метиловый спирт (СН₃ОН), посредством ряда химических превращений образует этиловый спирт — соединение, имеющее на один углеродный атом больше исходного продукта. Если начать синтез снова, можно получить вначале пропионовую кислоту, а затем любую предельную кислоту с большим числом углеродных атомов, имеющую нормальное строение (например, стеариновую кислоту).

Метод получения кислот через амиды кислот. Способ получения предельных жирных кислот, основанный на получении соединения, содержащего на единицу меньше углеродных атомов против исходного, также может служить доказательством нормального строения этих кислот.

Реакция протекает таким образом, что отщепляется только один углеродный атом, входящий в карбоксильную группу, и получается новая кислота меньшего молекулярного веса. Повторяя синтез, можно получить нужную кислоту с меньшим числом углеродных атомов заведомо нормального строения. Сравнение свойств синтетически полученной кислоты со свойствами кислоты заведомо нормального строения позволяет утверждать, что и исходная кислота была нормального строения. Получение кислот через амиды кислот проходит через следующие стадии:

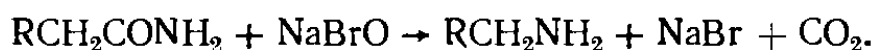
Действием гидрата окиси аммония на исходную кислоту получают аммонийную соль этой кислоты



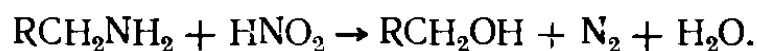
Отнятием воды от аммонийной соли получают амид кислоты



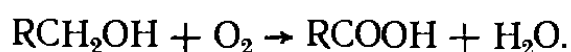
При действии на амид кислоты брома в присутствии щелочи отщепляется углекислота за счет углерода группы СО и получается амин



При действии азотистой кислоты на первичный амин образуется спирт



При окислении спирта образуется предельная жирная кислота, имеющая на один углеродный атом меньше, чем исходная



НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ С ОДНОЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ РЯДА $C_nH_{2n-2}O_2$

Непредельные жирные кислоты ряда $C_nH_{2n-2}O_2$ имеют одну двойную связь и благодаря этому могут присоединять два атома водорода, превращаясь в предельные кислоты. В спирте они растворяются лучше, чем насыщенные кислоты с тем же числом углеродных атомов.

К этому ряду жирных кислот относятся следующие, найденные в природных жирах кислоты (табл. 9).

Таблица 9

Непредельные жирные кислоты с одной двойной связью ряда $C_nH_{2n-2}O_2$

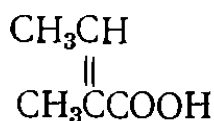
Название кислот	Формула	Молекулярный вес	Число нейтрализации	Удельный вес
Тиглиновая	$CH_3CH=C(CH_3)COOH$	100	—	0,964 (76)
Ангеликовая	$CH_3CH=C(CH_3)COOH$	100	—	0,9295 (100)
Капринолеиновая	$CH_2=CH(CH_2)_7COOH$	150	329,5	—
Лауринолеиновая	$CH_3CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	198	282,9	—
Миристинолеиновая	$CH_3(CH_2)_3CH=CH(CH_2)_7COOH$	226	247,87	—
Физетоловая	$C_{16}H_{30}O_2$	254	218,5	—
Олеиновая	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	282	198	0,898 (15)
Элаидиновая	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	282	198	0,895 (15)
Изоолеиновые	$C_{18}H_{34}O_2$	282	198	—
Эруковая	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_11COOH$	338	166	0,888 (15)
Брассидиновая	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_11COOH$	338	166	—

Продолжение

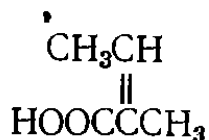
Название кислот	Температура застывания в °C	Температура плавления в °C	Йодное число	Температура кипения в °C при давлении в мм рт. ст.			
				0	10	100	760
Тиглиновая	—	64,5	—	—	—	—	198,0
Ангеликовая	—	45,0	—	—	—	—	185,0
Капринолеиновая	—	—	149,1	—	—	—	—
Лауринолеиновая	—	—	128,1	—	—	—	—
Миристинолеиновая	—	—	112,15	—	—	—	—
Физетоловая	28	35	—	—	—	—	—
Олеиновая	4	14	89,96	153	223	280	—
Элаидиновая	44	44,2	89,96	154	—	288	—
Изоолеиновые	—	32—59	89,96	—	—	—	—
Эруковая	—	34	75,01	179	225	—	—
Брассидиновая	—	60	75,01	—	256	—	—

Тиглиновая и ангеликовая кислоты (2-метил-бутен-2-кислота-1).

Обе эти кислоты имеют одинаковую эмпирическую формулу $C_5H_8O_2$, они являются двумя геометрическими изомерами. Тиглиновой кислоте соответствует *транс*-конфигурация, а ангеликовой кислоте — *цис*-конфигурация,



Тиглиновая кислота



Ангеликовая кислота

Ангеликовая кислота в виде эфира содержится в масле римской ромашки. Тиглиновая кислота входит в состав масла римской ромашки, кротонового масла и некоторых других масел. Она может быть получена из ангеликовой кислоты при действии на последнюю серной кислотой или небольшим количеством брома.

Тиглиновая кислота — вещество твердое, кристаллизующееся в виде табличек или столбиков. Обладает запахом, сходным с бензойной кислотой. Хорошо растворяется в горячей воде и плохо в холодной.

Капринолеиновая кислота (децен-9-кислота-1) $C_{10}H_{18}O_2$. Входит в состав коровьего масла — около 0,2%, а также в незначительном количестве в спермацетовый жир.

Лауринолеиновая кислота (додецен-9-кислота-1) $C_{12}H_{22}O_2$. Входит в состав кашалотового жира и коровьего масла.

Миристинолеиновая кислота (тетрадецен-9-кислота-1) $C_{14}H_{26}O_2$. Кислота входит в состав говяжьего и свиного сала, коровьего масла, кашалотового жира, а также многих жиров морских животных.

Изомера следующего строения $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_3COOH$ в спермацетовом жире содержится до 14%.

Олеиновая кислота (октадецен-9-кислота-1) $C_{18}H_{34}O_2$. Кислота эта присутствует почти во всех жирах как растительного, так и животного происхождения. Она является главной составной частью жидких растительных масел. Особенно богаты ею оливковые и миндальные масла. В этих маслах содержится до 85% олеиновой кислоты, в буковом масле до 77%, а в арахидном 52—63%.

Олеиновая кислота содержится и в высыхающих маслах, но в меньшем количестве: в льняном 13—29%, в конопляном 6—17%.

В значительных количествах олеиновую кислоту содержат животные жиры, так, в говяжьем сале находится 43—45%, в костном жире 50—59%, в конском сале 55%, в свином сале до 51%.

Олеиновая кислота в чистом виде представляет собой жидкость без цвета и запаха. На воздухе и на свету со временем темнеет. При обыкновенном давлении она перегоняется с разложением.

Элементарный состав олеиновой кислоты в % следующий:

Углерод	76,6
Кислород	11,4
Водород	12,0

Техническая олеиновая кислота или так называемый технический олеин представляет собой смесь олеиновой кислоты с некоторыми другими кислотами с примесью неомыляемых веществ и некоторых других органических соединений.

ГОСТ предусматривает три марки технической олеиновой кислоты — А, Б и В, отличающиеся по содержанию жирных кислот в продукте, йодному числу, температуре застывания и некоторым другим показателям. Так, в технической олеиновой кислоте (безводный продукт) марок А и Б должно содержаться не менее 95% жирных кислот, а марки В — не менее 92%.

Йодное число технической олеиновой кислоты марки А должно быть в пределах 80—90, марки Б — в пределах 80—105.

Йодное число олеиновой кислоты марки В (для заводов шинной промышленности) устанавливается 95—140. Температура застывания олеиновой кислоты должна быть: для марки А — не более 10° С, для марки Б — 16° С, для марки В — 34° С.

В производстве техническая олеиновая кислота получается двумя способами — прессовым и беспрессовым.

При получении технического олеина прессовым способом (с одновременным получением стеарина) применяют дистиллированные жирные кислоты животных жиров (костное сало), хлопкового саломаса и масла.

Смесь этих жирных кислот кристаллизуют на холоду в специальных камерах, затем отделяют прессованием или фильтрацией под вакуумом.

Твердые кислоты, оставшиеся после отделения жидкой фракции представляют собой техническую стеариновую кислоту (технический стеарин). Жидкая фракция представляет собой техническую олеиновую кислоту.

В состав технического прессового олеина, кроме чистой олеиновой кислоты, входят в значительном количестве ее изомеры и другие кислоты (в %):

олеиновая кислота и изоолеиновые кислоты	50—60
линолевая кислота	20—25
предельные кислоты (стеариновая, пальмитиновая и другие)	12—15
неомыляемые вещества	4—5

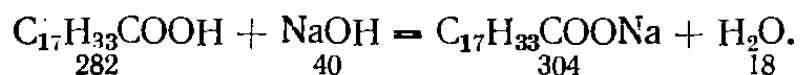
Технический олеин, получаемый беспрессовым методом, это смесь дистиллированных жирных кислот кориандрового и рапсового масел.

Эта смесь примерно в равных соотношениях дает продукт с показателями олеина марки Б следующего состава (в %):

олеиновая кислота	32
петрозелиновая (изоолеиновая) кислота	25
эруковая кислота	25
линолевая кислота	11
предельные кислоты	5
неомыляемые вещества	2

Химические свойства олеиновой кислоты. Химические свойства олеиновой кислоты обуславливаются наличием карбоксила и одной двойной связи в углеводородном радикале. Приводимые ниже реакции, характеризующие химические свойства олеиновой кислоты, могут протекать и со многими другими аналогичными кислотами, входящими в состав природных жиров.

При действии едких щелочей олеиновая кислота дает щелочную соль или мыло по следующей реакции:



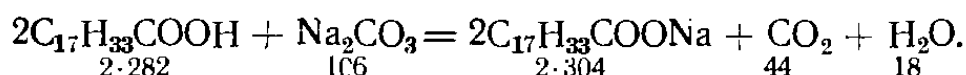
По этому уравнению можно подсчитать расход едкого натра в процентах (x) на нейтрализацию 100 частей олеиновой кислоты:

$$282:100 = 40:x; \quad x = \frac{40 \cdot 100}{282} = 14,18\%.$$

Из того же уравнения можно определить выход безводной натровой соли олеиновой кислоты — мыла (x_1)

$$282:100 = 304:x_1; \quad x_1 = \frac{304 \cdot 100}{282} = 107,8\%.$$

При действии на олеиновую кислоту углекислого натрия или калия также получается щелочная соль или мыло с выделением углекислоты. Эта реакция протекает в мыловаренном котле в процессе варки мыла при так называемом карбонатном омылении жирных кислот



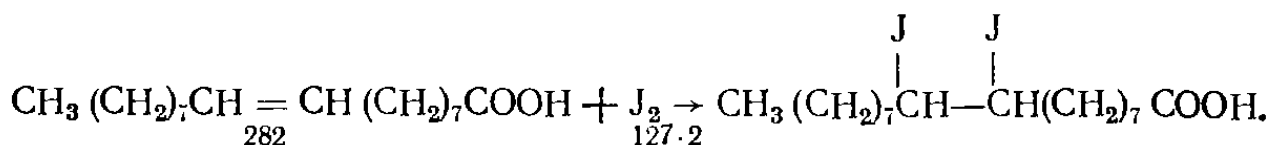
По этой реакции можно подсчитать расход Na_2CO_3 (кальцинированной соды) на нейтрализацию олеиновой кислоты (x_2)

$$2 \cdot 282:100 = 106:x_2; \quad x_2 = \frac{106 \cdot 100}{2 \cdot 282} = 18,7\%.$$

Олеиновая кислота в присутствии катализатора способна присоединить по месту двойной связи два атома водорода с образованием стеариновой кислоты



Олеиновая кислота может присоединять по месту двойной связи (в определенных условиях) два атома йода с образованием дийодстеариновой кислоты

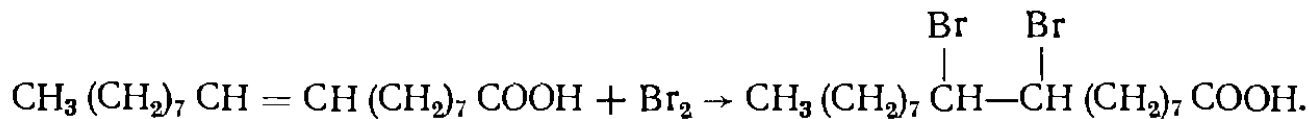


По этой реакции можно вычислить процент йода, присоединяемого к двойной связи олеиновой кислоты (x_3)

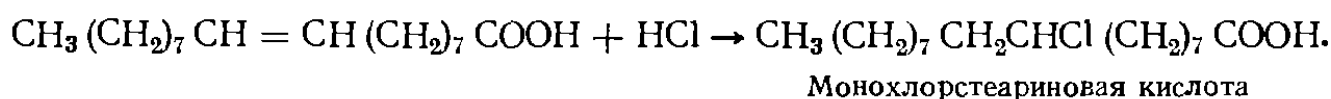
$$282:100 = 127 \cdot 2 : x_3; \quad x_3 = \frac{2 \cdot 127 \cdot 100}{282} = 90\%.$$

Цифра 90 соответствует йодному числу олеиновой кислоты.

При действии брома олеиновая кислота дает дибромстеариновую кислоту

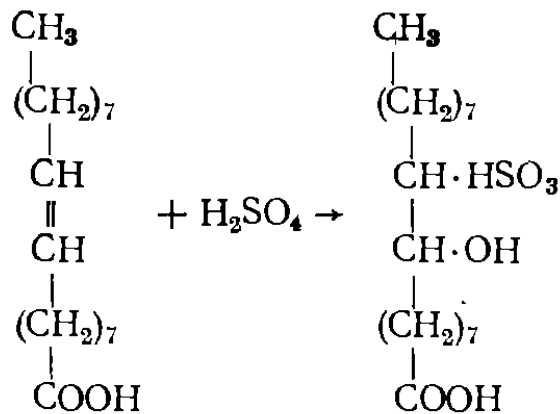


При действии на олеиновую кислоту йодистого и бромистого водорода (HCl и HBr) последние присоединяются по месту двойной связи с образованием моногалогостеариновых кислот

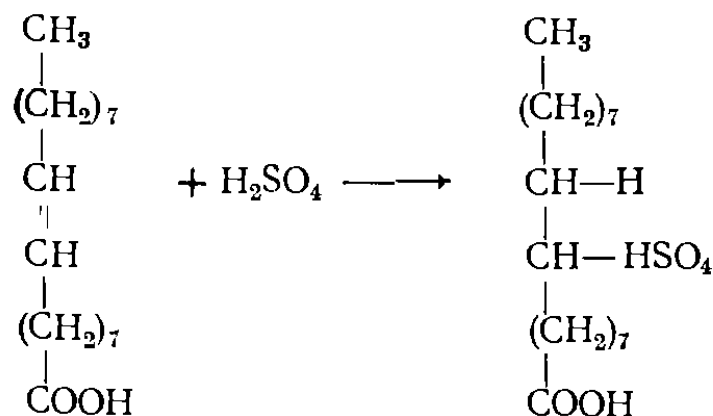


При действии крепкой серной кислоты на олеиновую кислоту образуется два ряда продуктов:

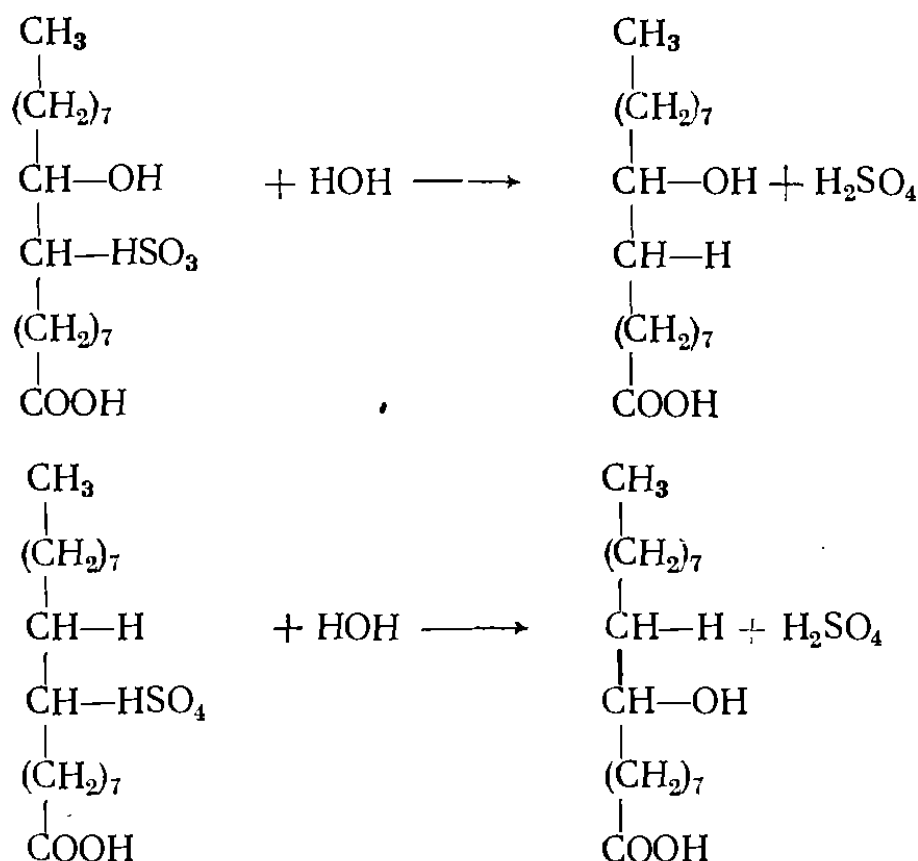
а) если реакция протекает без удаления выделяющегося тепла, т. е. без охлаждения реакционной смеси, то образуется сульфоксистеариновая кислота



б) если при реакции поддерживать температуру ниже 100°C путем охлаждения реакционной смеси, то образуется эфир серной и стеариновой кислот

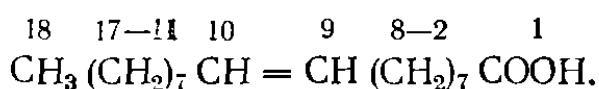


При действии воды на сульфоксистериновую кислоту или на полученный эфир образуется монооксистериновая кислота с выделением серной кислоты



При нагревании оксистериновой кислоты при высокой температуре происходит отщепление одной молекулы воды с образованием изоолеиновой кислоты — твердого продукта с одной двойной связью, перегоняющегося с водяным паром. В отличие от олеиновой кислоты двойная связь у образовавшегося изомера находится не между 9-м и 10-м углеродными атомами, а в ином месте.

Строение олеиновой кислоты. Олеиновая кислота содержит 18 углеродных атомов в молекуле. Кроме того, она имеет одну двойную связь, находящуюся между 9-м и 10-м углеродными атомами



Такое строение олеиновой кислоты объясняется следующим:

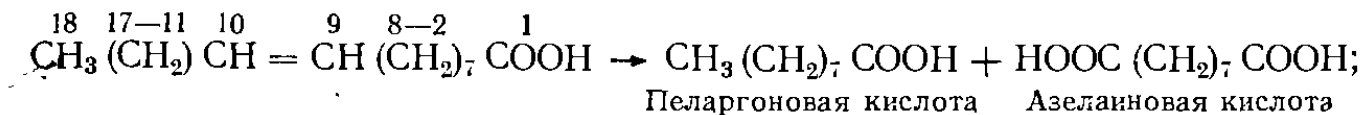
1) при гидрогенизации происходит насыщение водородом двойной связи олеиновой кислоты с образованием стеариновой кислоты, что доказывает ее нормальное строение и наличие в молекуле 18 углеродных атомов, так как заведомо известно, что стеариновая кислота имеет такое строение;

2) олеиновая кислота способна присоединять два атома галогена, что указывает на наличие одной двойной связи; это положение подтверждается также образованием диоксистериновой кислоты $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHONCHON}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ при осто-

рожном окислении на холоду олеиновой кислоты перманганатом калия;

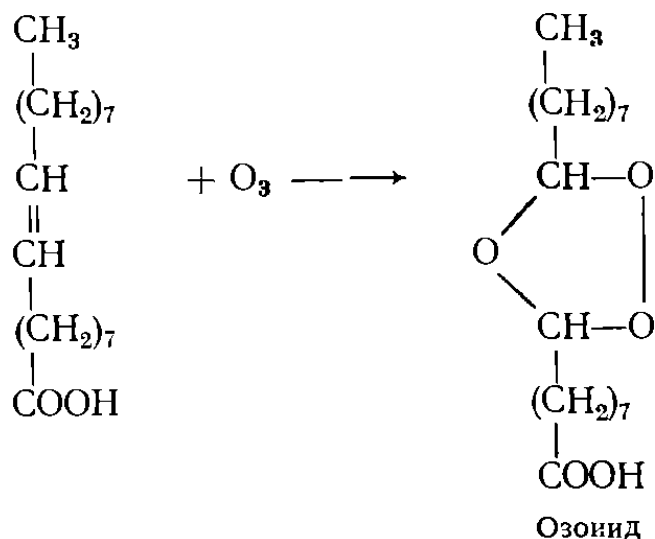
3) местоположение двойной связи в олеиновой кислоте может быть установлено действием окислителей и анализом продуктов реакции окисления, а именно:

а) при обработке олеиновой кислоты щелочным раствором марганцовокислого калия происходит окисление ее по месту двойной связи с разрывом молекулы на две части. При этом из одной молекулы олеиновой кислоты образуются одноосновная пеларгоновая кислота и двухосновная азелаиновая



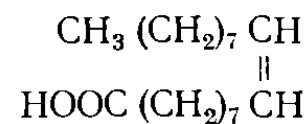
обе полученные кислоты нормального строения, с девятью углеродными атомами, следовательно, и олеиновая кислота имеет нормальное строение, содержит 18 углеродных атомов, и двойная связь находится между 9-м и 10-м атомами углерода;

б) при действии озона в соответствующих условиях на олеиновую кислоту получается озонид:

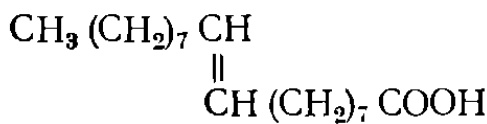


Озонид в присутствии воды распадается на кислоты и альдегиды, а также альдегидокислоты, имеющие по 9 углеродных атомов, что указывает на то, что двойная связь у олеиновой кислоты находится в середине молекулы, т. е. между 9-м и 10-м атомами углерода.

Элаидиновая кислота (*транс*-октадецен-9-кислота-1) $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ — эта кислота является геометрическим изомером олеиновой кислоты. Олеиновой кислоте приписывают *цис*-конфигурацию, а элаидиновой кислоте — *транс*-конфигурацию:



Олеиновая кислота
(*цис*-конфигурация)



Элаидиновая кислота
(*транс*-конфигурация)

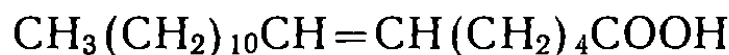
Элаидиновая кислота, как и другие *транс*-изомеры, в природных жирах встречается сравнительно редко. Элаидиновая кислота может быть получена при действии окислов азота или сернистой кислоты на олеиновую кислоту. Элаидиновая кислота имеет твердую консистенцию. Температура плавления ее равна 44,5° С, т. е. более чем на 30° С выше олеиновой кислоты.

В отличие от олеиновой кислоты элаидиновая перегоняется при атмосферном давлении без разложения. При гидрогенизации она превращается в стеариновую кислоту.

В последнее время такие кислоты были обнаружены в некоторых животных жирах, например в бараньем, говяжьем, молочном, в жире из хвоста кенгуру и др.

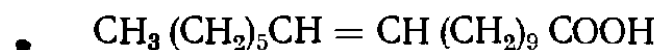
Элаидиновая кислота (*транс*-олеиновая) содержится в большом количестве в гидрированных пищевых и технических жирах (от 15 до 40%).

Изоолеиновые кислоты (октадеценовые кислоты) $C_{18}H_{34}O_2$. Ряд кислот — позиционных изомеров олеиновой кислоты, в которых двойная связь имеет другое местоположение, чем в олеиновой и элаидиновой кислотах, называются изоолеиновыми кислотами. Некоторые из них встречаются в природных жирах (например, петрозелиновая и вакценовая кислоты), но большая часть изоолеиновых кислот образуется в результате технической переработки в процессах гидрогенизации жиров и дистилляции жидких жирных кислот. Петрозелиновая кислота имеет следующее строение



и находится в масле семян петрушки в количестве 6—8% и в кориандровом масле — более 50%.

В говяжьем и бараньем сале обнаружена изоолеиновая кислота (вакценовая)



с двойными связями между 11-м и 12-м углеродными атомами. Каждая изоолеиновая кислота может существовать в виде *цис*- и *транс*-изомеров.

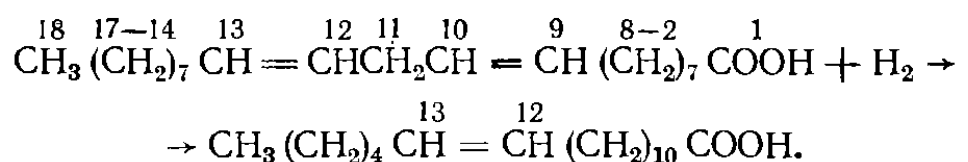
Образование изоолеиновых кислот в процессе гидрогенизации жиров может происходить за счет следующих реакций:

1) в результате дегидрогенизации предельных кислот путем отщепления от их молекулы двух атомов водорода. Процесс дегидрогенизации с образованием изоолеиновых кислот проходит при температуре 300° С и выше;

2) в результате миграции двойной связи, т. е. за счет перемещения у олеиновой кислоты двойной связи из положения 9—10 в другое положение;

3) при селективной гидрогенизации высоконепредельных жирных кислот с 18 углеродными атомами в молекуле. Так, при

гидрогенизации линолевой кислоты водород может сначала присоединяться к молекуле в положении 9—10 и тогда образуется изоолеиновая кислота



По физическим свойствам изоолеиновые кислоты отличаются от олеиновой кислоты более высокой температурой плавления.

Эти кислоты являются преимущественно твердыми веществами с температурой плавления от 32 до 59° С (табл. 10).

Установлено, что скорость гидрогенизации и окисления изоолеиновых кислот зависит от положения двойной связи в цепи углеродных атомов. Медленнее всего гидрируются октадецен-2-кислота-1, а с наибольшей скоростью гидрируется нормальная олеиновая кислота.

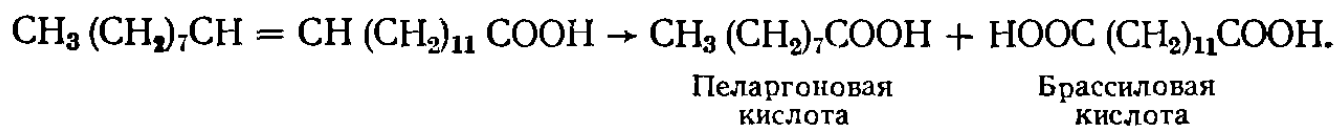
Т а б л и ц а 10

Формула	Название изоолеиновых кислот	Название кислот по Жсневской номенклатуре	Температура плавления в °С
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Изоолеиновая кислота 10:11	Октадецен-10-кислота-1	44—45
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH} = \text{CHCOOH}$	Изоолеиновая кислота 2:3	Октадецен-2-кислота-1	59
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{COOH}$	Изоолеиновая кислота 3:4	Октадецен-3-кислота-1	56,5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Изоолеиновая кислота 5:6	Октадецен-5-кислота-1	42,5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Изоолеиновая кислота 6:7 (петрозелиновая)	Октадецен-6-кислота-1	32—34
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	Изоолеиновая кислота 11:12 (вакценовая)	Октадецен-11-кислота-1	39

Присутствие изоолеиновых кислот в пищевых саломасах иногда считают положительным явлением, так как они улучшают его консистенцию и препятствуют расслоению саломаса при охлаждении. В настоящее время полагают, что изоокислоты гидрогенизированных растительных масел имеют *транс*-конфигурацию. Образование изоолеиновых кислот при гидрогенизации жира зависит от температуры процесса и активности катализаторов. Повышенная температура и меньшая активность катализатора способствуют накоплению изоолеиновых кислот при гидрогенизации.

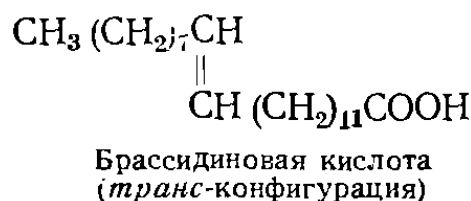
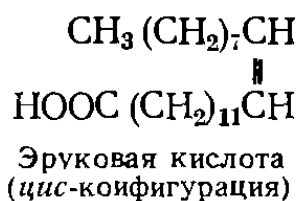
Эруковая кислота (докозен-13-кислота-1) $C_{22}H_{42}O_2$. При гидрогенизации эруковой кислоты получается бегеновая кислота, имеющая 22 углеродных атома.

При окислении эруковой кислоты перманганатом калия в специальных условиях образуются две кислоты: одноосновная пеларгоновая кислота с 9 углеродными атомами и двухосновная брассиловая кислота с 13 углеродными атомами, что указывает на положение двойной связи между 13-м и 14-м углеродными атомами:



Эруковая кислота содержится в глицеридах рапсового, сурепного и горчичного масел, а также в тресковом печеночном жире.

Брассидиновая кислота (докозен-13-кислота) $C_{22}H_{42}O_2$. Брассидиновая кислота получается при действии окислов азота или сернистой кислоты на эруковую кислоту. Она является *транс*-изомером эруковой кислоты



Брассидиновая кислота — твердое вещество, кристаллизующееся из спирта в виде тонких листочков. Она плохо растворима в холодном спирте. Свинцовая соль этой кислоты очень плохо растворима в горячем спирте и теплом эфире.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ С ДВУМЯ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ РЯДА $C_nH_{2n-4}O_2$

Из кислот этого ряда важное значение имеет линолевая кислота $C_{18}H_{32}O_2$ (октадекадиен-9,12-кислота-1). Она весьма распространена в жирах растительного и животного происхождения. Особенно много линолевой кислоты в льняном, конопляном, маковом, соевом и хлопковом маслах.

Линолевая кислота имеет две двойные связи.

Формула линолевой кислоты $C_{18}H_{32}O_2$ была установлена в 1889 г. проф. А. Н. Реформатским.

Физико-химические показатели линолевой кислоты

Молекулярный вес	280
Число нейтрализации	200
Удельный вес d_4^{14}	0,9206
Температура в °С	
плавления	—7, —8
застывания	—9
Йодное число	181,2
Родановое число	
теоретическое	90,6
эмпирическое	93,9—96,7

Линолевая кислота окисляется кислородом воздуха легче олеиновой, так как является высоконепредельным соединением.

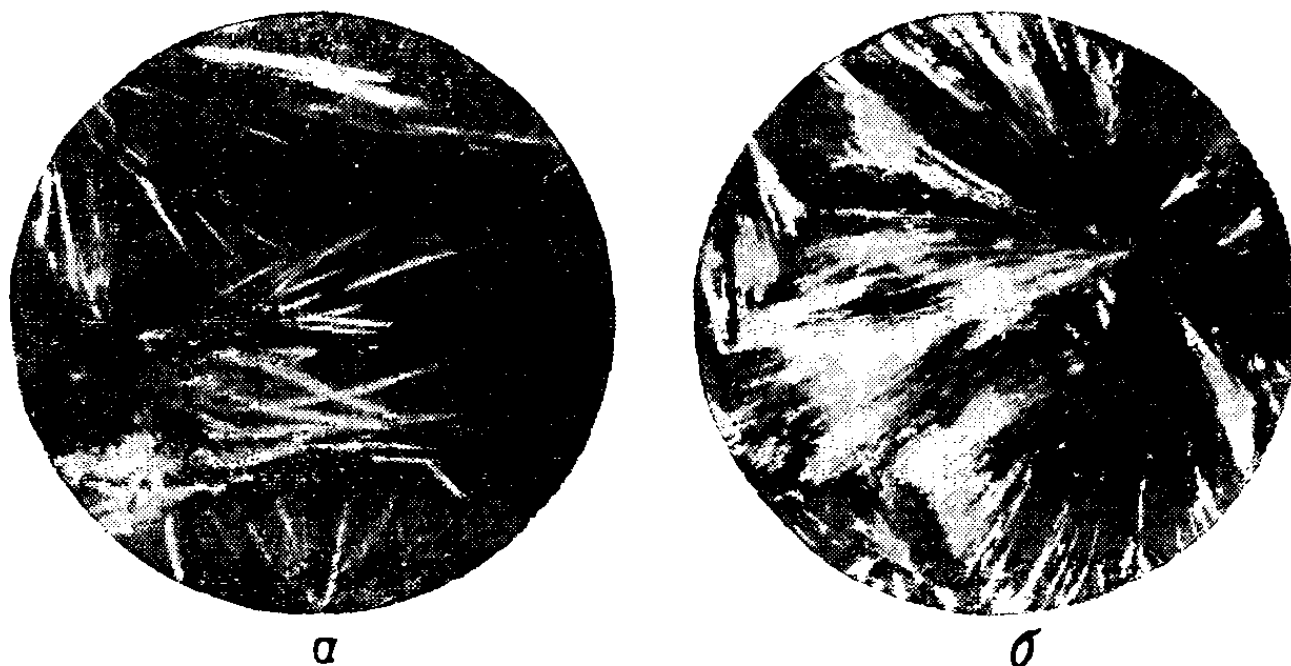
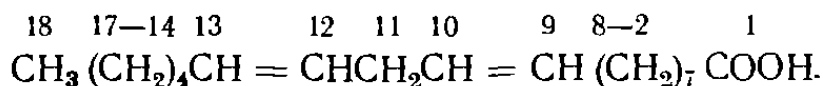


Рис. 3. Кристаллизация олеиновой кислоты (а) из спирта и линолевой кислоты (б) из расплава.

С азотистой кислотой линолевая кислота не дает твердого продукта (рис. 3).

Строение линолевой кислоты. Линолевая кислота имеет неразветвленную цепь углеродных атомов и две двойные связи, одна из которых расположена между 9-м и 10-м, а вторая между 12-м и 13-м углеродными атомами. Структурная формула линолевой кислоты



Такое строение линолевой кислоты вытекает из следующего:

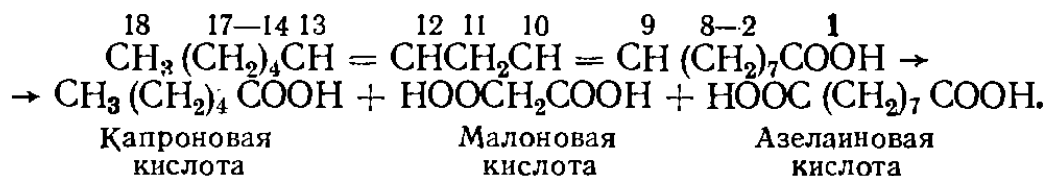
1) при гидрогенизации линолевая кислота переходит в стеариновую, что доказывает ее нормальное строение и наличие в молекуле 18 углеродных атомов, так как заведомо известно, что стеариновая кислота имеет такое строение;

2) линолевая кислота способна присоединять четыре атома

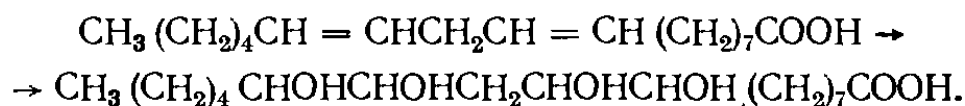
брома и образовывать тетрабромид, что указывает на наличие двух двойных связей;

3) местоположение двойных связей в линолевой кислоте устанавливается окислением ее раствором марганцовокислого калия в щелочной среде.

При окислении она распадается по месту двойных связей с образованием капроновой, малоновой и азелаиновой кислот. Идентификация этих продуктов указывает на то, что двойные связи в молекуле линолевой кислоты расположены между 9—10-м и 12—13-м углеродными атомами



При осторожном окислении линолевой кислоты на холоду щелочным раствором марганцовокислого калия получается тетраоксистеариновая кислота, называемая сативиновой кислотой



Сативиновая кислота плавится при 173° С. Она растворима в горячем спирте, но не растворяется в петролейном эфире, бензоле и этиловом эфире.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ С ТРЕМЯ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ РЯДА $C_nH_{2n-6}O_2$

К этому ряду относятся кислоты линоленовая и ее изомер элеостеариновая. Благодаря наличию трех двойных связей они обладают способностью присоединять шесть атомов галоида или водорода.

Линоленовая кислота (октадекатриен-9, 12, 15-кислота-1) $C_{18}H_{30}O_2$ является высоконепредельной кислотой с тремя двойными связями. Кислородом воздуха она окисляется еще легче, чем линолевая кислота, что соответствует ее большей непредельности.

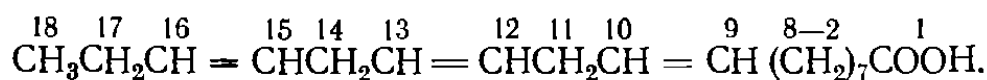
Физические и химические показатели линоленовой кислоты

Молекулярный вес	278
Число нейтрализации	202
Температура плавления в °С	—11
Йодное число	273,8
Родановое число	
теоретическое	182,47
эмпирическое	163,0—167,1

В воде нерастворима, растворима в большинстве органических растворителей.

Содержится главным образом в высыхающих маслах — в льняном (43—60%), конопляном (15—28%) и других. При осторожном окислении линоленовой кислоты разбавленным холодным раствором марганцовокислого калия в щелочной среде получается гексаоксистеариновая кислота, называемая линузиновой кислотой. Она имеет точку плавления 203° С. Растворяется в воде и в спирте, но не растворяется в эфире. При окислении одновременно получается также ее изомер — изолинузиновая кислота с температурой плавления 171° С.

Строение линоленовой кислоты. Линоленовая кислота имеет нормальное строение и три двойных связи, расположенных между 9—10-м, 12—13-м и 15—16-м углеродными атомами:

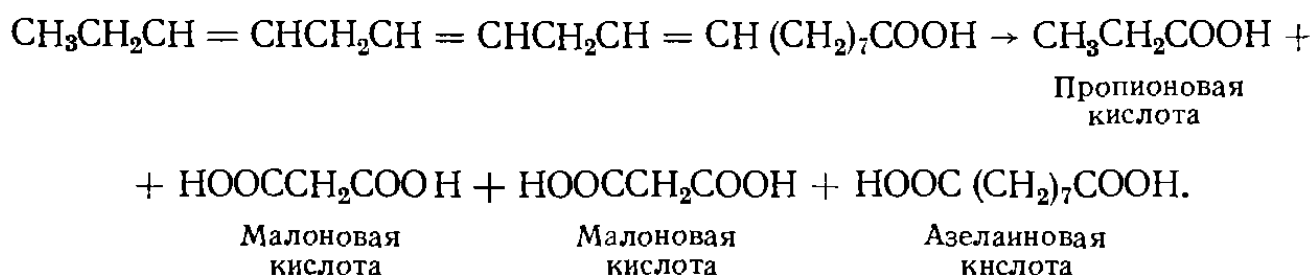


Строение линоленовой кислоты установлено на основании следующих данных:

1) при гидрировании она переходит в стеариновую кислоту и, следовательно, имеет неразветвленную цепь, состоящую из 18 углеродных атомов;

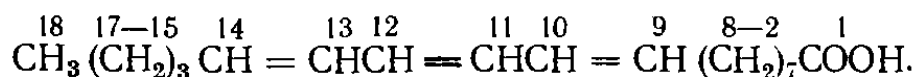
2) одна молекула линоленовой кислоты присоединяет шесть атомов брома, что указывает на наличие трех двойных связей;

3) при окислении марганцовокислым калием линоленовая кислота распадается по месту двойных связей с образованием одной молекулы пропионовой кислоты, двух молекул малоновой кислоты и одной молекулы азелаиновой кислоты:



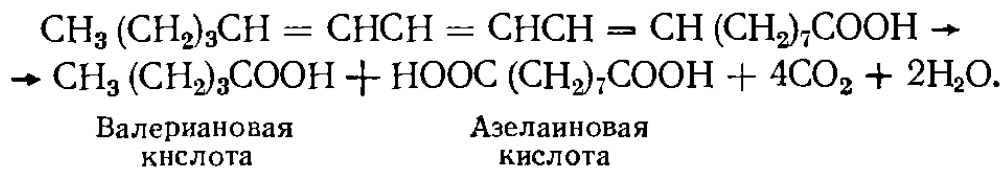
Идентификация этих кислот в продуктах окисления указывает на то, что двойные связи в молекуле линоленовой кислоты расположены между 9—10-м, 12—13-м и 15—16-м углеродными атомами.

Элеостеариновая кислота (октадекатриеновая-9, 11, 13-кислота-1) $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$. Элеостеариновая кислота имеет три сопряженные двойные связи



Входит в состав тунгового масла в количестве 66—82%. Она легко растворяется в органических растворителях.

Существует два изомера элеостеариновой кислоты: α -кислота, имеющая температуру плавления 48° С, и β -кислота, имеющая температуру плавления 71° С. При окислении элеостеариновой кислоты озоном с последующим гидролизом озонидов получается валериановая и азелаиновая кислоты, а группа (=CHCH=CHCH=) окисляется до CO₂ и H₂O:



Тунговое масло, в состав которого входит элеостеариновая кислота, относится к хорошо высыхающим маслам.

При определении обычными методами йодного числа масел, в состав которых входят непредельные жирные кислоты с сопряженными двойными связями, голлоиды присоединяются к одной из двух сопряженных связей в случае диеновых кислот и к двум из трех сопряженных связей — в случае триеновых кислот.

Например для линоленовой кислоты йодное число, определяемое по методу Гюбля, составляет 273,5, а для ее изомера — элеостеариновой кислоты — 182.

Определение общей ненасыщенности (истинного йодного числа) масел, содержащих непредельные кислоты с сопряженными двойными связями, выполняется специальными методами, например методом Вобурна.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ С ПЯТЬЮ ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ РЯДА C_nH_{2n-10}O₂

Представители этого ряда кислот находятся в жире рыб и морских животных.

Кислоты мало изучены вследствие сложности их состава и трудности выделения отдельных представителей из смеси кислот в чистом виде.

Клупанодоновая кислота C₂₂H₃₄O₂. Эта кислота является важнейшим представителем ряда кислот с пятью двойными связями. Она очень распространена и входит в состав почти всех жиров морских животных и рыб. Впервые была выделена из жира японских сардин, в состав которого входит в количестве до 15%.

Строение клупанодоновой кислоты не выяснено. Однако известно, что при гидрогенизации она дает бегеновую кислоту (C₂₂H₄₄O₂) и присоединяет 10 атомов брома, образуя полибромиды, нерастворимые в эфире и бензоле.

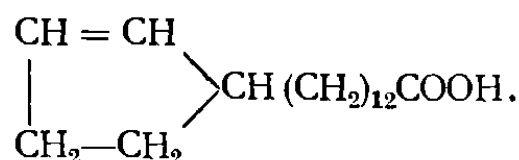
Клупанодоновая кислота желтоватая, густая жидкость с характерным запахом, присущим жирам морских зверей (ворвани) и рыб.

Молекулярный вес кислоты 322, число нейтрализации 174,3, удельный вес $d_{4}^{15} = 0,9398$, йодное число 383.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ РЯДА $C_nH_{2n-4}O_2$

В природных жирах циклические кислоты встречаются редко.

Хаульмугровая кислота $C_{18}H_{32}O_2$. Наиболее известной кислотой этого ряда является хаульмугровая кислота. Она находится в масле семян кардомона. Имеет температуру плавления $68^{\circ}C$, кипит при $247^{\circ}C$ и давлении 20 мм рт. ст. Кислота легко растворяется в эфире и хлороформе. Ядовита. Хаульмугровой кислоте приписывают следующее строение:



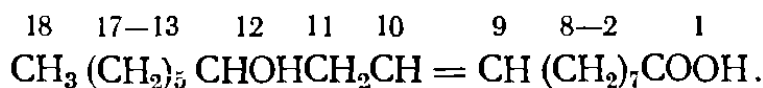
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ОКСИКИСЛОТЫ С ОДНОЙ ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ РЯДА $C_nH_{2n-2}O_3$

Кислоты этого ряда характеризуются присутствием в молекуле одной двойной связи и спиртовой группы OH.

Они присоединяют два атома галоида или водорода и при взаимодействии с уксусным ангидридом образуют ацетильные производные.

Рицинолевая кислота (октадеценол-9-кислота-1) $C_{18}H_{34}O_3$ является важнейшим представителем этого ряда. Она входит в состав глицеридов касторового масла в количестве 80—85%.

Структурная формула рицинолевой кислоты



Наличие двойной связи в рицинолевой кислоте доказывалось способностью ее присоединять два атома галлоида.

Местоположение двойной связи то же, что и у олеиновой кислоты, о чем судят по продуктам распада, образующимся при окислении рицинолевой кислоты. Наличие спиртовой группы (OH) доказывается тем, что при нагревании рицинолевой кислоты с уксусным ангидридом получается сложный эфир в количестве, соответствующем одной гидроксильной группе.

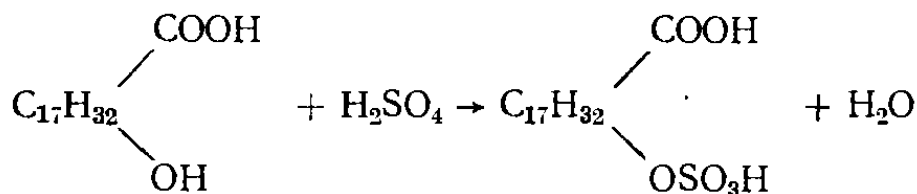
Рицинолевая кислота перегоняется при остаточном давлении 15 мм рт. ст. (температура кипения 250° С); при остаточном давлении выше 15 мм рт. ст. она разлагается. Кислота хорошо растворяется в спирте и этиловом эфире, значительно хуже в петролейном эфире.

**Физические и химические показатели рицинолевой
кислоты**

Молекулярный вес	298
Число нейтрализации	188
Удельный вес d_4^{20}	0,950
Температура плавления в °С	—4—5
Йодное число	85,14

При действии азотистой кислоты рицинолевая кислота дает стереоизомер — ричинэлаидиновую кислоту с температурой плавления 53° С.

Рицинолевая кислота при осторожном окислении марганцовокислым калием превращается в триоксистеариновую кислоту с температурой плавления более 110° С. Рицинолевая кислота взаимодействует с концентрированной серной кислотой, образуя в случае охлаждения реакционной смеси до 35° С растворимую в воде рицинолевосерную кислоту, называемую ализариновым маслом:



Ализариновое масло употребляется в текстильном производстве при крашении тканей.

ГЛАВА V

АЛКОГОЛИ

ГЛИЦЕРИН

Глицерин представляет собой трехатомный спирт (пропантриол-1, 2, 3): $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$.

Глицерин был открыт в 1779 г. шведским химиком и аптекарем Шееле при изготовлении свинцового пластыря нагреванием оливкового масла с окисью свинца. После он получил

глицерин и из других жиров и масел, что послужило доказательством обязательного присутствия глицерина во всех жирах животного и растительного происхождения.

Шееле назвал открытое им вещество «сладким веществом из масла», так как полученный продукт имел сладкий вкус. Название «глицерин» дано этому веществу известным французским химиком Шеврелем от греческого слова «глицерос» — сладкий. В 1836 г. Пелуз впервые определил элементарный состав глицерина. Важные данные для изучения химической природы глицерина были получены М. Бертелло (1854 г.) и А. Вюрцем (1855—1857 гг.)

Установление же общепринятой в настоящее время структурной формулы глицерина принадлежит великому русскому химику Александру Михайловичу Бутлерову.

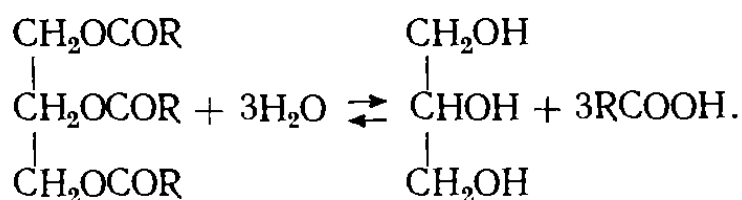
Глицерин можно представить как производное углеводорода пропана C_3H_8 , у которого при каждом углеродном атоме один водородный атом заменен гидроксильной группой. По рациональной Женевской номенклатуре глицерин называется пропантриолом-1, 2, 3.

В промышленности глицерин получают главным образом при гидролитическом расщеплении жиров. В настоящее время технически разработан и находит также практическое применение способ получения глицерина из пропилена.

В небольших количествах глицерин получают при спиртовом брожении, используя для этого производственные отходы сахарного производства.

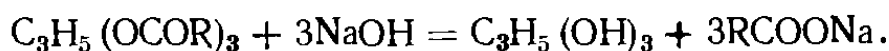
Способы получения глицерина

Получение глицерина из жиров. Наиболее распространено получение глицерина методом гидролитического расщепления природных жиров с выделением глицерина и свободных жирных кислот по следующей схеме:



Из большей части природных жиров теоретически можно получить 10—11% глицерина (табл. 11).

Глицерин из жиров может быть выделен также при омылении их водными растворами едких щелочей



В Советском Союзе применяются три метода промышленного получения глицерина из жиров:

- 1) безреактивное расщепление;
- 2) контактное расщепление;

Выход глицерина из различных жиров

Название жира	Количество чистого глицерина в %	Название жира	Количество чистого глицерина в %
Подсолнечное	10,4	Льняное	10,5
Хлопковое	10,6	Соевое	10,4
Кукурузное	10,4	Кокосовое	13,0
Касторовое	9,8	Говяжье сало	10,7
Рапсовое	9,7	Свиное сало	10,6
Пальмовое	11,0	Костное сало	10,5
Пальмоядровое	13,3	Ворвань	10,0

3) из подмыльных щелоков при варке мыла на нерасщепленных жирах.

Наиболее рационален метод безреактивного расщепления. Поэтому он вытесняет другие методы.

В соответствии со способом получения сырой глицерин выпускают трех сортов — 1-й, 2-й, 3-й (табл. 12).

По качественным показателям все три сорта значительно отличаются один от другого.

Лучшим считается глицерин, полученный при безреактивном расщеплении жиров. Он соответствует 1-му сорту. К худшему относится глицерин из подмыльных щелоков (3-й сорт), имеющий значительные загрязнения в виде примесей минеральных солей (поваренная соль и пр.) и нелетучего органического остатка.

Сырой глицерин применяется в качестве сырья для получения дистиллированного глицерина, а также в кожевенной, текстильной, полиграфической и других отраслях промышленности.

Глицерин дистиллированный получают перегонкой всех сортов сырого глицерина.

Выпускают его в зависимости от качественных показателей четырех сортов:

- а) динамитный;
- б) высшего сорта;
- в) 1-го сорта;
- г) 2-го сорта.

Глицерин дистиллированный имеет широкое применение в ряде отраслей промышленности. Так, он используется для выработки нитроглицерина, динамита и бездымных порохов, в парфюмерии, в химической и других отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве.

Качественные показатели товарного глицерина

Сорт глицерина	Способ получения	Цвет	Уд. вес при 20° С не менее	Содержание в %		
				глицерина не менее	зола не более	летучих ор- ганических ве- ществ не более
Глицерин сырой						
1-й	Безреактивный автоклавный	От светло-желтого до светло-коричневого	—	86	0,35	0,85
2-й	Контактный	— " —	—	86	2	2
3-й	Из подмыльных щелоков	От желтого до коричневого	—	78	10	3,75
Глицерин дистиллированный						
Динамитный	—	Бесцветный или светло-желтый	1,2584	98	0,15	0,10
Высший	—	Бесцветный	1,2481	94	0,1	0,02
1-й	—	То же	1,2481	94	0,02	0,04
2-й	—	Бесцветный или желтый	1,2322	88	0,25	0,25

Глицерин употребляется как средство от высыхания, например в текстильной промышленности для апретуры и шлихтования. В значительных количествах он применяется как средство для смягчения кожи, в косметических препаратах, в качестве стабилизатора аромата и влаги в табаке, аромата в винах и ликерах, свежести в помадных сортах конфет и т. п.

Получение глицерина из продуктов переработки нефти. В настоящее время производство синтетического глицерина начинает развиваться в промышленном масштабе на базе использования углеводорода пропилен (CH₃CH=CH₂), получаемого синтетически или при крекинге нефти.

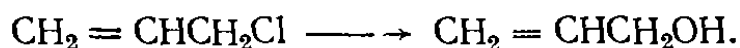
Синтез глицерина из продуктов крекинга нефти осуществляют по следующей схеме.

Полученный при крекинге нефти пропилен содержит значительные количества примесей. Эти примеси возможно полнее отделяют ректификацией. Затем жидкий пропилен смешивают с рециркулирующим пропиленом в соотношении 1:3, смесь нагревают до 340—370° С и обрабатывают хлором в соотношении 4:1 при давлении в реакторе 1 *ати*.

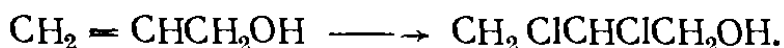
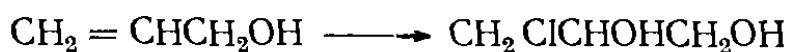
В результате реакции получают хлористый аллил (CH₂=CHCH₂Cl), выход которого достигает 80—85%.

Из хлористого аллила глицерин можно получить различными путями:

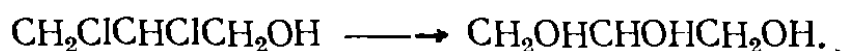
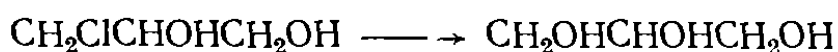
а) в присутствии щелочи в автоклаве под давлением производят гидролиз хлористого аллила в аллиловый спирт



Аллиловый спирт хлорированием в водном растворе (в башне) при температуре 15° С переводят в моно- и дихлоргидрин



При гидролизе моно- и дихлоргидрина при 150° С в присутствии избытка бикарбоната натрия получают глицерин



После выпаривания и отделения фильтрацией поваренной соли получают сырой глицерин. Двукратная дистилляция сырого глицерина обеспечивает необходимое качество товарного продукта;

б) к хлористому аллилу добавляют хлорноватистую кислоту (хлорную воду) и получают смесь дихлоргидринов, из которых обработкой известью получают эпихлоргидрин. Последний гидролизуют раствором каустической соды.

Процесс может быть прерван на предпоследней стадии для получения эпихлоргидрина, который широко применяется в производстве эпоксидных смол.

Существует еще несколько новых способов получения синтетического глицерина из пропилена.

По одному из них пропилен окисляют кислородом воздуха в акролеин, который затем переводят перекисью водорода в присутствии четырехоксида осмия как катализатора в глицериновый альдегид. Далее глицерин получают гидрированием глицеринового альдегида:



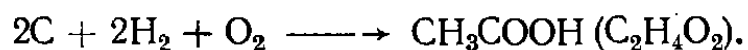
По другому варианту этого метода сначала получают аллиловый спирт гидрированием акролеина, затем глицерин гидроксилированием аллилового спирта в присутствии катализаторов (с вольфрамовой, ванадиевой кислотами и др.).

К новейшим методам получения глицерина относится метод, основанный на конденсации формальдегида и нитрометана в присутствии гидроокиси натрия.

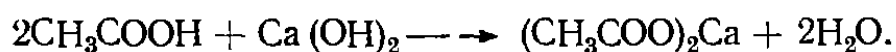
В результате реакции получают 2-нитро-1, 3-пропандиол, который подвергают гидрированию с получением 2-амино-1-3-пропандиола. Глицерин получают при действии азотной кислоты на диацетат-2-амино-1, 3-пропандиола с последующим гидролизом.

Получение глицерина из элементов. Полный синтез глицерина из элементов был произведен Фриделем и Сильва в 1873 г. По этому способу глицерин может быть синтезирован следующим путем:

Сначала получают уксусную кислоту



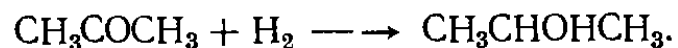
Уксусную кислоту превращают действием извести в ее кальциевую соль



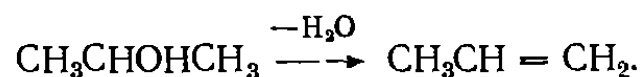
При нагревании кальциевой соли уксусной кислоты образуется ацетон



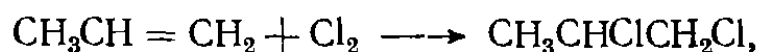
Из ацетона восстановлением получают изопропиловый спирт



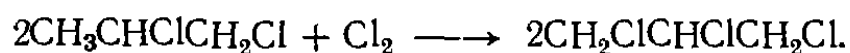
Дегидратацией изопропилового спирта получают углеводород пропилен



Действием галоидов (Cl или Br) на пропилен сначала получают дихлорпропан (или дибромпропан)



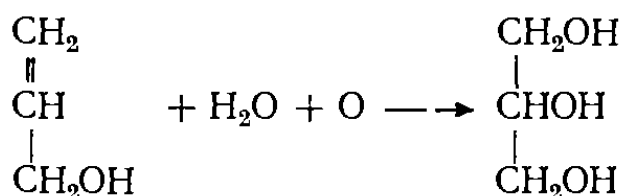
а затем трихлоргидрин глицерина



При нагревании трихлоргидрина с водой в результате обмена атомов галоида на гидроксильные группы получают глицерин



Получение глицерина по способу Вагнера. По этому способу глицерин получают путем умеренного окисления аллилового спирта марганцовокислым калием по схеме



Получение глицерина путем брожения сахара. Во время первой мировой войны немцы для военных целей получали глицерин из сахара путем сбраживания его в щелочной среде. Однако этот способ не получил широкого распространения, так как предусматривает расход ценного пищевого продукта.

У нас вырабатывали небольшие количества глицерина путем сбраживания мелассы — черной патоки, получающейся как отход свеклосахарного производства.

Физические свойства глицерина

Глицерин представляет собой сиропообразную, бесцветную, вязкую, очень гигроскопическую жидкость без запаха. Он тяжелее воды и хорошо растворяется в ней.

Удельный вес 100%-ного глицерина, отнесенного к плотности воды при 4° — d_4^{20} равен 1,2609, а отнесенного к плотности воды при 20° — d_{20}^{20} равен 1,2636.

Определение удельного веса имеет большое значение для контроля производства глицерина. По этому показателю при помощи специальных таблиц находят процентное содержание глицерина в водных растворах.

Удельный вес глицерина определяют при температуре 20° С, относя к весу того же объема воды при температуре 4° С или при 20° С.

Если определение удельного веса производят не при температуре 20° С, а при иной, то можно привести удельный вес глицерина к 20° С, пользуясь его коэффициентом температурного расширения. Для глицерина он равен 0,0006 г/см³ на 1° С.

Температура кипения безводного глицерина при атмосферном давлении равна 290° С. Температура кипения водных растворов глицерина возрастает с увеличением концентрации глицерина (табл. 13).

Температура вспышки 98,9%-ного глицерина в открытом тигле равна 174° С, а температура воспламенения 187° С.

При длительном стоянии при температуре около 0° С чистый глицерин иногда кристаллизуется в виде кристаллов ромбической формы с температурой плавления 17—20° С. Температура

**Температура кипения водных растворов
глицерина при атмосферном давлении
(760 мм рт. ст.)**

Содержание глицерина в %	Температура кипения в °С	Содержание глицерина в %	Температура кипения в °С
0	100,0	70	145,5
10	103,5	80	162,0
20	107,5	85	174,0
30	113,0	90	193,0
40	118,0	95	223,0
50	125,0	98	249,0
60	133,5	100	290,0

замерзания водных растворов глицерина зависит от его содержания в растворах (табл. 14).

Т а б л и ц а 14

Температура замерзания водных растворов глицерина

Содержание глицерина в %	Температура замерзания в °С	Содержание глицерина в %	Температура замерзания в °С	Содержание глицерина в %	Температура замерзания в °С
0	0	40	—15,4	70	—38,9
5	—0,6	45	—18,8	75	—29,8
10	—1,6	50	—23,0	80	—20,3
15	—3,1	55	—28,0	85	—10,9
20	—4,8	60	—34,7	90	—1,6
25	—7,0	65	—43,0	100	+17,0
30	—9,5	66,7	—46,5		
35	—12,2	68	—44,0		

Из табл. 14 видно, что наименьшая температура замерзания соответствует смеси 66,7% глицерина и 33,3% воды.

Глицерин смешивается с водой во всех соотношениях и не смешивается с жирами и жирными кислотами. Это свойство используется в производстве при расщеплении жиров для отделения жирных кислот от водного раствора глицерина.

При смешении глицерина с водой происходит сжатие объема смеси при одновременном повышении температуры. Это явление называется *контракцией*. Глицерин хорошо растворяется в этиловом спирте и ацетоне, но не растворяется в петролейном эфире и хлороформе. Глицерин сам является растворителем некоторых органических и неорганических веществ, например, растворимость сернокислого кальция (CaSO_4) в гли-

церине составляет 1%, а в воде при той же температуре — только 0,2%.

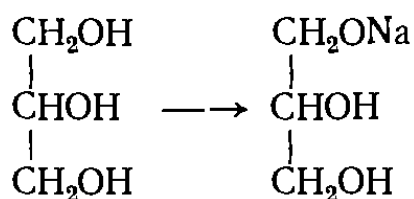
Глицерин — вещество весьма гигроскопичное. Он может поглощать из воздуха до 40% воды по отношению к первоначальному весу.

Важным показателем водных растворов глицерина является показатель преломления, определяемый обычно при температуре 20° С. По показателю преломления чистых растворов можно быстро и точно определить в них содержание глицерина.

Химические свойства глицерина

Химические свойства глицерина вытекают из его строения как трехатомного спирта, имеющего в молекуле две первичные и одну вторичную гидроксильные группы (ОН).

1. Водород гидроксильных групп глицерина способен замещаться щелочными металлами (Na и K) и образовывать алкоголяты, называемые глицератами.



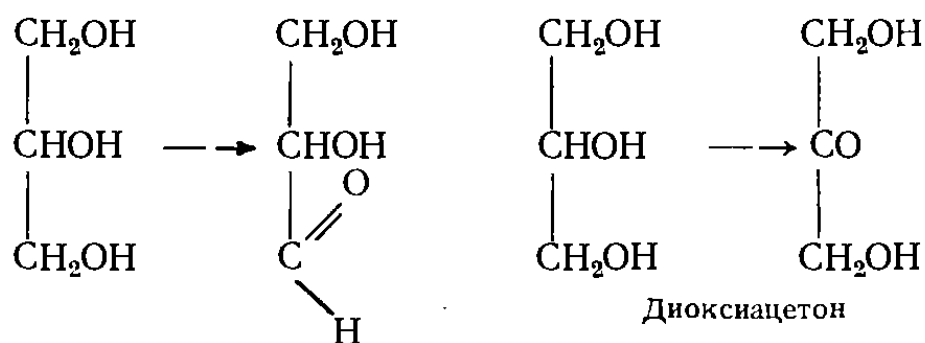
Глицерин реагирует также с гидратами окисей и окисями металлов калия и натрия, образуя глицераты, что отличает его от одноатомных спиртов. Это указывает на то, что кислотные свойства глицерина выражены значительно сильнее, чем у одноатомных спиртов.

Глицераты — непрочные соединения, они легко разлагаются водой, образуя глицерин и щелочь.

2. Глицерин, как и все спирты, имеет нейтральную реакцию.

3. При окислении глицерина, в зависимости от условий окисления и характера окислителя, получаются различные вещества:

а) при умеренном окислении разбавленной азотной кислотой образуются глицериновый альдегид и диоксиацетон

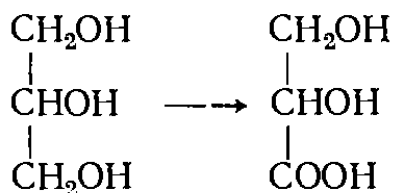


Глицериновый альдегид

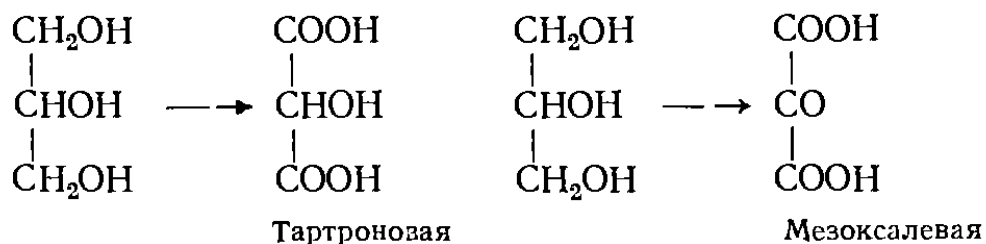
Диоксиацетон

б) при умеренном окислении концентрированной азотной

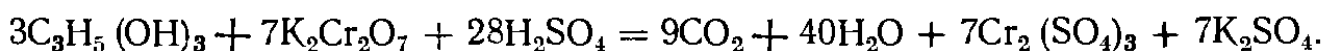
кислотой или окисью ртути в присутствии гидрата окиси бария получается глицериновая кислота



в) при энергичном окислении (например, марганцовокислым калием) глицерин дает двухосновные кислоты — тартроновую и мезоксалевою



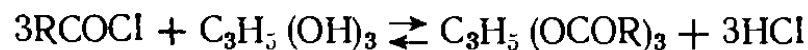
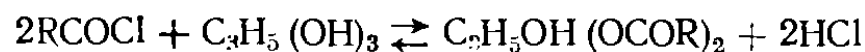
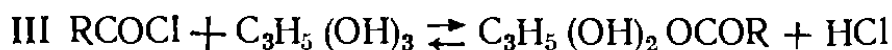
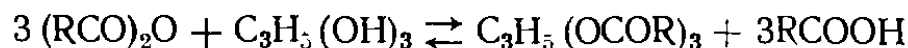
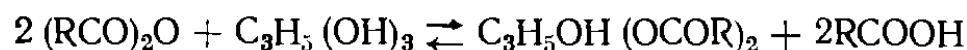
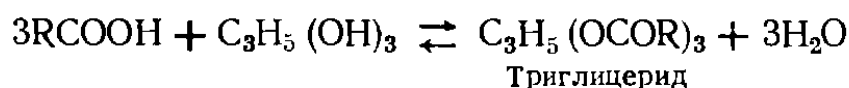
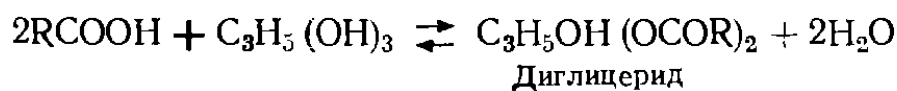
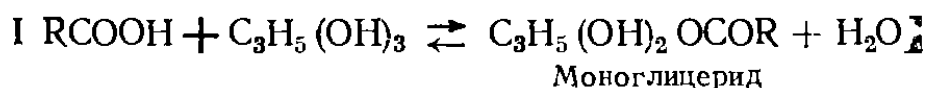
г) при действии двухромовокислого калия в кислой среде происходит окисление глицерина до углекислоты и воды



Этой реакцией пользуются при количественном определении глицерина бихроматным методом.

4. При действии органических кислот (I), ангидридов (II) и хлорангидридов (III) этих кислот на глицерин получаются три ряда сложных эфиров (моно-, ди- и триэфиры).

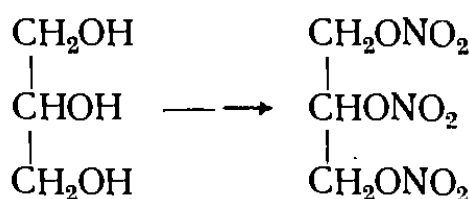
Так получаются монсглицериды, диглицериды и триглицериды:



Сложные эфиры глицерина с органическими одноосновными кислотами называют по входящим в их состав кислотам. Эфи-

ры пальмитиновой кислоты называют пальмитинами, стеариновой — стеаринами, олеиновой — олеинами и т. д.

5. При действии на глицерин минеральных кислот также получают сложные эфиры. Например с азотной кислотой в присутствии серной кислоты глицерин дает тринитроглицерин



Нитроглицерин — маслообразная тяжелая жидкость (уд. вес 1,601 при 15° С), нерастворимая в воде, легко растворима в спирте, эфире, хлороформе и бензоле.

При охлаждении она замерзает в кристаллическую массу с температурой плавления 12,2° С.

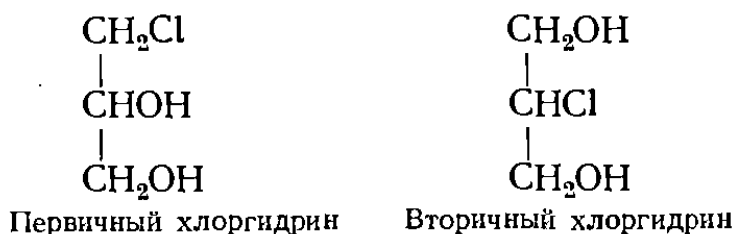
Пары нитроглицерина ядовиты. Нитроглицерин обладает сильной взрывчатостью, особенно в твердом состоянии. Взрыв происходит иногда от простого прикосновения. Растворы нитроглицерина не взрывают.

В чистом виде нитроглицерин вследствие слишком легкой взрываемости применяется мало. При смешении 75% нитроглицерина и 25% инфузальной земли получают динамит, который более безопасен, чем нитроглицерин. Динамит применяется для подрывных работ.

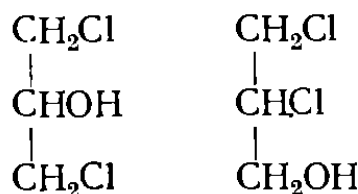
Нитроглицерин в смеси с нитроклетчаткой образует желатинообразную массу, которая горит сравнительно медленно и применяется для изготовления бездымных порохов.

6. С соляной кислотой глицерин образует сложные эфиры, называемые хлоргидринами.

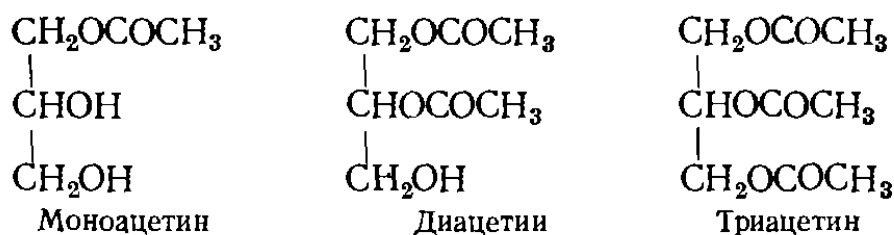
При замещении хлором одного гидроксила получается монохлоргидрин, причем если замещается первичная группа (ОН), то получается первичный хлоргидрин, а если замещается вторичная гидроксильная группа — вторичный хлоргидрин



Также могут получаться и два дихлоргидрина



7. При взаимодействии с ледяной уксусной кислотой образуются моно-, ди- и триацетины, которые широко применяются в текстильной промышленности для растворения красителей



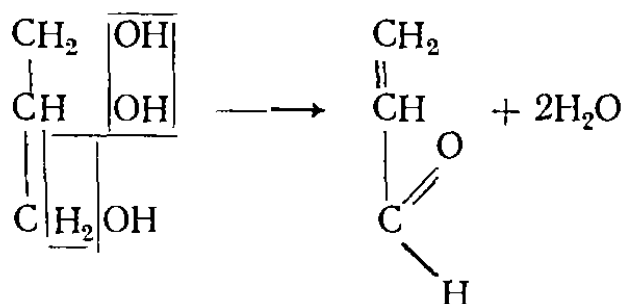
8. Триацетин получается также при взаимодействии глицерина с уксусным ангидридом $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$



На этой реакции основан ацетиновый метод количественного определения глицерина.

ПРОИЗВОДНЫЕ ГЛИЦЕРИНА

Акролеин. Наиболее важным производным глицерина является акролеин, получаемый при действии на глицерин водоотнимающих веществ, а также при быстром его нагревании



В качестве водоотнимающих средств применяют кислый сернокислый калий — KHSO_4 , борную кислоту, сернокислый магний безводный и др.

Если в производстве при дистилляции сырого глицерина образуется акролеин, то это указывает на начавшийся процесс разложения глицерина.

Акролеин представляет собой жидкость с температурой кипения $52,4^\circ\text{C}$. Он ядовит, обладает чрезвычайно острым запахом, раздражающим слизистые оболочки глаз. Запах подгоревших жиров и масел зависит от образования ничтожных количеств акролеина.

Акролеин содержит альдегидную группу $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{array}$ и явля-

ется веществом весьма реакционноспособным. При хранении в

чистом виде он легко полимеризуется, образуя смолообразную массу.

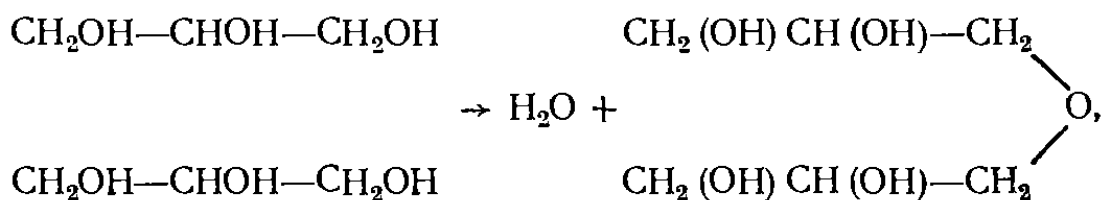
При осторожном окислении акролеина получается акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, а при его восстановлении — аллиловый спирт $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$.

Химическая стойкость акролеина может быть сильно повышена путем прибавления даже в небольших количествах антиоксидантов, например фенолов, гидрохинона и др.

Благодаря высокой реакционной способности акролеин применяется для различных синтезов.

Полиглицерины. В производственных условиях при длительном нагревании глицерина при температуре, близкой к температуре его кипения ($250\text{—}280^\circ\text{C}$); образуются простые эфиры глицерина, так называемые полиглицерины. Они получают также при действии на глицерин слабых водоотнимающих средств.

Образование полиглицеринов идет значительно быстрее в слабощелочной среде; при этом вначале из двух молекул глицерина образуется диглицерин



а затем присоединяется третья молекула глицерина и образуется триглицерин



Таким же путем получается тетраглицерин и другие более сложные полиглицерины.

С увеличением молекулярного веса полиглицеринов вязкость их возрастает.

Образование полиглицеринов может происходить и за счет гидроксильных вторичных углеродных атомов глицерина. В этом случае полиглицерины будут иметь не нормальное (линейное) строение, а разветвленное.

Образующиеся в перегонном кубе при дистилляции глицерина полиглицерины не перегоняются. Оставаясь в кубе в виде гудрона, они обуславливают собой производственные потери, до сих пор не нашедшие рационального применения.

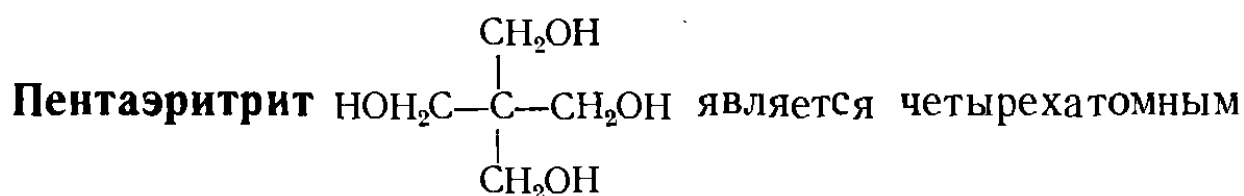
ЗАМЕНИТЕЛИ ГЛИЦЕРИНА

Этиленгликоль. Двухатомный спирт $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$, являющийся в некоторых случаях заменителем глицерина, называется этиленгликолем. Он получается при гидролизе этиленхлоргидрина или окиси этилена. По физическим и химическим

своим свойствам этиленгликоль стоит близко к глицерину. Он представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость, обладает высокой гигроскопичностью, имеет сладкий вкус, в воде и спирте растворим во всех отношениях. Вязкость его несколько меньше, чем у глицерина. Удельный вес этиленгликоля $d_{4}^{20}=1,114$; показатель преломления при 20°C — 1,4319; температура плавления $-13,2^{\circ}\text{C}$; температура кипения $197,2^{\circ}\text{C}$. Замерзает при температурах от -13 до -25°C .

Этиленгликоль применяется в технике в качестве смазки для шарикоподшипников и особенно для приготовления «антифризов» — жидкостей, замерзающих при низкой температуре, применяемых для охлаждения цилиндров автомобильных моторов (в радиаторах) и стволов пулеметов. Кроме того, он применяется в качестве составной части жидкостей для тормозных гидравлических устройств артиллерийских орудий. Этиленгликоль широко применяется для изготовления растворителей пластификаторов и для получения алкидных пленкообразующих.

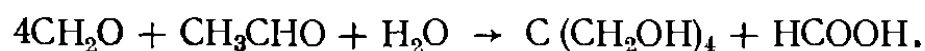
Динитрат этиленгликоля применяется как взрывчатое вещество аналогично тринитроглицерину.



спиртом с разветвленной углеродной цепью.

Он представляет собой белое твердое кристаллическое вещество с температурой плавления $253\text{—}260^{\circ}\text{C}$, растворимое в воде и спирте, но практически нерастворимое в углеводородах.

Пентаэритрит получается путем конденсации уксусного и муравьиного альдегидов в присутствии едкого кали по уравнению



Оба альдегида, участвующие в этой реакции, в свою очередь получают окислением метилового и этилового спиртов.

Пентаэритрит применяется при изготовлении пентафталевой олифы. Процесс получения этой олифы аналогичен процессу получения глифталевой олифы, при этом проводят переэтерификацию полувсыхающих масел пентаэритритом (алкоголиз). Пленки, образуемые пентафталевой олифой, лучшего качества по сравнению с глифталевой олифой.

Замена глицерина в маслах четырехатомным спиртом позволяет более эффективно использовать в производстве олифы полувсыхающие масла.

Пентаэритрит применяется также для изготовления сильно взрывчатого вещества тетранитрата — $\text{C}(\text{CH}_2\text{ONO}_2)_4$, известного

под несколькими названиями: «нитропента», «пентрита», «пентарита» и т. д.

Ксилит является пятиатомным спиртом нормального строения с двумя первичными и тремя вторичными гидроксильными группами: $\text{CH}_2\text{ОНСНОНСНОНСНОНСН}_2\text{ОН}$.

Он представляет собой белое кристаллическое вещество, с температурой плавления $92\text{—}95^\circ\text{C}$. Хорошо растворяется в воде, спирте и минеральных кислотах.

Получают его восстановлением ксилозы ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) после обработки некоторых растительных отходов (хлопковая шелуха, лузга, обмолоченные кукурузные початки и т. д.).

Ксилит используется для получения ксифталевой олифы и ксифталетунговой олифы путем этерификации смеси жирных кислот и фталевого ангидрида ксилитом.

ОДНОАТОМНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЖИРНЫЕ СПИРТЫ

Одноатомные высшие жирные спирты в свободном виде почти не встречаются. Они находятся преимущественно в восках в виде сложных эфиров. Сырьем для промышленного получения природных высших жирных спиртов являются кашалотовый жир, ланолин, пчелиный воск, карнаубский воск и др.

Спирты с числом углеродных атомов от 10 и выше применяются для получения моющих средств.

Кроме того, одноатомные высокомолекулярные жирные спирты находят широкое применение при производстве компонентов цветной киноплёнки, водоотталкивающих препаратов для пропитки специальных тканей, в производстве антибиотиков, при изготовлении пластификаторов и пластмасс, косметических изделий, при синтезе различных лекарственных препаратов и т. п.

В последнее время высшие жирные спирты, используемые для изготовления моющих препаратов, начали получать синтетически, путем гидрирования жирных кислот и жиров, а также окислением углеводов — продуктов переработки нефти.

Высшие жирные спирты нерастворимы в воде. От углеводов жирного ряда они отличаются наличием в молекуле гидроксильной группы.

По этой причине они более склонны к различного рода реакциям, чем соответствующие углеводороды.

С увеличением числа углеродных атомов в цепи снижается гидрофильность спиртов.

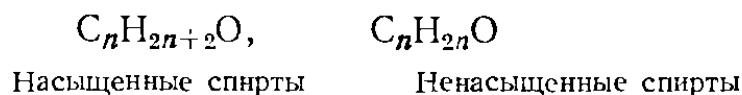
Физические свойства спиртов зависят от их молекулярного веса. Низкомолекулярные жирные спирты при нормальной температуре (20°C) — жидкости, спирты среднего молекулярного веса — твердые, но легкоплавкие вещества, а спирты высокомолекулярные, начиная с C_{18} , имеют твердую кристаллическую

структуру. Последние труднее этерифицируются, чем первые две группы спиртов.

Высокомолекулярные спирты имеют характерный запах, который сохраняется даже после сульфатирования.

Показатель преломления, температура кипения и температура плавления возрастают с увеличением молекулярного веса спиртов.

Спирты, входящие в состав восков, представляют собой нормальные первичные предельные или непредельные алкоголи, отвечающие по элементарному составу общим формулам:



Насыщенные первичные спирты являются твердыми кристаллическими веществами, а ненасыщенные — жидкими. Все они устойчивы против действия разбавленных кислот и щелочей.

К наиболее распространенным относятся следующие спирты, содержащиеся в эфирных маслах и восках.

Гексилловый спирт $C_6H_{13}OH$ находится в небольших количествах в виде сложного эфира в эфирном масле семян зонтичного растения борщовика. Жидкость, удельный вес d_4^{20} равен 0,820, температура плавления — $51,6^\circ C$, температура кипения $155,7^\circ C$. Ацетильное число гексилового спирта — 389, молекулярный вес — 102,18, показатель преломления при $20^\circ C$ — 1,4183.

Октиловый спирт $C_8H_{17}OH$ находится в небольших количествах в виде сложного эфира в эфирных маслах из семян различных видов борщовика. Жидкость, удельный вес d_4^{25} равен 0,826, температура плавления $14^\circ C$, температура кипения $194,5^\circ C$. Ацетильное число октилового спирта 325, молекулярный вес — 130,24, показатель преломления при $20^\circ C$ — 1,4296.

Дециловый спирт $C_{10}H_{21}OH$ находится в семенах некоторых эфиромасличных растений. Представляет собой жидкость, удельный вес d_4^{20} равен 0,830, температура плавления $7^\circ C$, температура кипения $231^\circ C$. Ацетильное число децилового спирта 280, молекулярный вес — 158,29, показатель преломления при $20^\circ C$ — 1,4358.

Лауриловый, или додециловый, спирт $C_{12}H_{25}OH$ найден в «шерстяном жире» (ланолине), в кашалотовом жире и в коре американской крушины. Твердое, легкоплавкое вещество. Удельный вес d_4^{24} равен 0,831, температура плавления $24^\circ C$, температура кипения $257^\circ C$. Ацетильное число спирта 246, молекулярный вес — 186,34.

Миристиловый, или тетрадециловый, спирт $C_{14}H_{29}OH$. Он найден в небольшом количестве (до 2,1% в ту-

ловищном кашалотовом жире. Твердое вещество, удельный вес d_4^{20} равен 0,8236, температура плавления $38,3^\circ\text{C}$, температура кипения $170\text{--}173^\circ\text{C}$ (при 20 мм рт. ст.). Ацетильное число спирта 219, молекулярный вес 214,39.

Цетиловый, или гексадециловый, спирт $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$. Содержится в большом количестве (до 50%) в спермацетовом жире и в туловищном кашалотовом жире (до 21%).

Твердое вещество, удельный вес d_4^{50} равен 0,818, температура плавления $49,5^\circ\text{C}$, температура кипения $189,5^\circ\text{C}$ (при 15 мм рт. ст.). Ацетильное число спирта 197, молекулярный вес 242,45.

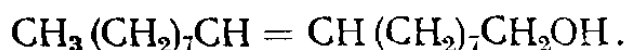
Стеариловый, или октадециловый, спирт $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$. Содержится в спермацетовом жире (10—12%) и в туловищном кашалотовом жире (до 5,2%). Он может быть получен восстановлением стеариновой кислоты, чем доказывается его строение. Твердое вещество. Удельный вес d_4^{59} равен 0,805, температура плавления 59°C , температура кипения $210,5^\circ\text{C}$ (при 15 мм рт. ст.). Ацетильное число спирта 180, молекулярный вес 270,52.

Цериловый спирт $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$. Встречается в пчелином, в карнаубском, а также в «шерстяном жире» (ланолине). Кристаллизуется в форме игл, температура плавления $63,5^\circ\text{C}$.

Мелиссиловый, или мирициловый, спирт $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$. Входит в состав пчелиного и карнаубского восков преимущественно в виде эфира пальмитиновой кислоты. Температура плавления $87,5^\circ\text{C}$. Строение его еще не уточнено.

Олеиловый, или октадеценовый, спирт $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{OH}$. Он существует в двух геометрических изомерах: *цис*-9-октадеценовый и *транс*-9-октадеценовый. Первый имеет температуру плавления $2\text{--}3^\circ\text{C}$, а второй $36\text{--}37^\circ\text{C}$. Удельный вес *цис*-изомера d_4^{20} равен 0,8489, а *транс*-изомера d_4^{40} равен 0,8388. Температура кипения $206\text{--}210^\circ\text{C}$ (при давлении 15 мм рт. ст.). Показатель преломления *цис*-изомера при 20°C 1,4607, а *транс*-изомера при 40°C 1,4552. Ацетильное число 181, молекулярный вес 268,49.

Олеиловый спирт принадлежит к ряду непредельных спиртов с одной двойной связью. Структурная формула его



Он содержится в большом количестве (до 50% к спиртовой части) в туловищном кашалотовом жире и (до 25%) в полостном спермацетовом жире. Может быть получен путем восстановления карбоксила олеиновой кислоты водородом в присутствии соответствующего катализатора и в специальных условиях гидрирования.

ГЛИЦЕРИДЫ

Глицеридами, как указывалось выше, называют сложные эфиры глицерина и жирных кислот.

Большинство природных жиров и масел представляют собой смесь разнокислотных триглицеридов. Однако в некоторых маслах и жирах могут присутствовать и однокислотные глицериды, например в оливковом масле содержится значительное количество триолеина, а в масле мускатного ореха — тримиристина. Однокислотные глицериды найдены также в касторовом и тунговом маслах.

Глицериды предельных жирных кислот встречаются в значительных количествах в кокосовом, пальмовом маслах и других, в которых насыщенные кислоты составляют более 60% от общего количества жирных кислот.

В других жирах глицериды предельных жирных кислот содержатся в небольших количествах даже в тех случаях, когда более половины жирных кислот являются предельными (табл. 15).

Т а б л и ц а 15

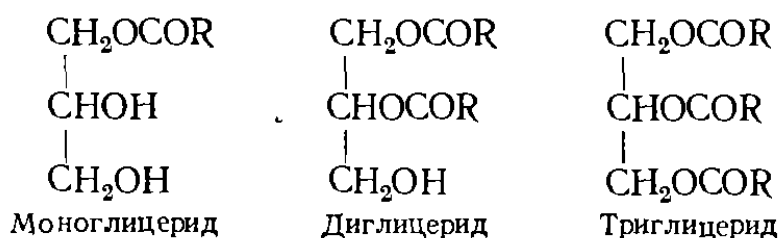
Содержание глицеридов

Жиры и масла	Предельные кислоты в %	Глицериды предельных кислот в %
Кокосовое	94	86
Мускатного ореха	91,7	81
Пальмоядровое	85,3	66
Масло-какао	59,8	2,5
Свиное сало	45,4	5,6
Пальмовое масло	49,6	6,5

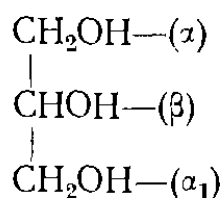
Низкомолекулярные однокислотные триглицериды в природных жирах не встречаются. Низкомолекулярные кислоты входят в состав жиров только в виде смешанных триглицеридов.

Изомерия глицеридов

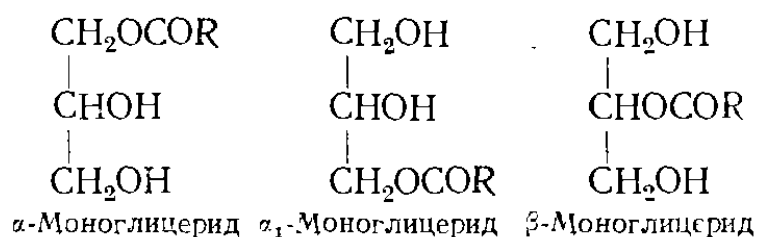
В зависимости от того, какое количество спиртовых групп глицерина будет этерифицировано, различают моно-, ди- и триглицериды:



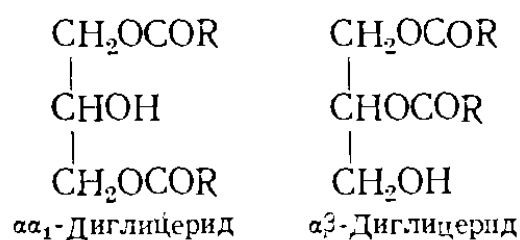
Для различия изомерных глицеридов гидроксилы глицерина обозначают первыми буквами греческого алфавита α и β следующим образом:



Обе первичные спиртовые группы глицерина — CH_2OH обозначают буквой α . Они расположены одинаково по отношению к вторичной группе — $\text{CH}(\text{OH})$, которая обозначается буквой β . Изомеров у моноглицеридов может быть только два: α -моноглицерид и β -моноглицерид:

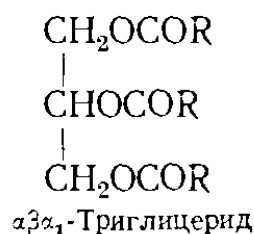


Диглицериды также могут быть только в виде двух изомеров, если в состав их входит одна кислота $\alpha\alpha_1$ и $\alpha\beta$.

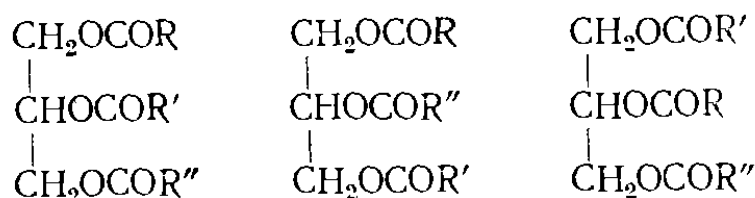


Моно- и диглицериды редко встречаются в природе. Они образуются обычно в результате частичного гидролиза жиров.

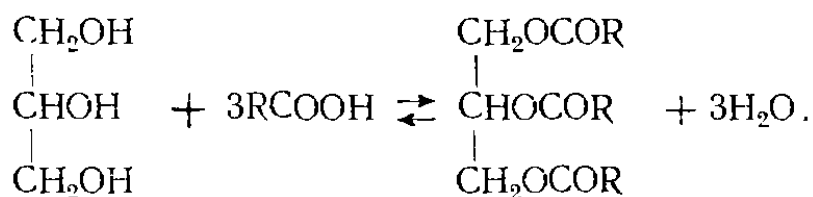
Триглицериды изомеров не имеют, если в состав их входит одна и та же кислота



Если в состав триглицерида входят три разных кислоты, то могут быть три изомера



Синтез глицеридов был впервые осуществлен М. Бертелло в 1854 г. нагреванием глицерина и жирных кислот в запаянных трубках при 200° С в течение 36—114 ч. Реакцию образования глицеридов изображают следующим образом:



Реакция обратима, поэтому без вывода из сферы реакции образующихся веществ выходы глицеридов получаются незначительными.

Если же один из продуктов реакции, например воду, удалить, то образование глицеридов значительно увеличится.

Под вакуумом эта реакция протекает при более низкой температуре.

В начале реакция образования сложного эфира идет сравнительно легко и быстро, но затем устанавливается подвижное равновесие при значительном содержании не вступивших в реакцию исходных веществ.

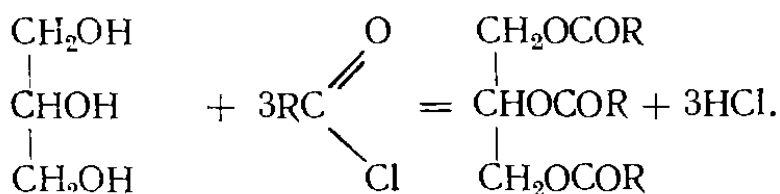
Для сдвига равновесия в сторону образования глицеридов берут избыток одного из реагентов — глицерина или жирных кислот против теоретически необходимого количества. При большом убытке глицерина наряду с триглицеридами образуются диглицериды, вследствие меньшей активности вторичной гидроксильной группы глицерина по сравнению с первичными. В реакцию этерификации в первую очередь вступают первичные гидроксилы глицерина.

Синтез глицеридов имеет большое практическое значение для получения диглицеридов и моноглицеридов, используемых в маргариновом производстве в качестве эмульгаторов для изготовления глифталевых олиф и в других производствах.

Прямой способ этерификации применяется главным образом при изготовлении глицеридов уксусной кислоты — ацетина, который применяется в качестве растворителя красок при крашении тканей в текстильном производстве.

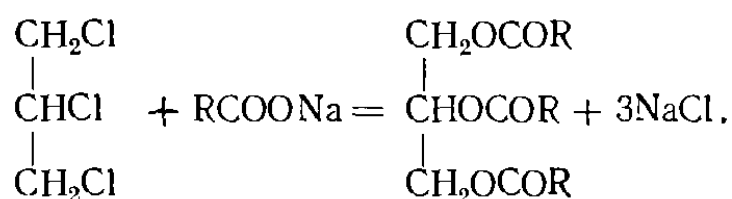
Ацетин получают нагреванием глицерина с уксусным ангидридом в присутствии водоотнимающего вещества — сплавленного (безводного) уксуснокислого натрия.

В лабораторных условиях синтез глицеридов проводят действием хлорангидридов жирных кислот на глицерин:



Выделившуюся соляную кислоту связывают с пиридином или хинолином.

Синтез глицеридов можно проводить также путем взаимодействия трихлоргидрина глицерина с солями жирных кислот щелочных металлов или серебра:



Реакция идет при нагревании выше 100°C в присутствии растворителя, например изоамилового спирта.

Для получения моноглицеридов или диглицеридов применяют соответственно монохлоргидрин или дихлоргидрин.

Синтез глицеридов в семенах растений осуществляется с участием ферментов.

Переэтерификация глицеридов

Реакция обмена структурных элементов жиров (глицерина или жирных кислот) называется переэтерификацией. Различают четыре вида переэтерификации:

1) обмен радикалами жирных кислот между молекулами двух разных глицеридов (межмолекулярная переэтерификация);

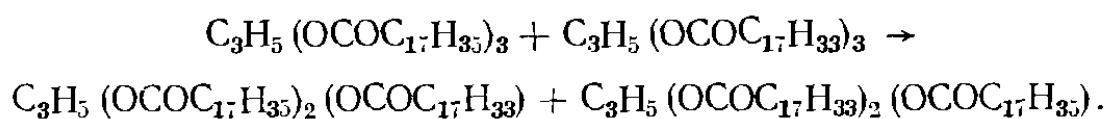
2) перемещение в глицеридах радикалов кислот из α - в β -положение, и наоборот (внутримолекулярная переэтерификация);

3) обмен радикалами между глицеридом и спиртом (алкоголиз);

4) обмен радикалами между глицеридом и кислотой (ацидолиз).

Межмолекулярная переэтерификация, позволяет получать новые виды пищевых жировых продуктов с заданными свойствами.

При нагревании смеси тристеарина и триолеина получается некоторое количество олеостеароглицеридов:



Полученные по этой реакции смешанные триглицериды имеют температуру плавления более низкую, чем исходный тристеарин.

Во ВНИИЖе производили опыты по переэтерификации глицеридов хлопкового масла.

Переэтерификацию глицеридов хлопкового масла ведут в мешалке-реакторе при температуре 20°C , т. е. без нагревания, в присутствии катализатора метилата натрия в количестве 0,1 %

от веса масла, считая на металлический натрий. Равновесие в процессе переэтерификации наступает через 16—20 ч. Переэтерифицированное по этому методу хлопковое масло имеет температуру плавления 30—34°С. Оно легко разделяется на две фракции — твердую и жидкую — в соотношении 1 : 1.

Твердая фракция с температурой плавления 43—46°С и йодным числом 87,6—91,6 может быть использована после дезодорации в кондитерской и хлебобулочной промышленности, а без дезодорации — в мыловарении.

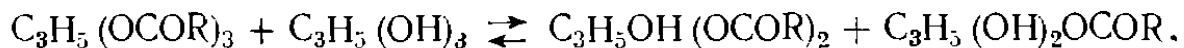
Жидкая фракция с йодным числом 122—123 может быть использована в качестве салатного масла, масла для приготовления овощных и рыбных консервов.

При нагревании смеси спирта и жира протекает реакция алкоголиза:



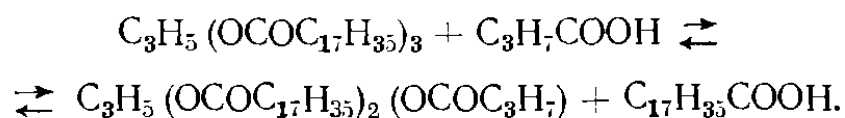
Реакция алкоголиза значительно ускоряется при наличии какого-либо катализатора, например спиртового раствора щелочи, но при этом она осложняется получением побочных продуктов.

Алкоголиз может быть осуществлен не только при участии этилового спирта, но и других одноатомных и многоатомных спиртов. Алкоголиз с участием глицерина называется глицеролизом. Эта реакция идет по схеме:



Глицеролиз применяется в производстве алкидных смол и эмульгаторов, в производстве маргарина, так как получаемые при этом моно- и диглицериды обладают эмульгирующими свойствами.

При нагревании свободных жирных кислот с однокислотными триглицеридами образуются смешанные триглицериды с высвобождением из первоначального триглицерида одной или нескольких жирных кислот. Реакция идет по следующей схеме:



Этот способ дает возможность снижать температуру плавления высокоплавких триглицеридов, а также вводить в молекулы триглицеридов жиров низкомолекулярные жирные кислоты, например масляную кислоту при получении различных видов пищевых жиров.

Методы разделения глицеридов

Разделение глицеридов природных жиров даже в лабораторных условиях задача очень сложная. В производственных усло-

виях отделение твердых глицеридов от жидких проводят путем медленного охлаждения жира до температуры, при которой происходит кристаллизация твердых глицеридов, с последующим отделением их фильтрацией. Такой метод применяют для получения хлопкового салатного масла и хлопкового пищевого пальмитина, а также для разделения глицеридов некоторых видов рыбьих жиров и жиров морских зверей.

Процесс отделения твердых глицеридов из жиров и масел путем кристаллизации их при пониженных температурах называется **демаргаринизацией**.

Демаргаринизация хлопкового масла проводится в две фазы. Первая кристаллизация проводится при температуре 10—8° С, после чего выпавшие в осадок кристаллы твердых глицеридов отделяются на фильтрпрессе.

Вторая кристаллизация ведется при температуре 7—8° С с последующим отделением твердой части. Твердая фракция хлопкового масла может быть использована для приготовления различных видов кондитерских жиров, заменителей молока и т. п.

В лабораторной практике применяют два основных способа разделения глицеридов природных жиров:

Дистилляционный способ. Этот способ состоит в том, что составные части жира перегоняются фракционно под глубоким вакуумом. Однако перегонке могут подвергаться лишь те глицериды, в состав которых входят кислоты с числом углеродных атомов не более 14.

Этим способом были выделены триглицерид лауриновой кислоты из лаврового масла и тримиристин из масла мускатного ореха.

Метод фракционированной кристаллизации. Он состоит из многократной кристаллизации жира в подобранном растворителе при соответствующей температуре. По этому способу можно разделять все глицериды независимо от молекулярного веса, но трудность заключается в том, что разделение глицеридов, близких по составу, может быть проведено в результате многочисленных кристаллизаций (15—20 раз). Этим методом можно разделить твердые глицериды с высокой температурой плавления. Для выделения жидких глицеридов здесь имеют место большие затруднения, так как нужно для этого пользоваться очень низкими температурами.

Однокислотные триглицериды .

Все химически чистые триглицериды в отличие от природных жиров бесцветны и не имеют вкуса.

Физико-химические исследования показали, что триглицериды могут кристаллизоваться в нескольких кристаллических формах, или модификациях.

Такое явление носит название полиморфизма. Полиморфизм особенно четко проявляется у глицеридов высокомолекулярных жирных кислот. Однокислотные глицериды существуют преимущественно в трех полиморфных формах. При охлаждении расплавленного глицерида он кристаллизуется. Сначала образуется наименее устойчивая, обычно наиболее легкоплавкая (метастабильная), кристаллическая форма. Эта форма через некоторое время переходит в наиболее устойчивую, обычно с наибольшей температурой плавления, кристаллическую форму. Изучать полиморфизм можно с помощью методов рентгеноструктурного анализа, микроскопическим методом с применением поляризационных микроскопов и термическим методом, например с применением дифференциального термометра академика Курнакова¹.

Термический метод основан на том, что при переходе одной кристаллической формы в другую происходит выделение или поглощение тепла. Поэтому на кривой охлаждения или нагревания вещества появляются изломы, соответствующие переходу одной кристаллической формы в другую.

Из-за наличия кристаллических модификаций у триглицеридов температура застывания и температура плавления обычно не совпадают. Это происходит потому, что глицериды кристаллизуются в виде одной формы, а при нагревании они переходят в другую форму, обычно более высокоплавкую.

Разнокислотные триглицериды плавятся при более низкой температуре по сравнению с однокислотными глицеридами, причем точка плавления для некоторых разнокислотных глицеридов лежит ниже температуры плавления глицерида, образованного одной из низкоплавких кислот, входящих в состав этого разнокислотного глицерида. Например стеариндипальмитин плавится при 57,3—60° С, а трипальмитин при 65° С.

Ниже приводятся физико-химические свойства некоторых однокислотных триглицеридов.

Трибутирин $C_3H_5[OCO(CH_2)_2CH_3]_3$ — триглицерид масляной кислоты. Бесцветная жидкость с горьким запахом. Температура кипения 278—288° С. Удельный вес $d_4^{15} = 1,038$.

Трикапроин $C_3H_5[OCO(CH_2)_4CH_3]_3$ — триглицерид капроновой кислоты. Жидкость без цвета и запаха. Температура плавления 25° С. Удельный вес d_4^{15} равен 0,991.

Трикаприлин $C_3H_5[OCO(CH_2)_6CH_3]_3$ — триглицерид каприловой кислоты. Жидкость без цвета и запаха. Существует в двух кристаллических формах с точками плавления —21 и +8,3° С*. Удельный вес d_4^{70} равен 0,916.

Трикапринин $C_3H_5[OCO(CH_2)_8CH_3]_3$ — триглицерид кап-

¹ Равич Г. Б. и Цуринов Г. Г. Фазовая структура триглицеридов. АН СССР, 1952 г.

* Bailey A. Melting and Solidification of Fats, 1950.

риновой кислоты. Твердое тело. Существует в двух кристаллических формах с точками плавления 18 и 31,5° С*.

Трилаурин $C_3H_5[OCO(CH_2)_{10}CH_3]_3$ — триглицерид лауриновой кислоты. Твердое тело. Существует в трех кристаллических формах с точками плавления 15,35 и 46,4° С. Удельный вес d_4^{70} равен 0,887. Содержится в кокосовом масле.

Тримиристин $C_3H_5[OCO(CH_2)_{12}CH_3]_3$ — триглицерид мيريстиновой кислоты. Твердое тело. Существует в трех кристаллических формах с точками плавления 33, 46,5 и 57° С*.

Удельный вес d_4^{15} равен 0,878.

Трипальмитин $C_3H_5[OCO(CH_2)_{14}CH_3]_3$ — триглицерид пальмитиновой кислоты. Твердое тело. Удельный вес d_4^{15} равен 0,873.

Существует в трех кристаллических формах с температурами плавления 45,56 и 65,50° С*.

Тристеарин $C_3H_5[OCO(CH_2)_{16}CH_3]_3$ — триглицерид стеариновой кислоты. Твердое вещество. Удельный вес d_4^{69} равен 0,869.

Существует в трех кристаллических формах с температурами плавления 54,5, 65 и 73,10° С.

Триолеин $C_3H_5[OCO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3]_3$ — триглицерид олеиновой кислоты. Вещество жидкое, без цвета и запаха. Удельный вес d_4^{15} равен 0,915. Застывает при —4° С. Имеет три кристаллических формы с температурами плавления —38, —12 и +4,9° С.

ГЛАВА VII

ОБЗОР ПРИРОДНЫХ ЖИРОВ И МАСЕЛ

КЛАССИФИКАЦИЯ ЖИРОВ

Жиры классифицируют по различным признакам. Наиболее простой является классификация, которая делит жиры на растительные и животные. Каждая из этих групп, в зависимости от количественного содержания твердых глицеридов, подразделяется на жиры жидкие при нормальной температуре (20° С) и жиры твердые.

Широко распространена классификация жиров по их способности высыхать на воздухе. По этому признаку жиры делятся на высыхающие, полувсыхающие и невысыхающие. Эта классификация очень несовершенна, так как некоторые жиры нельзя с уверенностью отнести к той или другой группе.

* Baily A. Melting and Solidification of Fats, 1950.

В мыловаренном производстве все жиры делят на две группы — жиры клеевые и ядровые. Классификация основана на степени высаливаемости электролитами получаемых из жиров мыл. К клеевым жирам относят кокосовое, пальмоядровое и касторовое масла, которые дают трудно высаливаемые мыла. Все остальные жиры относятся к ядровым.

Наиболее распространенной классификацией жидких животных жиров и растительных масел является сравнительная классификация, в основу которой положена способность жиров окисляться кислородом воздуха и свойство получаемых при этом пленок.

По этой классификации жиры подразделяются на пять групп.

Группа первая — масла, высыхающие подобно льняному. К ней относят льняное, конопляное, тунговое и другие масла.

Это быстро высыхающие масла. Высыхающие пленки не размягчаются даже при нагревании. В органических растворителях пленки практически нерастворимы.

Все масла этой группы, кроме тунгового, характеризуются наличием большого количества глицеридов линоленовой кислоты. Тунговое масло содержит преимущественно глицериды элеостеариновой кислоты.

Группа вторая — масла, высыхающие подобно маковому. В эту группу входят маковое, подсолнечное, соевое и другие масла. Они характеризуются меньшей высыхаемостью по сравнению с первой группой. Образующиеся при высыхании масел пленки менее устойчивы и более растворимы в органических растворителях.

В маслах этой группы отсутствуют глицериды линоленовой кислоты при значительном наличии глицеридов кислот линолевой и олеиновой.

Группа третья — масла, высыхающие подобно оливковому. К этой группе относят масла, высыхающие очень медленно и только при наличии специальных катализаторов, называемых сиккативами. Пленки при высыхании этих масел получаются мягкие, легкоплавкие и растворимые в органических растворителях. По составу эта группа масел характеризуется присутствием небольшого количества глицеридов линолевой кислоты и высоким содержанием глицеридов олеиновой кислоты.

В эту группу входят оливковое и миндальное масла.

Группа четвертая — масла, совершенно невысыхающие. Под действием кислорода воздуха масла этой группы заметным образом не изменяются. По составу они характеризуются наличием непредельных оксикислот, например рицинолевой. Представителем этой группы является касторовое масло.

Группа пятая — высыхающие жидкие животные жиры.

К этой группе относятся жиры морских животных и рыб. В их состав входят глицериды многоненасыщенных кислот с четырьмя и пятью двойными связями, например клупанодоновая кислота. Наряду с глицеридами многоненасыщенных кислот в состав жиров этой группы входят в значительном количестве глицериды малоактивных кислот, вследствие чего высыхающая способность их небольшая и пленки получаются непрочными.

ТВЕРДЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА

Кокосовое масло

Кокосовое масло добывается из мякоти плодов кокосовой пальмы *Cocos nucifera*. Кокосовые пальмы произрастают в Индии, Индонезии, на острове Цейлон, на Филиппинских и других островах и материках тропической зоны. Мякоть ядра кокосового ореха содержит 30—45% жира, а высушенная, называемая копррой, 65—72%.

Кокосовое масло применяют в мыловарении для выработки туалетного мыла. В жировую рецептуру туалетной основы оно входит как обязательная составная часть в количестве 5—12%. В последнее время оно заменяется синтетическими жирными кислотами с числом углеродных атомов 10—16, получаемыми путем окисления парафина.

Кокосовое масло принадлежит к клеевым жирам. Оно способно омыляться на холоду крепким раствором каустической соды.

Натровые мыла кокосового масла — твердые, белого цвета. Они обладают хорошей пенообразовательной способностью.

Мыло, приготовленное из кокосового масла, дает обильную крупнозернистую, но неустойчивую пену. Это одна из основных причин, почему мыло из кокосового масла обладает недостаточной моющей способностью.

Кокосовое масло применяется не только в мыловарении, но и для пищевых целей, при изготовлении жировых основ для маргарина, кондитерских жиров и т. п.

Кокосовое масло в отличие от других жиров растворяется в спирте: одна часть масла растворяется в двух частях 95%-ного спирта при 20° С.

В состав кокосового масла входят следующие жирные кислоты (в %):

капроновая	0,2—2,0
каприловая	6,0—9,7
каприновая	4,5—10,0
лауриновая	44,0—52,0
миристиновая	13,0—18,0
пальмитиновая	7,0—10,0
стеариновая	1,0—3,0
олеиновая	5,0—8,0
линолевая	1,5—2,6

Физические и химические показатели кокосового масла

Удельный вес d_{15}^{15}	0,925—0,926
Показатель преломления при 40 °С	1,448—1,450
Температура в °С:	
плавления	20—28
застывания	16—25
Вязкость по Энглеру E_{10}	3,1
Число омыления	254—262
Число Генера	86—92
Йодное число	8—12
Родановое число	7,0—9,6
Число Рейхерта-Мейссля	4,0—8,0
Число Поленске	12,0—18,0
Ацетильное число	2,5—8,0
Содержание неомыляемых в %	0,2—0,6

**Физические и химические показатели жирных кислот,
выделенных из кокосового масла**

Температура в °С:	
плавления	24—27
застывания (титр масла)	16—25
Число нейтрализации	258—270
Средний молекулярный вес	196—217

Пальмовое масло

Добывается из плодов пальм, растущих в Африке и Индии. Содержание масла в мякоти плодов достигает 51—67%. Масло окрашено в темно-желтый цвет, имеет приятный запах. От действия света и воздуха пальмовое масло обесцвечивается. Натровые мыла пальмового масла — твердые, дают стойкую пену. В состав пальмового масла входят главным образом пальмитиновая и олеиновая кислоты. В небольшом количестве в нем содержится также стеариновая и линолевая кислоты.

Физические и химические показатели пальмового масла

Удельный вес d_{15}^{15}	0,921—0,925
Температура в °С:	
плавления	27—30
застывания	31—41
Коэффициент преломления при 40 °С	1,453—1,459
Число омыления	196—210
Число Генера	94,0—95,0
Йодное число	52—58
Родановое число	44—48
Число Рейхерта-Мейссля	0,4—1,5
Число Поленске	0,2—1,0
Ацетильное число	3—23

**Физические и химические показатели жирных кислот,
выделенных из пальмового масла**

Температура в °С:	
плавления	44—50
застывания (титр масла)	35,8—47,6
Коэффициент преломления при 60 °С	1,441—1,444
Число нейтрализации	208—212

Пальмоядровое масло

Добывается из ядер (косточек) плодов пальм. Очищенные от оболочки ядра содержат 43—55% масла, отличающегося по составу от масла мякоти плодов содержанием низкомолекулярных жирных кислот. Пальмоядровое масло, как и кокосовое, принадлежит к клеевым жирам, так как полученные из него мыла трудно высаливаются электролитами. Пальмоядровое масло имеет твердую консистенцию, грязно-белого или желтоватого цвета. Натровые мыла из пальмоядрового масла получают белого цвета, очень твердые, хорошо пенящиеся и обладающие таким же моющим действием, как и мыла из кокосового масла.

В производстве туалетного мыла оно заменяет кокосовое масло.

В состав пальмоядрового масла входят следующие жирные кислоты (в %):

капроновая	1
каприловая	10
каприновая	9
лауриновая	45—50
миристиновая	9—25
пальмитиновая	3—9
стеариновая	2—6
олеиновая	10—29
линолевая	2—3

**Физические и химические показатели
пальмоядрового масла**

Удельный вес d_{15}^{15}	0,925—0,935
Температура в °С:	
плавления	25—30
застывания	19—24
Коэффициент преломления при 60 °С	1,444—1,449
Вязкость по Энглеру E_{40}	20—28
Число омыления	240—257
Число Генера	89—93
Йодное число	12—20
Родановое число	11—18
Число Рейхерта-Мейссля	4—7
Число Поленске	8,5—11
Содержание неомыляемых в %	0,2—1,0

**Физические и химические показатели жирных кислот,
выделенных из пальмоядрового масла**

Температура в °С:	
плавления	25—28
застывания (титр масла)	20—25
Коэффициент преломления при 60 °С	1,430

Японский воск (жир)

Японский воск добывается из мякоти плодов растений *Rhus succedanea*, произрастающих в Китае и Японии. В плодах этих растений содержится до 65% жира, который неправильно называют воском. Он содержит в своем составе двухосновную кислоту — япановую, имеющую формулу $C_{20}H_{40}(COOH)_2$, плавящуюся при 117,5 °С. В состав японского воска входит около 5% растворимых в воде низкомолекулярных предельных кислот. В остальном он состоит из япановой, пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот.

**Физические и химические показатели
японского воска (жира)**

Удельный вес $d_{15,5}^{60}$ (при 15 °С японский воск тяжелее воды)	0,9018
Температура в °С:	
плавления	50—54,5
застывания	45—51
Число омыления	217—237
Число Генера	89—90,7
Йодное число	8—10
Число Рейхерта-Мейссля	1,2—3,1

**Физические и химические показатели жирных кислот,
выделенных из японского воска (жира)**

Удельный вес $d_{15,5}^{60}$	0,8482
Температура в °С:	
плавления	54—62
застывания (титр жира)	53—56,5
Молекулярный вес	258—265

ЖИДКИЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА

Касторовое масло

Касторовое масло добывается из семян клещевины — однолетнего растения *Ricinus communis*, произрастающего у нас в Краснодарском и Ставропольском краях, Ростовской области и южных областях Украинской ССР.

Семена клещевины содержат 45—60% масла. Добывается касторовое масло как прессованием, так и экстракцией горячим бензином или дихлорэтаном.

Касторовое масло отличается высоким содержанием рицинолевой кислоты и вследствие этого имеет по сравнению с другими растительными маслами большой удельный вес и более высокую вязкость. Характерными особенностями масла являются высокая вязкость, легкая растворимость в этиловом спирте и небольшая растворимость в холодном бензине и петролейном эфире. Касторовое масло весьма медленно окисляется кислородом воздуха, а поэтому его считают невысыхающим.

Натровое мыло из касторового масла очень твердое и хорошо растворимо в воде. Оно хорошо пенится, но пена малоустойчива. Натровое мыло, изготовленное из касторового масла, трудно высаливается из растворов. На этом основании касторовое масло относят к клеевым жирам.

В текстильной промышленности касторовое масло после обработки крепкой серной кислотой применяется для приготовления ализаринового масла. Значительное количество очищенного касторового масла используется в медицине. Кроме того, оно после специальной обработки (дегидратации) употребляется при производстве олиф, лаков и эмалей.

В последнее время касторовое масло применяют при выработке заменителей кожи, а также при изготовлении тормозной жидкости. В семенах клещевины содержится жирорасщепляющий фермент липаза и ядовитый алкалоид рицин, обуславливающий токсичность клещевинных жмыхов.

Алкалоид рицин разрушается и теряет ядовитые свойства при пропаривании шротов или клещевинных дробленых жмыхов. Жмыхи и шроты содержат много протеина, поэтому в последнее время используются после обезвреживания рицина для кормовых целей.

В состав касторового масла входят следующие жирные кислоты (в %):

стеариновая	3
олеиновая	3—9
линолевая	2—3
рицинолевая	80—88

Физические и химические показатели касторового масла

Удельный вес d_4^{20}	0,950—0,970
Температура застывания в °С	—16
Коэффициент преломления при 20°С	1,477—1,479
Вязкость по Энглеру:	
E_{20}	139—140
E_{30}	выше 17,3
Число омыления	176—186
Число Генера	96,1
Ацетильное число	146—154
Йодное число	82—88
Родановое число	81—82

**Физические и химические показатели жирных кислот,
выделенных из касторового масла**

Удельный вес:	
d_{15}^{15}	0,951
d_{15}^{100}	0,896
Коэффициент преломления при 60 °С	1,4546
Температура в °С:	
плавления	13
застывания (титр масла)	3
Число нейтрализации	188—193
Йодное число	87—88
Ацетильное число	153—156
Молекулярный вес	290—295

Оливковое масло

Оливковое масло как пищевое, так и техническое, получают из дробленой мякоти и косточек оливкового дерева *Olea sigorasa*, произрастающего по берегам Средиземного моря (южная Франция, Греция, Албания, Италия, Испания), а также в Мексике, США и Южной Африке. Содержание масла в плодах оливкового дерева достигает 60%. Лучшие сорта масла получают холодным прессованием; их называют прованским маслом. Масло это обладает приятным вкусом и ароматом.

Технические масла получают горячим прессованием остатков от холодного прессования или экстракций жмыхов.

Низкие сорта технического масла называют иногда деревянным маслом. Оливковое масло низких сортов используют главным образом для мыловарения или в качестве горючего материала. Во Франции из оливкового масла изготовляют большое количество так называемого марсельского мыла, белого, различной твердости, с большой пенообразовательной способностью. Оливковое масло характеризуется высоким содержанием олеиновой кислоты и небольшим — линолевой и насыщенных кислот.

Химический состав оливкового масла колеблется в зависимости от происхождения. Масло южных районов содержит больше насыщенных кислот, чем масла более умеренных районов.

Таблица 16
**Жирные кислоты, входящие в состав оливкового
масла, в %**

Кислоты	Итальян- ское масло	Испанское масло
Миристиновая	1,1	0,2
Пальмитиновая	9,7	9,5
Стеариновая	1,0	1,5
Арахидовая	0,1	0,1
Линолевая	7,5	7,0
Олеиновая	80,0	81,0

Физические и химические показатели оливкового масла

Удельный вес d_{15}^{15}	0,914—0,918
Температура застывания в °С	—6,0
Коэффициент преломления при 15 °С	1,469—1,472
Вязкость по Энглеру E_{20}	11—13
Число омыления	185—200
Число Генера	95—96
Йодное число	75—88
Родановое число	75—77
Число Рейхерта-Мейссля	0,2—1,0
Ацетильное число	4—12
Содержание неомыляемых в %	0,5—1,8

**Физические и химические показатели жирных кислот,
выделенных из оливкового масла**

Удельный вес d_{100}^{100}	0,875
Коэффициент преломления при 60 °С	1,4410
Температура в °С:	
плавления	22—28
застывания (титр масла)	17—22
Число нейтрализации	193—197
Йодное число	87—90
Молекулярный вес	280—290

Кориандровое масло

Кориандровое масло добывают из семян кориандра *Coriandrum sativum* — однолетнего растения семейства зонтичных. Произрастает кориандр главным образом по восточному побережью Средиземного моря. В Советском Союзе — в центральных черноземных областях, на Северном Кавказе и в Украинской ССР.

В семенах кориандра содержится 0,5—1,0% эфирного и 17—21% жирного масла. Кориандровое эфирное масло имеет приятный запах и острый вкус. Применяется оно в качестве отдушки для туалетного мыла и, кроме того, служит основным сырьем для получения многих ценных синтетических душистых веществ. Жирное кориандровое масло получают путем экстракции бензином семян кориандра после отгонки из него паром эфирного масла.

Жирное кориандровое масло зеленовато-коричневого цвета, с приятным запахом и горьким вкусом. Используется для получения технической олеиновой кислоты (олеина) по беспрессовому методу Казанского жирового комбината имени Вахитова и частично в мыловарении.

Кориандровое масло является ценным сырьем для получения технического беспрессового олеина, так как содержит до 80% октадеценовых кислот с одной двойной связью (петрозелиновой и олеиновой).

В состав кориандрового масла входят следующие жирные кислоты (в %):

пальмитиновая	8
олеиновая	32
петрозелиновая	53
линолевая	7

Физические и химические показатели кориандрового масла

Удельный вес d_{15}^{15}	0,919—0,923
Температура застывания в °С	2—5
Коэффициент преломления при 20 °С	1,470—1,472
Вязкость по Энглеру E_{20}	11,3—12,3
Число омыления	186—190
Йодное число	93—98
Число Генера	90—91

Физические и химические показатели жирных кислот, выделенных из кориандрового масла

Коэффициент преломления при 40 °С	1,4799—1,4575
Температура застывания (титр масла) в °С	18—22
Число нейтрализации	190—200
Йодное число	96—102
Молекулярный вес	282—286

Арахидное масло, или масло земляных орехов

Арахидное масло добывается из плодов растения *Arachis hypogaea*, произрастающего в тропических и субтропических странах, в Китае и южных районах СССР (Краснодарский край, юг Украинской ССР, Средняя Азия).

В плодах арахиса, которые развиваются в земле, освобожденных от оболочки, содержится от 48 до 59% масла. Арахидное масло применяется главным образом для пищевых целей, так как оно имеет приятный вкус и светло-желтый цвет. Его широко используют для приготовления различных видов пищевых жиров (кондитерских, маргарина и т. п.).

Арахисные жмыхи и шроты, содержащие большое количество белковых веществ, используются для кормовых целей. Иногда их применяют также в кондитерской промышленности.

По составу арахидное масло отличается от других наличием высокомолекулярных жирных кислот — арахидиновой и лигноцериновой. Натровые мыла из арахидного масла — твердые, но обладают недостаточной пенообразовательной способностью.

Гидрогенизированное арахидное масло применяется для изготовления технического стерина по беспрессовому методу с высокой температурой застывания, а также в виде пищевого сала-маса и заменителя масла-какао.

В состав арахидного масла входят следующие жирные кислоты (в %):

пальмитиновая	6—11
стеариновая	2—6
арахиновая и лигноцериновая	5—7
олеиновая	50—70
линолевая	13—26

Физические и химические показатели арахидного масла

Удельный вес d_4^{20}	0,911—0,926
Температура застывания в °С	—3 — +3
Коэффициент преломления при 20 °С	1,468—1,472
Вязкость по Энглеру E_{20}	10—12
Число омыления	187—207
Йодное число	83—105
Родановое число	70—72
Число Генера	94—96

Физические и химические показатели жирных кислот, выделенных из арахидного масла

Удельный вес d_{100}^{100}	0,879
Коэффициент преломления при 40 °С	1,4530—1,4535
Температура в °С:	
плавления	27—35
застывания (титр масла)	22—32,5
Число нейтрализации	195,5—201,6
Йодное число	95,5—103,4
Родановое число	73,5—75,2
Молекулярный вес	280—282

Горчичное масло

Горчичное масло добывается из семян однолетнего растения *Sinapis nigra* (черная горчица), *Sinapis juncea* (сарептская горчица) и *Sinapis alba* (белая горчица), принадлежащих к семейству крестоцветных. К этому семейству наряду с горчицей относятся и такие культуры, как рапс, сурепка и рыжик.

В Советском Союзе культивируется сарептская (сизая) и белая горчица. На долю сарептской горчицы приходится около 85% всей посевной площади. Семена сарептской горчицы содержат до 45% жира, а белсы — до 34%.

Основными районами возделывания сарептской горчицы являются Северный Кавказ, Волгоградская, Ростовская и Саратовская области. В последние годы посевы ее получили также распространение в Сибири и Казахской ССР.

Белую горчицу возделывают в Горьковской, Владимирской, Кировской, Московской, Пензенской и других областях, а также в Татарской, Башкирской и Мордовской АССР. Жмых сарептской горчицы, полученный по специальному технологическому режиму, используется для изготовления горчичного порошка.

В состав семян сарептской горчицы входят глюкозид синигрин. В присутствии влаги синигрин расщепляется с выделением аллилового масла — бесцветной летучей жидкости (температура кипения 150° С) с острым вкусом и резким специфическим запахом, сильно раздражающим слизистые оболочки.

Масло горчицы отличается большим содержанием эруковой кислоты (C₂₂H₄₂O₂) и наличием других высокомолекулярных кислот.

В состав горчичного масла входят жирные кислоты, приведенные в табл. 17. Физические и химические показатели горчичного масла даны в табл. 18.

Таблица 17

Жирные кислоты, входящие в состав горчичного масла, в %

Кислоты	Черная горчица	Белая горчица
Пальмитиновая	2	2
Стеариновая, арахидовая и лигноцериновая	2	2
Олеиновая	25	28
Эруковая	50	52,2
Линолевая	20	14,5
Линоленовая	2	1

Таблица 18

Физические и химические показатели горчичного масла

Показатели	Черная горчица	Белая горчица
Удельный вес d_{15}^{15}	0,914—0,923	0,912—0,916
Температура застывания в °С	—15	—8—17
Коэффициент преломления при 20 °С	1,474	1,469—1,473
Число омыления	174—175	170—178
Число Генера	94,2—96,5	94,2—96,7
Йодное число	96—107	92—120
Титр масла в °С	—	10—15

Горчичное масло применяется для выпечки хлебобулочных изделий, для изготовления кухонных жиров и в консервной промышленности. Масло это используется также при изготовлении технической олеиновой кислоты по беспрессовому методу.

Рапсовое масло добывается из семян рапса, принадлежащего к семейству крестоцветных. Возделывается рапс в Украинской и Белорусской ССР, Польше, Румынии, Голландии, Индии, Китае и Японии. Рапсовое масло применяется для выработки пищевого саломаса при производстве маргарина.

Рапсовое масло трудно гидрогенизуется, что связано с наличием в нем труднолетучих эфирных масел с родановой группой в молекуле, являющихся катализаторными ядами, а также некоторых пигментов. При щелочной рафинации указанные вещества удаляются неполностью. Поэтому рапсовое масло перед гидрогенизацией подвергается сернокислотной рафинации или отбелке активными адсорбентами.

Рапсовое масло применяется и для технических целей. Оно трудно омыляется. Жирные кислоты масла потребляются для производства жидкого текстильного мыла и для изготовления технической олеиновой кислоты по беспрессовому методу Казанского жирового комбината.

В семенах рапса содержится от 38,0 до 45,0% масла. Масло имеет темно-желтый с зеленоватым оттенком цвет. Оно состоит на 50% из глицеридов эруковой кислоты.

В состав рапсового масла входят следующие жирные кислоты (в %):

пальмитиновая	2
лигноцериновая	1
олеиновая	32
эруковая	50
линолевая	15
линоленовая	1—2

Физические и химические показатели рапсового масла

Удельный вес d_4^{20}	0,908—0,915
Температура застывания	—10
Коэффициент преломления при 20 °С	1,472—1,476
Число омыления	167—181
Число Геера	94—96
Йодное число	94—103
Родановое число	75—80
Ацетильное число	1,5—6,0

Физические и химические показатели жирных кислот, выделенных из рапсового масла

Удельный вес d_{100}^{100}	0,8758—0,8800
Коэффициент преломления при 60 °С	1,4400—1,4405
Температура в °С:	
плавления	18,3—25,0
застывания (титр масла)	10—14
Число нейтрализации	181,0—185,0
Йодное число	100—104
Молекулярный вес	303—312

По составу и физико-химическим показателям к рапсовому маслу близко сурепное масло, которое получают из семян растения, также принадлежащего к семейству крестоцветных.

Хлопковое масло

Хлопковое масло добывают из семян хлопчатника различных видов *Gossypium* семейства *Molvaceae*. Культура хлопчатника распространена у нас в Средней Азии, Закавказье. Он может также произрастать на Северном Кавказе и в южных районах Украинской ССР. Культивируется хлопчатник в Индии, Африке, Центральной и Южной Америке.

Возделывается хлопчатник главным образом для получения волокна, но наряду с этим семена его являются прекрасным сырьем для получения хлопкового масла. Содержание масла в семенах 17—26%, а в ядрах семян без оболочки — от 34 до 39%.

Сырое масло имеет неприятный запах и темно-коричневый, иногда красно-бурый цвет. После рафинации оно приобретает светло-желтую окраску, утрачивает неприятный запах и становится пригодным для пищевых целей.

Темный цвет сырого масла обуславливается наличием в нем пигмента госсипола и его производных.

После подсолнечного масла хлопковое масло является наиболее распространенным сырьем для нашей жироперерабатывающей промышленности. Оно применяется в мыловарении и в стеариновом производстве. В рафинированном виде — для пищевых целей: в производстве маргариновой продукции, при выработке кондитерского жира и пищевого пальмитина, салатного масла, которое может получаться при демаргаринизации рафинированного масла, а также при отделении твердой фракции от жидкой после предварительной переэтерификации хлопкового масла в присутствии катализатора метилата или этилата натрия.

Хлопковое масло отличается большим содержанием глицеридов пальмитиновой кислоты (до 22%), которые в случае хранения масла при пониженных температурах выпадают из масла.

В состав хлопкового масла входят следующие жирные кислоты (в %):

пальмитиновая	20—22
стеариновая	2
миристиновая	0,3—0,5
арахиновая	0,1—0,6
олеиновая	30—35
линолевая	40—45

Физические и химические показатели хлопкового масла

Удельный вес d_{15}^{15}	0,918—0,932
Температура застывания в °С	2—4
Коэффициент преломления при 20 °С	1,470—1,474
Вязкость по Энглеру E_{20}	9
Число омыления	191—198
Число Генера	95—96
Йодное число	101—116

**Физические и химические показатели жирных кислот,
выделенных из хлопкового масла**

Удельный вес:	
d_4^{15}	0,920—0,922
d_4^{50}	0,899—0,900
d_4^{100}	0,865—0,868
Коэффициент преломления при 60 °С	1,4460
Температура в °С:	
плавления	32—35
застывания (титр масла)	29—33
Число нейтрализации	198—205
Йодное число	106—118
Молекулярный вес	275—285

Соевое масло

Соевое масло добывают из семян растения *Soja hispida* семейства Leguminosae. Соевые семена содержат от 15 до 26% масла. Возделывается соя на Дальнем Востоке, Северном Кавказе, Закавказье, юге Украинской и в Молдавской ССР. В огромных количествах соя возделывается в Китае и в США. Нерафинированное соевое масло интенсивно окрашено, а рафинированное — золотисто-желтого цвета.

Нерафинированное соевое масло содержит большое количество фосфатидов, образующих осадки при хранении такого масла. Применяется соевое масло в рафинированном виде в пищу, для приготовления маргарина и для других пищевых целей, а также для технических целей, например при изготовлении глицероловых олиф. Натровые мыла из соевого масла золотисто-желтого цвета, довольно твердые по консистенции, трудно растворяются в воде и плохо пенятся.

В состав соевого масла входят следующие жирные кислоты (в %):

пальмитиновая	6—8
стеариновая	3—5
арахиновая	0,4—1,0
олеиновая	25—36
линолевая	52—65
линолеиновая	2—3

Физические и химические показатели соевого масла

Удельный вес d_4^{20}	0,921—0,931
Температура в °С:	
застывания	—18
плавления	—7, —8
Коэффициент преломления при 25 °С	1,472—1,475
Вязкость по Энглеру E_{20}	8,5
Число омыления	186—195
Число Генера	94—96
Йодное число	120—140
Родановое число	81—84

**Физические и химические показатели жирных кислот,
выделенных из соевого масла**

Удельный вес d_4^{15}	0,9006
Коэффициент преломления при 40 °С	1,4600—1,4670
Температура в °С:	
плавления	20—29
застывания (титр масла)	14—25,5
Число нейтрализации	190—198
Йодное число	126—142
Молекулярный вес	280—285

Кукурузное масло

Кукурузное масло добывается из зародышей (Gramineae) семян кукурузы, получаемых в крахмало-паточном, мукомольно-крупяном и других производствах. В зародышах содержится до 50% жира.

Кукуруза является одной из самых распространенных зерновых культур. По площадям посевов она занимает второе место после пшеницы.

Кукурузное масло применяется в рафинированном виде главным образом в пищу в качестве салатного и кухонного масла. Оно находит применение и в технике для приготовления жидких мыл и в лакокрасочной промышленности, для производства линолеума и клеенки. В кукурузном масле присутствует 0,1% токоферола, который предохраняет масло от окисления, несмотря на то, что в масле содержится большое количество глицеридов линолевой кислоты.

В состав кукурузного масла входят следующие жирные кислоты (в %):

олеиновая	37,7—40,0
линолевая	43,4—46,9
линоленовая	1,2—1,8
пальмитиновая	8,0—11,0
стеариновая	2,5—4,5
арахиновая	0,28—0,4
лигноцеринная	0,2

Физические и химические показатели кукурузного масла

Удельный вес d_{15}^{15}	0,918—0,927
Коэффициент преломления при 20 °С	1,4720—1,4740
Температура застывания	—10, —20
Вязкость по Энглеру E_{20}	10—11
Число омыления	186—198
Йодное число	111—133
Родановое число	77—79
Число Генера	94—95,2

Физические и химические показатели жирных кислот, выделенных из кукурузного масла

Температура застывания (титр масла) в °С	13—19
Число нейтрализации	195—198
Йодное число	116—140
Молекулярный вес	282—286

Маковое масло

Маковое масло добывается из семян растения мака *Rapaver somniferum* вида *Rapaveraceae*, культивируемого в Украинской и Киргизской ССР, Татарской и Башкирской АССР, Воронежской, Тамбовской, Пензенской, Куйбышевской и в ряде других областей юго-востока, а также в отдельных областях Сибири и Казахской ССР. В семенах содержится 45—55% масла. Масло приятного вкуса, бледно-желтого цвета, а после отбеливания — бесцветное. Применяется главным образом для пищевых целей и для изготовления высококачественных художественных олиф. Белила, затертые на маковых олифах, не желтеют в течение длительного времени.

Натровые мыла зеленовато-серого цвета, хорошо растворяются в воде и имеют хорошую пенообразовательную способность.

В состав макового масла входят следующие жирные кислоты (в %):

олеиновая	25—30
линолевая	58—65
стеариновая	2—3
пальмитиновая	4—5

Физические и химические показатели макового масла

Удельный вес d_4^{20}	0,921—0,937
Температура застывания в °С	—15, —20
Коэффициент преломления при 25 °С	1,473—1,475
Вязкость по Энглеру E_{20}	8,1
Число омыления	189—198
Число Генера	95—95,5
Йодное число	128—157
Родановое число	78—82

**Физические и химические показатели жирных кислот, выделенных
из макового масла**

Коэффициент преломления при 40 °С	1,4580
Температура в °С:	
плавления	20—21
застывания (титр масла)	15—17
Число нейтрализации	193—200
Йодное число	130—160
Молекулярный вес	279—290

Подсолнечное масло

Подсолнечное масло добывается из семян подсолнечника, растения *Helianthus annuus* семейства *Compositae*. В семенах содержится от 33 до 57,0% масла. Цвет масла золотисто-желтый или соломенно-желтый. Запах специфический, приятный. Основными районами возделывания подсолнечника является Северный Кавказ, Украинская, Молдавская ССР, Воронежская, Курская, Оренбургская, Куйбышевская, Саратовская области, Западная Сибирь, Башкирская АССР и восточная часть Казахской ССР.

За границей культура подсолнечника возделывается в Аргентине, Румынии, Болгарии, Венгрии, Италии, Индии, Южной Америке и других странах.

Подсолнечное масло применяется главным образом непосредственно в пищу, для приготовления маргарина и других пищевых жиров.

Химический состав масла колеблется в значительных пределах и зависит от сорта семян, условий и места произрастания.

В состав подсолнечного масла входят следующие жирные кислоты (в %):

стеариновая	1,6—4,6
пальмитиновая	3,5—6,4
миристиновая	до 0,1
арахиновая	0,7—0,9
олеиновая	25—42
линолевая	46—60

Физические и химические показатели подсолнечного масла

Удельный вес d_{15}^{15}	0,920—0,927
Коэффициент преломления при 20 °С	1,473—1,476
Вязкость по Энглеру E_{20}	8,2
Температура застывания в °С	—16, —18
Число омыления	186—194
Число Генера	93,5—95,5
Йодное число	119—144
Родановое число	79,5—82,0

Физические и химические показатели жирных кислот, выделенных из подсолнечного масла

Коэффициент преломления при 60 °С	1,453—1,454
Температура в °С:	
плавления	20—24
застывания (титр масла)	18—23
Число нейтрализации	194—198
Йодное число	126—146
Молекулярный вес	282—287

Рыжиковое масло

Рыжиковое масло добывается из семян рыжика, принадлежащего к семейству крестоцветных. Семена содержат от 36 до 44% масла. Культура рыжика широко распространена в Европе и Центральной Азии. В Советском Союзе основные площади посева рыжика размещены в Западной и Восточной Сибири, на Урале и в Казахской ССР.

Масло имеет золотисто-желтую окраску и резкие вкус и запах. В небольшом количестве употребляется в пищу.

Оно используется главным образом на технические нужды — для приготовления олифы. При этом олифу готовят без свинцового сиккатива, так как присутствующие в рыжиковом масле эфирные масла содержат серу. От присутствия серы может образоваться сернистый свинец, вызывающий почернение покрытий.

В состав рыжикового масла входят следующие жирные кислоты (в %):

насыщенные	6
олеиновая	27
линолевая	45
линоленовая	20
эруковая	2

Физические и химические показатели рыжикового масла

Удельный вес d_4^{20}	0,920—0,930
Температура застывания в °С	—15, —20
Коэффициент преломления при 20°С	1,4748—1,4782
Вязкость по Энглеру E_{20}	13,1
Число омыления	181—190
Йодное число	133—155

Физические и химические показатели жирных кислот, выделенных из рыжикового масла

Коэффициент преломления при 40 °С	1,4625
Температура в °С:	
плавления	18—20
застывания (титр масла)	13—16
Число нейтрализации	190—195
Йодное число	140—160
Средний молекулярный вес	288—295

Конопляное масло

Конопляное масло добывается из семян растения *Cannabis sativa*, принадлежащего к семейству крапивных (*Moraceae*). Масличность семян 30—40%. Основными районами распространения культуры конопли являются Украинская ССР, Верхнее Поволжье и Курская область.

Конопля используется комплексно, т. е. в качестве сырья для получения волокна и для добывания из семян масла. Цвет конопляного масла — от светло- до темно-зеленого. Зеленая окраска масла обуславливается наличием хлорофилла. Масло отбеливают щелочной рафинацией, действием света или различных адсорбентов. Отбеленное масло имеет светло-желтый цвет. Конопляное масло относится к группе высыхающих, но способность к высыханию у него несколько хуже, чем у льняного.

Конопляное масло употребляется для приготовления олифы, которая дает при высыхании прочную пленку. Оно употребляется также в пищу. Свежее конопляное масло имеет приятный вкус.

В состав конопляного масла входят следующие жирные кислоты (в %):

насыщенные	7—10
олеиновая	6—17
линолевая	56—65
линоленовая	15—28

Физические и химические показатели конопляного масла

Удельный вес d_4^{20}	0,922—0,932
Температура застывания в °С	—22, —25
Коэффициент преломления при 20 °С	1,475—1,478
Вязкость по Энглеру E_{20}	8,3
Число омыления	185—195
Йодное число	150—170
Родановое число	95—97

Физические и химические показатели жирных кислот, выделенных из конопляного масла

Температура в °С:	
плавления	17—19
застывания (титр масла)	14—16
Число нейтрализации	198—200
Йодное число	155—175
Средний молекулярный вес	280—282

Льняное масло

Льняное масло добывается из семян льна — однолетнего растения *Linum usitatissimum* семейства *Linaceae*. Различают две разновидности льна: кудряш и долгунец.

В Советском Союзе лен-кудряш (масличный) возделыв-

ваается в Средней Азии, в Украинской ССР, в районе Северного Кавказа, в центральных черноземных областях, на Урале, в Казахской ССР и Сибири, Киргизской ССР. Лен-долгунец культивируется главным образом для получения волокна в Ленинградской, Калининской, Смоленской и Горьковской областях, в Западной и Восточной Сибири, в Украинской, Белорусской ССР и Татарской АССР.

Содержание масла в семенах колеблется в широких пределах в зависимости от сорта семян, климатических условий и т. п. В семенах льна-кудряша масла содержится 41—47%, а в семенах долгунца 37—39%.

Льняное масло имеет золотисто-желтый цвет и своеобразный вкус и запах. Оно быстро сохнет, поэтому применяется для изготовления олиф, масляных лаков, линолеума и клеенки.

Под влиянием кислорода воздуха масло быстро прогоркает и густеет. В тонком слое на воздухе оно высыхает, образуя твердую эластичную пленку, нерастворимую в органических растворителях, называемую линоксином.

Льняное масло может поглощать серу (до 10%) и хлористую серу (до 30%), при этом масло превращается в твердый продукт — фактис.

Свежее льняное масло иногда применяется в пищу. Состав льняного масла меняется в зависимости от места произрастания льна. Масла из льна северных районов чаще всего имеют более высокие йодные числа, чем масла южных районов.

Следовательно, льняное масло из северных районов является более ценным сырьем для олифования и приготовления лаков.

Льняное масло содержит следующие жирные кислоты (в %):

насыщенные	9—11
олеиновая	13—29
линолевая	15—30
линоленовая	41—60

Физические и химические показатели льняного масла

Удельный вес d_4^{20}	0,928—0,936
Коэффициент преломления при 20 °С	1,482—1,487
Температура застывания в °С	—18—27
Вязкость по Энглеру E_{20}	7,14—7,66
Число омыления	191—195
Йодное число	170—205

Физические и химические показатели жирных кислот, выделенных из льняного масла

Удельный вес $d_4^{15,5}$	0,9333
Температура в °С:	
плавления	17—24
застывания (титр масла)	13,5—20,6
Число нейтрализации	196—201
Йодное число	170—210
Средний молекулярный вес	279—290

Животные жиры подразделяются на две группы: а) жиры наземных животных и б) жиры морских млекопитающих и рыб.

Жиры наземных животных содержат большое количество глицеридов насыщенных жирных кислот, они имеют твердую консистенцию и относительно небольшое йодное число.

Для жиров морских млекопитающих и рыб характерно содержание глицеридов высоконепредельной клупанодоновой кислоты и ее гомологов. Они имеют неприятный специфический запах, который обуславливается присутствием продуктов окисления этих соединений. За исключением жира зубатых китов, у жиров этой группы высокое йодное число.

Жиры морских млекопитающих и рыб в жировой промышленности применяются преимущественно в гидрогенизированном виде. При этом неприятный запах ворвани исчезает.

Жиры зубатых китов (кашалотовый жир) при их комплексной переработке служат источником получения высокомолекулярных первичных жирных спиртов, нашедших широкое применение в производстве моющих средств.

Первичные жирные спирты, полученные из жира зубатых китов, применяют при производстве цветной киноплёнки, водоталкивающих пропиток и др.

ЖИРЫ НАЗЕМНЫХ ЖИВОТНЫХ

Говяжий жир

Говяжий жир вытапливают паром из сала-сырца, добываемого из туш крупного рогатого скота.

Жир-сырец составляет 5% и более к живому весу животного. Содержание чистого жира в сырце в среднем составляет 88—90%.

Различают подкожный жир и жир внутренних органов. Говяжье сало имеет светло-желтую окраску, слабый запах и почти безвкусно. Топлёное пищевое сало выпускается двух сортов — высшего и I, различающихся кислотным числом, содержанием влаги и органолептическими признаками.

В состав говяжьего жира входят следующие жирные кислоты (в %):

миристиновая	2—2,5
пальмитиновая	27—29
стеариновая	24—29
олеиновая	43—44
линолевая	2—5
линоленовая	0,2—0,6

Физические и химические показатели говяжьего жира

Удельный вес d_{15}^{15}	0,925—0,953
Температура в °С:	
плавления	40—50
застывания	30—38
Коэффициент преломления при 60 °С	1,451—1,454
Вязкость по Энглеру E_{60}	3,6
Число омыления	190—200
Число Генера	95—96
Йодное число	32—47
Содержание неомыляемых в %	не менее 1

Физические и химические показатели жирных кислот, выделенных из говяжьего жира

Удельный вес d_{100}^{100}	0,8698
Температура в °С:	
плавления	40—50
застывания (титр жира)	38—48
Число нейтрализации	197—208
Йодное число	34—50
Средний молекулярный вес	270—285

Говяжье сало применяется в технике для варки туалетной основы, в производстве стеарина и олеина по прессовому методу.

Бараний жир

Бараний жир получают при переработке вытапливанием жира-сырца из тушек овец.

Содержание сала-сырца к живому весу животного составляет 5,5—11,5% и более. Высокое содержание жира-сырца характерно для курдючных овец. Содержание чистого жира в сырце колеблется в пределах 88—97%.

Бараний жир отличается от говяжьего сала более высокой температурой плавления и застывания вследствие меньшего содержания олеиновой кислоты. По внешним признакам он также отличается от говяжьего сала — имеет большую твердость, своеобразный запах и почти белый цвет.

В состав бараньего сала входят следующие жирные кислоты (в %):

миристиновая	2—4,6
пальмитиновая	25—27
стеариновая	25—31
олеиновая	36—43
линолевая	3—4,5

Физические и химические показатели бараньего жира

Удельный вес d_{15}^{15}	0,937—0,961
Температура в °С:	
плавления	44—55
застывания	32—45

Коэффициент преломления при 60 °С	1,450—1,452
Число омыления	192—198
Число Генера	94—95,4
Йодное число	31—46
Родановое число	около 39
Содержание неомыляемых в %	менее 1

**Физические и химические показатели жирных кислот,
выделенных из бараньего жира**

Температура застывания (титр жира) в °С	43—48
Число нейтрализации	198—210
Йодное число	34—48
Молекулярный вес	272—282

Бараний жир используется в производстве туалетного мыла. Температуру плавления бараньего жира можно снизить до 36—38°С методом переэтерификации. Переэтерифицированный бараний жир используют в качестве пищевого.

Свиной жир

Свиной жир вытапливают из жира-сырца, полученного от домашних свиней.

Свиной жир-сырец подразделяют на подкожный, называемый шпигом, и нутряной, который получают из внутренних органов животного, при перетапливании он дает продукт, называемый с м а л ь ц е м.

Содержание нутряного жира-сырца составляет в среднем 12—13% к живому весу животного, а количество шпига-сырца в зависимости от упитанности свиньи колеблется от 5 до 30% к живому весу. Чистого жира в свином сале-сырце содержится от 90 до 98%.

По сравнению с другими жирами, полученными от наземных домашних животных, свиное сало имеет меньшую температуру плавления. Цвет у него белый, по консистенции оно мажеобразное. Свиное сало употребляется главным образом для пищевых целей в натуральном или переэтерифицированном виде, в технике его используют при производстве туалетного мыла.

В состав свиного сала входят следующие жирные кислоты (в %):

лауриновая	около 0,1
миристиновая	до 1
пальмитиновая	25—32
стеариновая	8—16
олеиновая	34—44
линолевая	3—8
линоленовая	до 0,8
арахидоновая	0,4—2

Физические и химические показатели свиного жира

Удельный вес d_{15}^{15}	0,915—0,938
Температура в °С:	
плавления	28—40
застывания	28—32
Коэффициент преломления при 40 °С	1,458—1,461
Вязкость по Энглеру E_{30}	3,56
Число омыления	193—200
Число Генера	93—96
Йодное число	46—66
Родановое число	44—52
Число Рейхерта-Мейссля	0,3—0,9
Число Поленске	0,4—0,6
Содержание неомыляемых в %	около 0,5

Физические и химические показатели жирных кислот, выделенных из свиного жира

Температура застывания (титр) в °С	34—42
Число нейтрализации	200—205
Йодное число	48—68

ЖИРЫ МОРСКИХ МЛЕКОПИТАЮЩИХ И РЫБ

ГОСТ подразделяет жиры морских млекопитающих и рыб на следующие виды: рыбий, дельфиний, ластоногих, усатых китов, зубатых китов, «стеарин» — твердая фракция, получаемая после холодной фильтрации жиров.

Все перечисленные виды жиров в зависимости от качественных показателей подразделяются на три сорта: высший, I и II. Важнейшее значение в жироперерабатывающей промышленности имеют жиры усатых и зубатых китов. По физико-химическим показателям, кислотному составу и наличию неомыляемых оба вида китовых жиров резко отличаются друг от друга, вследствие чего их по-разному используют в промышленности.

Жиры усатых китов

Важнейшими видами промысловых китов являются: синий (голубой) или блювал, финвал и сейвал.

В туше кита содержится до 20—25 т жира в зависимости от возраста и разновидности животного. Его получают вытапливанием сала-сырца, вырезанного из туши животного.

Технический китовый жир получают также из внутренних органов животного и из костей путем выварки в закрытых котлах.

Китовый жир имеет специфический неприятный запах. При нормальной температуре он находится в жидком состоянии. Хорошо растворяется в большинстве органических растворите-

лей, в том числе и в горячем спирте. Китовый жир легко окисляется и полимеризуется. При нагревании с воздухом он сильно темнеет, а при температуре выше 200° С даже чернеет.

Кислотный состав жира усатых китов варьирует в широких пределах. В основном этот жир содержит предельные жирные кислоты с числом углеродных атомов от 14 до 18 и непредельные с числом атомов углерода от 14 до 22. При длительном хранении китового жира при температуре 10° С из него выделяется твердое кристаллическое вещество, называемое «стеарином». При температуре минус 20° С из китового жира выпадают почти все глицериды твердых жирных кислот, входящие в его состав.

Состав китового жира определяется видом кита, частью тела, из которого выделен жир, полом, районом обитания кита, а также его возрастом и степенью упитанности, т. е. сезоном промысла.

В состав жира синего кита (блювала) входят следующие жирные кислоты (в %):

лауриновая	следы
миристиновая	2—3
пальмитиновая	11—12
стеариновая	2—3
арахиновая	следы
додеценовая (C ₁₂ H ₂₂ O ₂)	12
миристинолеиновая (C ₁₄ H ₂₆ O ₂)	0,8—1,3
пальмитинолеиновая (C ₁₆ H ₃₀ O ₂)	8,5—14
олеиновая	22—30
гадолеиновая (C ₂₀ H ₃₈ O ₂)	13
клупанодоновая	3,3—7,0
кислоты C ₂₂ — C ₂₄ (без клупанодоновой)	8—10

По новейшим данным, состав жирных кислот жира усатых китов (по образцу с йодным числом 109,3) приведен в табл. 19. Физические и химические показатели покровного сала китов приведены в табл. 20.

Таблица 19

Содержание жирных кислот в %

Количество атомов углерода в молекуле кислоты	Насыщенных	Ненасыщенных	Степень ненасыщенности
14	7,5	4,4	—2,0 Н
16	19,3	14,2	—2,0 Н
18	2,3	37,0	—2,6 Н
20	Нет	10,1	—5,6 Н
22	Нет	5,2	—9,0 Н

Физические и химические показатели покровного сала различных видов усатых китов Антарктики

Показатели	Киты		
	финвал	блювал	сейвал
Удельный вес d_4^{15}	0,9137— 0,9236	0,9004— 0,9307	0,9150— 0,9232
Показатель преломления при 20 °С . .	1,4705— 1,4769	1,4633— 1,4735	1,4729— 1,4785
Число омыления	188,5— 196,5	183,0— 198,0	181,5— 193,1
Йодное число	107,4— 155,8	99,6— 136,2	119,6— 161,5
Содержание в %:			
неомыляемых	0,3—2,0	0,4—3,5	0,5—1,6
ненасыщенных жирных кислот . .	75,0	73,5— 86,4	73,6— 81,5
насыщенных жирных кислот . . .	25,0	13,6— 26,5	18,5— 26,4

Физические и химические показатели жирных кислот, выделенных из жира синего кита (блювала)

Температура застывания (титр жира) в °С	10—15
Йодное число	98—140
Число нейтрализации	198—205
Средний молекулярный вес	277—286

Жиры зубатых китов

Под названием зубатые киты объединяют многих морских животных размером от небольших дельфинов (120—130 см) до громадных кашалотов (20 м). Характерным признаком этих животных является наличие зубов.

Зубатые киты распространены очень широко. Они обитают во всех морях и океанах. Наиболее важными представителями зубатых китов являются кашалоты.

Семейство кашалотовых китов состоит из двух родов. Первый род — обыкновенный кашалот — громадного размера, имеет на голове большое жировое отложение. Дыхательное отверстие у него смещено на левую сторону самого конца морды. Обыкновенный кашалот имеет большое промысловое значение. Он встречается во многих океанах и открытых морях.

Второй род — карликовый кашалот, размеры которого не превышают у самцов 4,5 м, а у самок 3 м. Дыхательное отверстие у них расположено на лбу, далеко от конца морды. Карликовый кашалот промыслового значения не имеет.

В задней части черепа кашалота находится высокий костный гребень. Между боковыми отростками гребня имеется про-

странство, покрытое сверху слоем жира и сухожилий, разделенное перегородкой на две камеры. Все это пространство заполнено маслянистой светлой жидкостью — спермацетовым жиром, который, кроме того, находится в длинном канале, проходящем от головы кашалота до хвоста. На холоде эта жидкость твердеет и принимает белую окраску.

Из одной туши кашалота добывают от 9 до 13 т жира. Спермацетового жира из головы крупных кашалотов может быть извлечено до 11 т, в среднем же добывается 3—4 т. Мясо и жир несъедобны.

В кишечнике и желудке кашалотов иногда находят очень ценное воскообразное вещество — амбру, которая применяется в парфюмерной промышленности в качестве фиксатора запаха.

У берегов Индийского и Тихого океанов встречаются значительные куски амбры, плавающие на поверхности воды. Вес отдельных кусков доходит до 100 кг.

Амбра является паталогическим отложением в кишечнике и желудке кашалотов. Она представляет светло-серое, серо-бурое, а иногда желто-зеленое вещество с землистым запахом. Удельный вес ее 0,908—0,920. Она легко размягчается в руках, плавится при 60° С, не растворяется в воде, но хорошо растворима в горячем спирте, эфире и маслах.

Кашалотовый жир добывают из жировых отложений животных; он бывает двух видов — полостной (спермацетовый жир) и туловищный (технический). Жир полостной, или спермацетовый, состоит на 75% из твердых и жидких восков. В нем только 25% глицеридов жирных кислот.

В туловищном жире (кашалотовой ворвани) содержание восков на 10—15% меньше, чем в спермацетовом жире.

Кислотный и спиртовой составы обоих видов кашалотового жира резко отличаются и зависят в значительной степени от возраста и места обитания животных (табл. 21, 22, 23, 24, 25).

Таблица 21

Физические и химические показатели кашалотового жира

Показатели	Полостной (спермацетовый) жир	Туловищный жир
Содержание жирных кислот в %	52—62	60—70
Удельный вес d_4^{25}	0,850—0,880	0,870—0,900
Температура в °С:		
плавления	28—30	20—23
застывания	25—28	17—20
Показатель преломления при 20 °С	1,465—1,466	1,464
Число омыления	125—145	125—150
Йодное число	50—68	62—92
Содержание неомыляемых в %	34—45	28—42

**Физические и химические показатели жирных кислот,
выделенных из кашалотового жира**

Показатели	Полостной (спермаце- товый) жир	Туловищ- ный жир
Температура застывания (титр жира) в °С	19—23	15—18,2
Число нейтрализации	218—230	186—202
Йодное число	50—70	60—80
Средний молекулярный вес . . .	240—270	270—290

Т а б л и ц а 23

Кислотный состав кашалотового жира (в %)

Кислоты	По данным проф. А. А. Зниовьева		По данным А. Н. Варта	
	туловищ- ный	полост- ной	туловищ- ный	полост- ной
Каприновая	—	3,5	—	4
Лауриновая	1	16	1	18
Миристиновая	5	14	3	12
Пальмитиновая	6	8	8	8
Стеариновая	Следы	2	—	—
Лауринолеиновая	—	4	—	6
Миристинолеиновая	4	14	3	16
Пальмитинолеиновая	27	15	24	2
Олеиновая	37	17	35	10
Кислоты $C_{20}H_{40-x}O_2$	19	6,5	10—12	6
Клупанодоновая	1	—	—	—

Т а б л и ц а 24

**Физические и химические показатели жирных спиртов,
выделенных из кашалотового жира**

Показатели	Полостной (спермаце- товый) жир	Туловищ- ный жир
Температура плавления в °С	30—33	25—31
Йодное число	45—56	55—70
Гидроксильное число	215—235	210—230
Молекулярный вес	240—250	250—260

Состав спиртов (в %) полостного и туловищного кашалотового жира

Спирты	Формула	Полостной (спермацевый) жир	Туловищный жир
Лауриловый	$C_{12}H_{26}O$	8	Следы
Миристиловый	$C_{14}H_{30}O$	8	2
Цетиловый	$C_{16}H_{34}O$	44	25
Стеариловый	$C_{18}H_{38}O$	6	1
Зоомариловый	$C_{16}H_{32}O$	4	Следы
Олеиловый	$C_{18}H_{36}O$	28	66
Эйкозеноловый	$C_{20}H_{40}O$	10	8
Клупанодоновый	$C_{22}H_{36}O$	11	8

В кашалотовом жире, особенно в полостном, содержится твердый воск, называемый спермацетом, который представляет собой в основном цетиловый эфир пальмитиновой кислоты.

Он выделяется из жира путем кристаллизации при низкой температуре и отделения прессованием жидкой фракции.

Физические и химические показатели спермацета

Удельный вес d_4^{15}	0,945—970
Температура в °С:	
плавления	43—45
застывания	42—44
Число омыления	125—136
Йодное число	4—9
Содержание высокомолекулярных спиртов и неомыляемых веществ в %	51—54

КЛИМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МАСЕЛ В СЕМЕНАХ РАСТЕНИЙ

Советские ученые изучали механизм образования и динамику накопления глицеридов жирных кислот у масличных растений при созревании семян и плодов.

Установлено, что образование масла в семенах растений происходит из глюкозы и других моносахаров при участии органического катализатора — фермента липазы.

При распаде глюкозы получается диоксиацетон и глицериновый альдегид, которые, восстанавливаясь, дают глицерин. Одновременно глюкоза служит материалом для образования жирных кислот, которые при соединении с глицерином образуют в семенах глицериды.

Процесс маслообразования начинается с момента цветения и идет до полного созревания семян. При накоплении жирных кислот в семенах и в процессе синтеза глицеридов первоначально образуются предельные кислоты, а затем уже непредельные.

Известными учеными Г. В. Пигулевским, К. П. Карташевым и С. Л. Ивановым была установлена зависимость химического состава масел от климатических условий произрастания растений. На основании этих данных сформулирована климатическая теория, согласно которой тропический климат с равномерной, без резких колебаний температурой благоприятствует образованию в семенах растений глицеридов насыщенных кислот и олеиновой кислоты.

Континентальный климат с резкими колебаниями температуры благоприятствует образованию глицеридов многоненасыщенных кислот и задерживает накопление глицеридов олеиновой кислоты.

В зависимости от широты произрастания растений, в семенах наблюдается закономерная изменчивость состава масла.

По данным проф. С. Л. Иванова, посвятившего много трудов развитию климатической теории, йодное число льняного масла увеличивается по мере продвижения льна из южных районов в северные.

Йодные числа льняного масла из семян различных районов произрастания

Южный район (Азов, Таганрог)	176—182
Средний район (Куйбышев)	189
Северный район (Ленинград, Архангельск)	выше 189

Таким образом, лучшим сырьем для олифования в свете этой теории должно быть северное льняное масло. Полагают также, что в самом маслообразовательном процессе в семенах растений проявляется закономерная связь с климатическими и температурными условиями.

На основе климатической теории, например, объясняют, что в начале созревания в наиболее жаркие месяцы года (июнь, июль) в семенах льна образуются главным образом глицериды олеиновой и линолевой кислот; йодное число масла, полученное из таких семян, 120—150. В августе, к концу созревания семян, когда температура ночью значительно ниже, чем днем, в семенах идет интенсивное накопление глицеридов линолевой кислоты. Йодное число масла повышается до 170 и более.

Хотя климатическая теория и подтверждается многими фактами, однако имеются данные, показывающие, что йодное число льняного масла зависит в значительной степени от сорта семян, агротехники и других условий возделывания льна.

Благодаря успехам практической селекции имеется ряд сортов южного экотипа, которые по высыхающей способности масла превосходят многие северные сорта.

Йодное число масла у этих сортов льна в районах Северного Кавказа, на Украине и в Узбекистане может достигать 185—189 единиц.

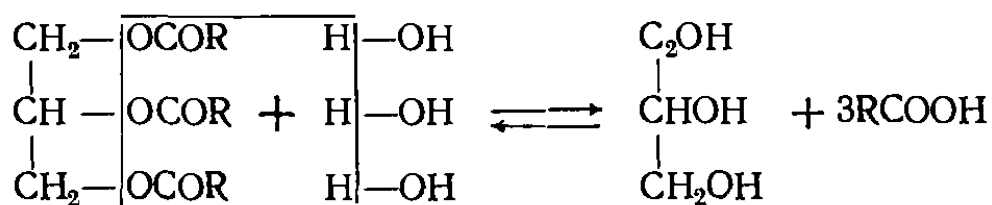
Большое влияние на образование масла в семенах растений оказывает влажность. Повышенная влажность воздуха и почвы способствует образованию большого количества глицеридов непредельных кислот с высоким йодным числом в семенах одних и тех же сортов.

ГЛАВА VIII

ХИМИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЖИРОВ И МАСЕЛ

ГИДРОЛИЗ ЖИРОВ

Гидролитическое расщепление жиров осуществляется для разделения глицеридов на их составные части — на жирные кислоты и глицерин:



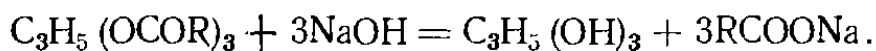
Вода, участвующая в реакции, диссоциирует на водород и гидроксил. Водород присоединяется к кислотному остатку, а гидроксил к спиртовому радикалу. Такое уравнение является схематичным. В действительности реакция гидролиза жира идет значительно сложнее, с образованием промежуточных соединений.

В технике гидролитическое расщепление имеет очень большое значение и осуществляется при действии на жир водяного пара при повышенном давлении, воды при атмосферном давлении в присутствии катализаторов, оснований, кислот, ферментов.

При нагревании жиров с водой под давлением 25 атм и температуре 220°С происходит гидролиз с образованием свободных жирных кислот и глицерина. На этом основан безреактивный метод расщепления жиров, получивший у нас широкое распространение.

Гидролиз жиров легко протекает и при нормальном давлении, но в присутствии эмульгатора в виде нефтяных сульфокислот (контакт Петрова) и катализатора — серной кислоты.

Очень важную роль в технике играет омыление жиров посредством оснований. При этом получают не свободные жирные кислоты, а соли щелочных металлов, т. е. мыла:



Расщепление жиров может быть произведено также концентрированной серной кислотой. Продукты взаимодействия серной кислоты с жирными кислотами глицеридов способствуют образованию тонкой эмульсии, вследствие чего поверхность соприкосновения воды с жиром увеличивается. Свободная серная кислота при расщеплении жира действует как катализатор.

Расщепление жиров на глицерин и жирные кислоты можно производить ферментами, содержащимися как в животных органах, так и в семенах многих масличных растений.

В настоящее время в производство внедряются новые методы глубокого расщепления и омыления жиров, в основу которых положена непрерывность процесса.

При всех способах расщепления жиров обязательной является вода. Без воды этот процесс невозможен, и он протекает значительно интенсивнее, когда жир находится в виде высокодисперсной эмульсии.

Частичное гидролитическое расщепление жиров и масел имеет место также при их хранении. Такое расщепление жиров является нежелательным, так как ухудшает качество жиров и масел.

Животные и растительные ткани всегда более или менее богаты жирорасщепляющими ферментами — липазами. При получении растительных масел и жиров, особенно при плохой их первичной очистке, в жиры часто попадают тканевые элементы, содержащие липазы.

Поэтому плохо профильтрованные влажные масла и жиры могут при хранении расщепляться, в результате чего кислотное число масла увеличивается. Это особенно заметно при хранении нерафинированного влажного касторового масла.

В сильно влажном жире могут развиваться плесени и дрожжи, которые вырабатывают два фермента: липазу и липоксидазу. Липаза гидролизует жиры, а липоксидаза окисляет жирные кислоты и глицериды.

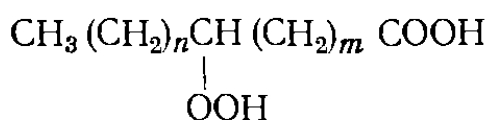
Активность ферментов не прекращается даже при температуре ниже 0° С, если жиры имеют повышенную влажность.

Окисление жиров может происходить при их получении, переработке и хранении, если не предпринимается специальных предохранительных мер. Глубина и направление окислительных процессов зависят от качества масличного сырья, способов и режимов переработки жиров и условий их хранения. Очень большое влияние на скорость окисления оказывает состав жирных кислот, жиров и масел. Скорость окисления незащищенных жиров возрастает с увеличением степени непредельности жирных кислот, входящих в состав глицеридов.

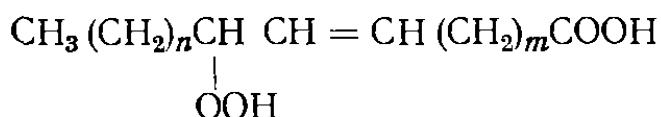
Присутствие воздуха, влаги, следов металлов (кобальта, марганца, меди, железа и др.) ускоряет окислительную порчу жиров. Она усиливается также под влиянием световой энергии, особенно ультрафиолетовых лучей, и тепла.

В основе современных представлений механизма реакций окисления органических веществ, в том числе и жиров, лежит перекисная теория Баха—Энглера и теория вырожденно-разветвленных цепных реакций Н. Н. Семенова.

Согласно перекисной теории первичными продуктами окисления большинства органических соединений являются гидроперекиси, а в некоторых случаях и циклические перекиси. При окислении предельных жирных кислот образуются предельные гидроперекиси:

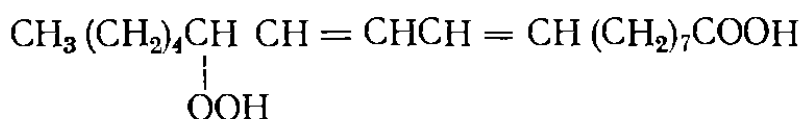


При окислении непредельных жирных кислот получают непредельные гидроперекиси:

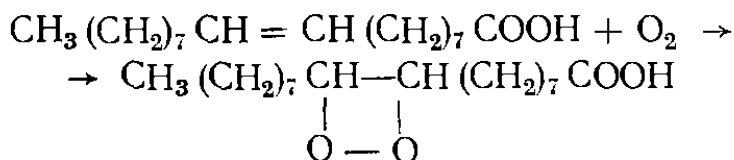


В этом случае окисление идет не за счет присоединения кислорода к двойной связи кислоты, а вследствие отрыва водорода от метиленовой группы, расположенной по соседству с двойной связью.

При окислении линолевой кислоты могут образовываться гидроперекиси с двумя сопряженными двойными связями:

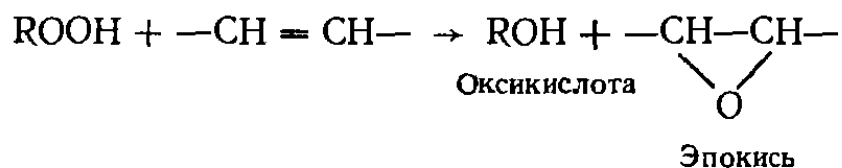


Образование циклических перекисей происходит в результате присоединения кислорода по двойной связи кислоты:



Перекисные соединения неустойчивы. Они разлагаются под влиянием различных агентов с образованием вторичных, более устойчивых соединений: оксикислот, эпокисей, альдегидов, кетонов, сополимерных и других веществ.

Например, при термическом распаде гидроперекисей в присутствии непредельных кислот в числе других продуктов образуются оксикислоты и эпокиси кислот по схеме:



Гидроперекиси, оксикислоты и эпокиси кислот не имеют вкуса и запаха. Носителями же неприятного вкуса и запаха окисленных жиров (прогорклых) являются кетоны, альдегиды и низкомолекулярные кислоты, образующиеся на последующих стадиях окисления жира.

Присутствие продуктов окисления в жирах значительно ухудшает их физиологические и органолептические свойства, затрудняет переработку таких жиров. Поэтому предотвращение окислительных процессов при получении, переработке и хранении жиров и контроль за этими процессами имеют очень важное значение.

Сырые растительные масла содержат защитные вещества — антиокислители (или антиоксиданты), которые тормозят течение окислительных процессов. В рафинированных и особенно в отбеленных маслах антиоксидантов содержится меньше, чем в сырых. Поэтому рафинированные и отбеленные масла менее стойки при хранении.

К числу естественных антиоксидантов растительных масел относят токоферолы (в растительных маслах их содержится от 0,01 до 0,28%), госсипол хлопковых семян, сезамол кунжутных семян и некоторые фосфатиды.

В основе порчи жиров лежат, таким образом, химические изменения жиров (преимущественно окисление), обусловленные или стимулируемые физическими, химическими и биологическими факторами.

Поэтому при защите жиров от порчи стремятся к устранению вредных влияний этих факторов, например температуры, света, кислорода воздуха, ферментов и т. п.

Для химической защиты жиров от порчи было предложено большое число искусственных и естественных антиоксидантов и синергистов.

Собственно антиоксидантами обычно называют вещества, которые сами замедляют окисление высших жирных кислот.

Синергистами называют вещества, которые усиливают защитное действие собственно антиокислителей.

Из числа синтетических антиокислителей важное значение имеют сложные эфиры галловой кислоты. Достаточно ввести их в количестве около 0,01%, как стойкость некоторых жиров увеличивается более чем в 10 раз. Очень эффективен для защиты некоторых жиров хорошо растворяющийся в жирах антиокислитель бутилоксианизол, называемый ВНА.

К антиокислителям и синергистам предъявляют следующие требования: 1) они должны предохранять жиры и масла от окисления в течение длительного времени; 2) растворяться в жирах; 3) не вносить постороннего вкуса и запаха; 4) не вызывать в применяемых концентрациях вредного действия на организм.

Степень окисленности жиров в настоящее время определяют по присутствию первичных продуктов окисления, характеризующихся перекисными числами, и по содержанию некоторых групп вторичных продуктов окисления (эпоксиды, оксикислоты, карбонильные соединения, сополимерные вещества). Кроме того, определяют степень защищенности масел и жиров естественными антиоксидантами, т. е. стойкость масел при хранении и кулинарной обработке.

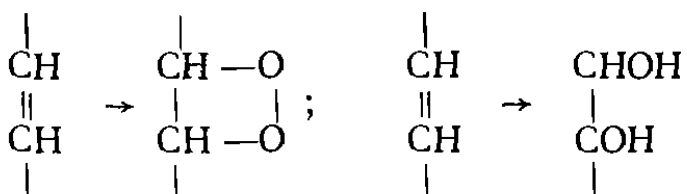
Очень важное значение имеет органолептическое определение (запах, вкус) окислительной порчи жира.

ВЫСЫХАНИЕ ЖИРОВ

Высыхающие растительные масла, содержащие глицериды полинепредельных кислот, способны поглощать кислород из воздуха и претерпевать при этом изменения. Окисление происходит быстрее, если масло распределено тонким слоем и подвергается действию воздуха при повышенной температуре. При этом масло образует твердую пленку. Поглощение кислорода маслом происходит при некотором выделении тепла, так как эта реакция экзотермическая.

Присоединение кислорода к маслу увеличивает его вес; увеличивается и средний молекулярный вес масла. Одновременно при высыхании происходит распад молекул масла с выделением некоторого количества CO_2 , H_2O и летучих низкомолекулярных кислот.

Присоединяющийся к маслу кислород с избытком восполняет потерю углерода и водорода в летучих продуктах высыхания масла. Если в масле содержится около 13% кислорода, то после высыхания количество его может возрасти до 26%. При этом образуются перекисные и оксикислотные соединения



При высыхании масла сильно возрастает кислотное число и удельный вес; окисленные масла тяжелее воды.

**Кислотные числа льняного масла при высыхании
в тонком слое**

Исходное льняное масло	3,04
Через один день после высыхания	4,2
Через два дня » »	5,08
Через четыре дня » »	45,1
Через семь дней » »	57,4
Через 60 дней » »	72,9

Иодное число при высыхании масла понижается. В присутствии катализаторов, называемых сиккативами, высыхание масла ускоряется.

Продукты искусственного окисления масел называются оксинами. Из льняного масла при окислении получается линоксин — эластичная масса, применяемая при изготовлении линолеума. Более полное превращение масла в линоксин происходит при окислении его в тонких слоях с образованием пленок.

Линоксином называют не только окисленное льняное масло, но и твердые продукты различной степени окисления. В образовании линоксина участвуют жирные кислоты и глицерин в виде сложного эфира. Свободные жирные кислоты, выделенные из того же масла, не образуют на воздухе сплошной пленки.

В практике свойство высыхающих масел (льняного, конопляного и пр.) используют для приготовления олифы. Последняя в свою очередь применяется для изготовления масляных красок.

Олифой называется растительное масло, подвергнутое частичному окислению и полимеризации нагреванием при доступе воздуха и содержащее вещества, ускоряющие процесс окисления, так называемые сиккативы.

Сиккативы готовят нагреванием масла с окисями металлов марганца, свинца или кобальта. При этом окиси металлов растворяются частично, омыляя масло и образуя соли этих металлов.

По другому способу сиккативы готовят растворением в нагретом масле заранее полученных солей жирных или смоляных кислот тех же металлов.

Сиккатив, приготовленный на основе льняного масла, называется линолеатом (соль тяжелых металлов жирных кислот льняного масла), а соль этих же металлов и абиетиновой кислоты (соль смоляных кислот канифоли) называется резинатом.

Способность высыхающих масел легко окисляться является положительным качеством для олифоварения и весьма отрицательным для мыловарения. Для мыла требуются стойкие при

хранении жиры. Только тогда может получиться продукт хорошего качества, не изменяющийся при хранении.

Так, льняное масло дает лучшую по качеству олифу, но для производства хозяйственного мыла оно малоприспособно и совершенно не может быть использовано для изготовления туалетного мыла. Для получения из него саломаса оно также малоприспособно, так как требует повышенного расхода водорода при гидрогенизации.

Количество поглощенного маслом или олифой кислорода, выраженное в процентах от веса взятого масла, называется кислородным числом.

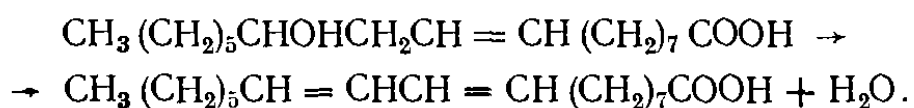
При высыхании олифы происходит быстрое возрастание кислородного числа. Олифа хорошего качества обычно высыхает через 8—12 ч. В малярной практике употребляется не чистая олифа, а смешанная с различными красителями. В виде масляной краски она и находит практическое применение для придания окрашиваемому предмету желаемого цвета и для увеличения стойкости его к внешним воздействиям.

В Советском Союзе выпускаются малярные олифы двух типов — натуральная и экономическая. Натуральная олифа готовится из высыхающих масел — льняного, конопляного и периллового. Лучшие пленки дает льняное масло. Готовят натуральные олифы также смешением льняного масла с полувсыхающими маслами — подсолнечным, маковым, хлопковым, рыжиковым и пр. В смеси с этими маслами также применяется тунговое масло. Экономические олифы изготовляют с добавлением около 50% летучего органического растворителя. Перед добавлением растворителя масло подвергают специальной химической обработке.

Хорошо зарекомендовали себя глифталевые олифы, для изготовления которых применяют высыхающие или полувсыхающие масла, фталевый ангидрид, глицерин и сиккативы.

В последнее время для приготовления олиф в большом количестве стали применять касторовое масло. Касторовое масло в натуральном состоянии не высыхает, но после специальной обработки — дегидратации — оно приобретает способность высыхать и давать пленки высокого качества.

Дегидратация масла осуществляется при нагревании выше 200°С в присутствии катализаторов. При дегидратации происходит переход глицеридов рицинолевой кислоты в изомер линолевой кислоты.



Полученная кислота имеет две сопряженные двойные связи, что содействует легкой ее полимеризации и высыханию.

При дегидратации происходит частичное разложение рицинолевой кислоты с образованием летучих продуктов. При этом интенсивно идет полимеризация непредельных соединений и процесс изомеризации двойных связей.

Дегидратированное касторовое масло имеет большую вязкость. При изготовлении олифы оно разбавляется летучими органическими растворителями.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация это процесс, при котором происходит соединение ряда молекул в продукт, имеющий больший молекулярный вес, но тот же элементарный состав.

При нагревании высыхающих и полувсыхающих масел без доступа воздуха при температуре около 300°С увеличивается вязкость масла, удельный вес, средний молекулярный вес, снижается йодное число. Все эти изменения жиров называются полимеризацией, а также уплотнением.

При длительном нагревании льняного масла без доступа воздуха оно постепенно густеет и превращается в сильно вязкую липкую массу. Загустевшая масса настолько вязкая и клейкая, что употребляется для ловли птиц, которые прилипают к ветвям, намазанным «птичьим клеем».

Полимеризованные масла применяются в технике под названием типографской или литографской олифы. Они изготовляются без применения сиккатива, для того чтобы олифа не засыхала на шрифте очень прочно и чтобы шрифт после печатания можно было легко очистить.

По внешнему виду и многим физическим признакам полимеризованные масла напоминают окисленные масла, но их химические свойства и элементарный состав имеют большие различия, особенно по содержанию кислорода. При окислении масел содержание кислорода в них повышается, а при полимеризации — несколько уменьшается (табл. 26).

Таблица 26

Элементарный состав льняного масла и продуктов его окисления и полимеризации

Элементарный состав	Льняное масло	Линноксин	Полимеризованное льняное масло
С	75,4	62,5	79,1—79,9
H ₂	10,6	8,8	11,1—11,4
O ₂	14,0	28,7	8,7—9,7

Фактисы

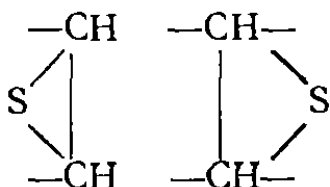
В состав некоторых резиновых смесей как мягчители входят растительные масла, главным образом льняное и сурепное. В производстве мягких резин применяют фактисы, которые представляют собой продукт взаимодействия хлористой серы с растительным маслом при нормальной температуре или элементарной серы при повышенной температуре. В зависимости от температурных условий получения различают два вида фактисов — светлый и темный.

Светлый фактис изготавливается при действии хлористой серы на растительное масло. По внешнему виду он представляет собой рыхлую, но эластичную массу светло-желтого цвета.

Темный фактис получается при действии серы на масло и нагревании до температуры 160°C в течение нескольких часов.

Для изготовления фактисов применяют льняное, сурепное, подсолнечное, касторовое, хлопковое и другие растительные масла.

Химическое строение фактисов малоизучено, но строению темного фактиса предположительно приписывают следующую формулу:

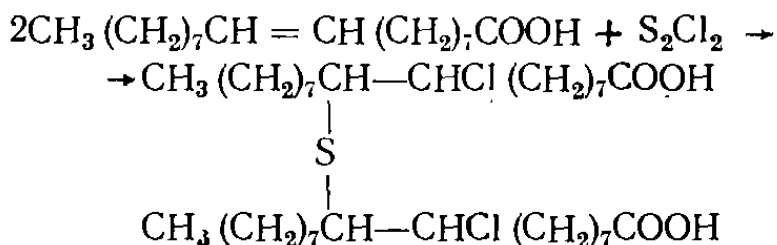


Насыщенные кислоты почти не взаимодействуют с серой, а ненасыщенные обнаруживают значительную активность. При температуре до 200°C происходит присоединение серы по месту двойных связей, а при более высоких температурах идет реакция замещения водорода на серу с выделением сероводорода.

Темный фактис придает резиновым смесям в сыром, невулканизированном состоянии необходимую упругость и эластичность.

Светлый фактис получают действием на ненасыщенные кислоты растительных масел однохлористой серы без подогрева. Он имеет более сложное строение, чем темный фактис. При получении светлого фактиса сера присоединяется по месту двойной связи аналогично хлористому или бромистому йоду. Различие здесь заключается в том, что сера как двухвалентный

Элемент реагирует с двумя молекулами жирных кислот по реакции:



Фактисы как мягчители резиновых смесей дают возможность в некоторых случаях снизить расход каучука и улучшают поверхность резины.

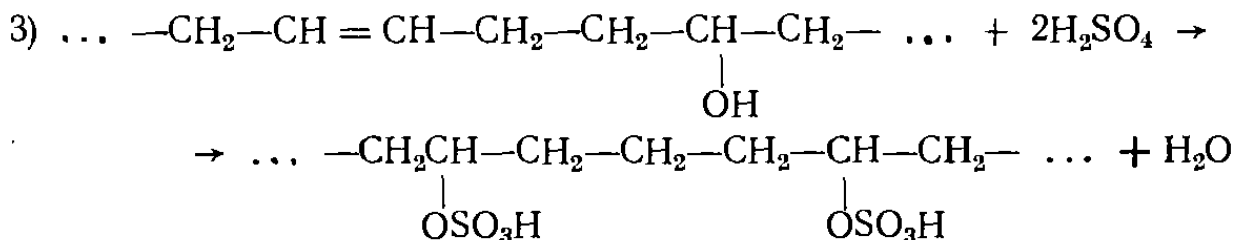
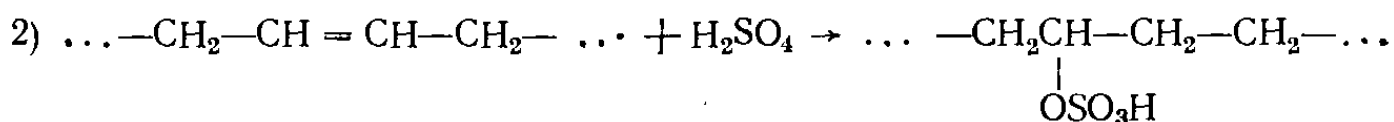
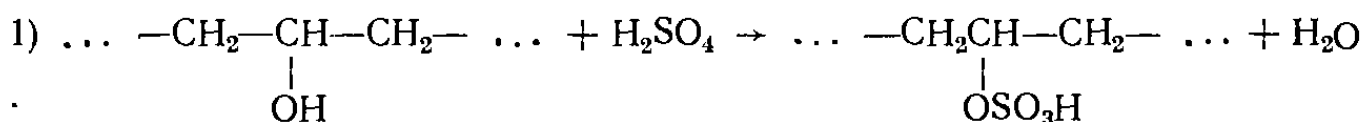
В резиновые смеси их вводят до 30% от веса каучука.

Сульфирование жира и масла

При действии различных сульфорирующих агентов на растительные масла и жиры рыб и морских животных образуются сульфопродукты.

В качестве сульфорирующих веществ применяют некоторые неорганические и органические соединения, пригодные для введения группы SO_3H в масло и жир, например серную кислоту, серный ангидрид, хлорсульфоновую кислоту, сульфурил-хлорид, алкилсерную кислоту и пр.

При сульфировании жиров и масел могут проходить следующие реакции:

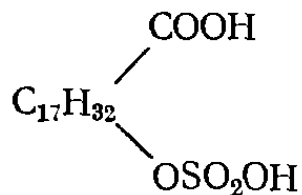


Сульфированию подвергают лишь те масла и жиры, в состав которых входят жирные кислоты, содержащие оксигруппы или двойные связи. Однако масла, содержащие жирные кислоты с несколькими двойными связями (льняное масло), при сульфировании осмоляются.

Сульфированные масла применяются в большом количестве в текстильной промышленности при крашении волокна, особенно хлопка, как фиксатор красителей. Для этой цели приме-

няется так называемое **ализариновое масло** — продукт взаимодействия серной кислоты и касторового масла.

Главной составной частью ализаринового масла является сульфорицинолевая кислота, имеющая следующее строение:



Эта кислота хорошо растворима в воде, а ее водные растворы способны образовывать пену.

Сульфированные масла и особенно жиры рыб и морских животных находят широкое применение в меховой и кожевенной промышленности. Обладая большой эмульгирующей способностью, они применяются там при жировании кожи и шкур животных после обработки их солями хрома (дубления).

ГЛАВА IX

ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЖИРОВ

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкостью называется количество тепла в калориях, которое необходимо израсходовать для нагревания 1 кг испытуемого вещества на 1° С.

Величину теплоемкости требуется знать при расчетах теплообменников, реакторов и других аппаратов, в которых производят нагревание или охлаждение жира. Данные о теплоемкости некоторых жиров и масел приведены в табл. 27.

Таблица 27

Теплоемкость жиров и масел

Название жира	Теплоем- кость в кал/кг	Название жира	Теплоем- кость в кал/кг
Льняное масло	0,441	Сурепное масло	0,470
Конопляное масло	0,458	Сало животное	0,482
Кунжутное масло	0,478	Жир тресковый	0,453
Оливковое масло	0,475	Спермацетовый жир	0,463

Установлено, что теплоемкость гидрогенизированных жиров несколько выше теплоемкости исходного масла при одинаковой

температуре. При теплотехнических расчетах также следует учитывать, что с повышением температуры теплоемкость жиров несколько возрастает (табл. 28).

Т а б л и ц а 28
Зависимость теплоемкости от температуры

Название жиров	Температура в °С	Теплоемкость в кал/кг
Подсолнечное масло	15—25	0,43
	15—50	0,45
	15—100	0,47
	50—100	0,49
Хлопковое масло	15—50	0,44
	15—100	0,46
	50—100	0,48

Теплоемкость глицерина возрастает с уменьшением концентрации глицерина, приближаясь к теплоемкости воды, равной единице (табл. 29).

Теплоемкость глицерина увеличивается с повышением температуры.

Т а б л и ц а 29
Теплоемкость водных растворов глицерина

Глицерин в %	Теплоемкость в кал/кг	Глицерин в %	Теплоемкость в кал/кг
6,2	0,8233	16,4	0,7313
8,0	0,7841	55,5	0,6039
8,1	0,7488	87,0	0,4969

СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ

Скрытой теплотой плавления жиров называется количество тепла в калориях, необходимое для расплавления 1 кг жира.

Показатель этот имеет практическое значение для учета расхода тепла на разогревание застывших жиров и приведение их в жидкое легкоподвижное состояние. По этому показателю рассчитывается также количество тепла, которое надо отнять от расплавленных жиров и продуктов их переработки в процессе застывания для придания им товарного вида, например охлаждение маргарина, мыла, кристаллизация стеарина и т. д.

Для охлаждения расплавленных жиров с целью перевода их в твердое состояние в технике пользуются холодильными уста-

новками с хладагентами (фреон, аммиак, углекислота и др.), водой и холодным воздухом.

Скрытая теплота плавления жиров возрастает по мере увеличения титра жира.

Скрытая теплота плавления подсолнечного саломаса различного титра (в кал/кг)

Пищевой	18
Технический:	
низкотитровый	19
высокотитровый	36

Для определения скрытой теплоты плавления в большинстве случаев пользуются формулой П. Вальдена:

$$q_{пл} = \frac{13,5 \cdot T_{пл}}{M} \text{ ккал/кг,}$$

где: $T_{пл}$ — температура плавления в абсолютных градусах;
 M — молекулярный вес соединения.

ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ

Теплотворной способностью (калорийностью) жиров называется количество тепла, выраженное в калориях, которое выделяется при полном сгорании 1 г жира до углекислого газа и воды.

Теплотворная способность (калорийность) жиров имеет значение для характеристики их, как продуктов питания (табл. 30).

Т а б л и ц а 30

Теплотворная способность жиров

Название жира	Теплотворная способность в кал	Название жира	Теплотворная способность в кал
Арахидное	9410	Подсолнечное	9499
Касторовое	8880	Оливковое	9456
Китовый жир	9470	Соевое	9422
Кукурузное	9413	Сурепное	9487
Кунжутное	9394	Свиное сало	9449
Льняное	9364	Тюлений жир	9437
Маковое	9370	Хлопковое	9447
Миндальное	9451		

Теплотворную способность определяют сжиганием навески жира (около 1 г) в калориметрической бомбе, наполненной кислородом под давлением около 25 атм.

Теплотворную способность органических веществ, в том числе и жиров, можно приближенно подсчитать, если известен элементарный состав вещества. Для этого применяют формулу знаменитого русского ученого Дмитрия Ивановича Менделеева:

$$Q = 81C + 300H - 26(O - S) - 6(W + 9H),$$

где Q — теплотворная способность вещества.

Содержание в %:

C — углерода;

H — водорода;

O — кислорода;

S — серы;

W — влаги.

Подсчет по этой формуле показывает количество калорий, которое дает 1 г вещества (например, жира) при полном сгорании, т. е. при превращении углерода в CO_2 , а водорода в воду.

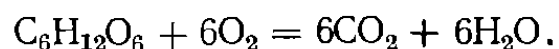
Оказывается, что 1 г жира при полном сгорании выделяет 9300 кал. При сжигании такого же количества белков выделяется 5600 кал, а углеводов — 4100 кал. Таким образом, в жирах заключено почти в два раза больше тепловой энергии, чем в белках и углеводах. Для сравнения следует указать, что теплотворная способность каменного угля хорошего качества равна 7000 кал, а стандартного мазута — 10 500 кал.

В животном организме окислительные процессы протекают значительно сложнее, чем при полном сгорании органического вещества. При этом некоторые вещества дают меньше тепла, чем при сжигании в калориметрической бомбе — приборе для определения теплотворной способности. Например, при сжигании в бомбе 1 г белка освобождается 5600 кал, а при окислении того же количества белка в организме выделяется только 4110 кал.

Более высокая калорийность жира по сравнению с углеводами и белками объясняется большим содержанием в его составе углерода и относительно малым количеством кислорода. Так, при окислении до H_2O и CO_2 одной молекулы стеариновой кислоты потребуется 26 молекул кислорода



а при окислении углевода глюкозы затрачивается всего лишь 6 молекул кислорода



Теплота сгорания *цис*-изомеров несколько больше, чем *транс*-изомеров, так как они обладают большим запасом свободной энергии и легко переходят в *транс*-изомеры. Так, теплота сгорания олеиновой кислоты равна 9682 кал, а элаидиновой — 9664 кал.

Теплопроводностью называется процесс распространения тепла в неравномерно нагретом теле (веществе), обусловленный передачей энергии между соприкасающимися молекулами вещества.

При подсчете передачи тепла через слой данного вещества пользуются следующей формулой:

$$Q = \frac{\lambda F \tau \Delta t}{\delta},$$

- где: Q — количество тепла в ккал;
 F — поверхность тела в m^2 ;
 τ — время в ч;
 Δt — разность температур в $^{\circ}C$;
 δ — толщина стенки тела (вещества) в м;
 λ — коэффициент теплопроводности в ккал/м·ч· $^{\circ}C$.

Коэффициентом теплопроводности называется количество тепла в калориях, которое проходит в течение часа через стенку данного вещества площадью $1 m^2$, толщиной $1 m$ и при разности температур поверхностей стенки в $1^{\circ}C$.

У твердых тел теплопроводность почти постоянна при низких температурах, а у газов и жидкостей ее величина меняется в зависимости от температуры (табл. 31).

Таблица 31

Коэффициент теплопроводности

Наименование	Температура в $^{\circ}C$	Коэффициент теплопроводности в кал
Оливковое масло	39	0,150
Касторовое масло	4	0,154
То же	39	0,155
Глицерин 100% -ный	0	0,335
То же	50	0,250
» 50% -ный	50	0,405
Вода	0	0,480
»	100	0,620
Чугун	—	40
Железо литое и сварочное	—	50
Алюминий	—	175
Медь	—	300
Серебро	—	360

СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА ПАРООБРАЗОВАНИЯ

Скрытой теплотой парообразования или теплотой испарения называется количество тепла в ккал, необходимое для испарения $1 kg$ жидкости при постоянной температуре и постоянном давлении.

Этот показатель применяется при подсчетах затраты тепла на испарение данной жидкости или же для подсчета расхода холода для конденсации жидкостей из парообразного состояния.

В жировой промышленности часто приходится прибегать к методу дистилляции для очистки жирных кислот, глицерина и других жидкостей от посторонних примесей, имеющих отличную температуру кипения от основного продукта.

Скрытая теплота парообразования жидкостей в ккал/кг

Вода при 100 °С	539,4
Пальмитиновая кислота	56,5
Стеариновая кислота	52,7
Жирные летучие кислоты	150,0
Глицерин 100%-ный	140,0

Скрытую теплоту парообразования можно подсчитать для жидкостей, неразлагающихся при испарении под нормальным давлением, по формуле Трутона:

$$q_{\text{исп}} = K \frac{T}{M} \text{ ккал/кг,}$$

где: K — постоянная величина (для большинства соединений $K=20-22$);

T — температура кипения в абсолютных градусах;

M — молекулярный вес жидкости.

ГЛАВА X

ЗАМЕНИТЕЛИ ЖИРОВ

Производство мыла и других моющих средств в нашей стране растет с каждым годом. До сих пор для этой цели затрачивались природные жиры, являющиеся важным пищевым продуктом. Естественно, появилось стремление заменить пищевые жиры в рецептуре моющих средств синтетическими материалами и непищевыми природными заменителями.

Есть еще и другая очень важная причина, побудившая искать заменители жиров. В течение многих веков мыло на жировой основе было единственным средством для мытья и стирки. При использовании такого мыла выявилось, что ему присущи некоторые недостатки. К ним относятся: 1) неустойчивость в отношении некоторых веществ, обуславливающих жесткость воды. При стирке мылом в жесткой воде образуются нерастворимые соли кальция и магния, которые, не об-

ладая моющей способностью, вызывают значительные потери мыла и дают более быстрый износ ткани; 2) происходит гидролиз мыла в водных растворах с образованием щелочи, вредно действующей на стираемую ткань; 3) мыло неустойчиво в отношении кислот, в то время как, например, в текстильной промышленности приходится пользоваться им в кислых ваннах; 4) мылом трудно пользоваться в морской воде, так как в ней оно плохо пенится и плохо моет.

Все эти недостатки побудили к изысканию заменителей жиров для мыла и новых моющих средств, лишенных отрицательных свойств, присущих мылу на жировой основе. Новый продукт жировой промышленности — высокомолекулярные жирные спирты, получаемые синтетически или при комплексной переработке кашалотового жира, — оказался отличным сырьем для изготовления моющих средств, применяемых при стирке шелковых и шерстяных тканей.

Синтетические жирные кислоты, получаемые окислением парафина, применяются как полноценное сырье в мыловарении, отдельные фракции этих кислот используются в мыловарении как заменитель кокосового масла при варке туалетной основы.

С давних пор мыловаренная промышленность для частичной замены жиров пользуется канифолью, мылонафтом, асидолмылонафтом, талловым маслом и другими непищевыми заменителями.

Удешевляя себестоимость продукта, заменители оказывают одновременно благоприятное влияние на технологию изготовления мыла и на его качество как моющего средства. Известно, что с введением в рецептуру нафтеновых кислот (асидолмылонафт и мылонафт) облегчается процесс варки мыла. Это объясняется тем, что при наличии в жировой смеси нафтеновых кислот понижается вязкость мыльного клея. Карбонатное омыление протекает значительно легче, так как более низкая вязкость мыльной массы способствует лучшему удалению из нее углекислоты.

Отстой после отсолки клея электролитом заметно ускоряется.

Канифоль, нафтеновые кислоты и синтетические жирные кислоты, введенные в жировую рецептуру в определенном соотношении, улучшают пенообразовательную способность мыла, увеличивают растворимость в воде и оказывают хорошее действие на другие потребительские свойства мыла.

Перед жировой промышленностью поставлена задача — максимально экономить пищевые жиры и масла за счет использования в производстве моющих средств различных синтетических жирозаменителей.

Семилетним планом развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 гг. предусмотрен значительный рост химической про-

мышленности, производства синтетических жирозаменителей и поверхностноактивных веществ. Этот план наша промышленность успешно осуществляет.

На основе работ советских ученых и практики отечественной и зарубежной техники наша промышленность за последние годы освоила многие способы получения заменителей жиров и синтетических моющих средств.

Построены новые заводы, по производству этих продуктов на базе переработки нефти, бурых углей и попутных газов. Таким образом, в жировой промышленности освобождается значительная часть природных жиров.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Синтез жирных кислот в промышленном масштабе в Советском Союзе был впервые проведен в 1935 году на Казанском жировом комбинате имени Вахитова. Сырьем для получения кислот служил дистилят нефти — соляровое масло. После очистки дымящейся серной кислотой оно превращалось в светлый продукт — вазелиновое масло.

В специальных аппаратах вазелиновое масло подвергалось окислению кислородом воздуха в присутствии катализатора — нафтената кальция — при температуре 100—115° С.

В процессе окисления наряду с кислотами, пригодными для мыловарения, получались нежелательные оксикарбоновые кислоты и карбонильные соединения. При нейтрализации продуктов окисления едкой щелочью карбонильные соединения давали смолообразные, интенсивно окрашенные соединения, нерастворимые в воде.

При обработке нейтрализованной смеси холодным бензином происходило неполное отделение оксикислот и смолистых примесей, вследствие чего товарный продукт получался низкого качества. Такие жирные кислоты не могли найти применение для изготовления хозяйственного мыла не только из-за темного цвета и неприятного запаха, но и вследствие того, что кислоты получались жидкой консистенции, с недостаточно высоким молекулярным весом.

Изготовление синтетических карбоновых кислот на базе солярового масла сейчас не производится.

В настоящее время основным сырьем для производства синтетических жирных кислот являются натуральные и синтетические смеси парафиновых углеводородов. Для получения синтетических жирных кислот хорошего качества необходимо, чтобы технические парафины, из которых синтезируются кислоты, состояли из углеводородов с открытой цепью углеводородных атомов, без примесей нафтеновых и ароматических

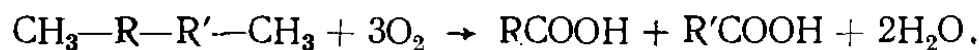
углеводородов. Для получения максимального выхода жирных кислот, пригодных на мыловарение, исходный парафин должен содержать в молекуле от 20 до 35 углеродных атомов.

Таким условиям отвечает очищенный белый парафин с температурой плавления 51—52° С, имеющий температуру кипения 320—450° С при нормальном давлении и содержащий не более 2% минеральных масел.

Хорошим сырьем является парафин из нефти Грозненского и Драгобычского месторождений. В настоящее время успешно осваиваются парафины из нефти восточных месторождений, содержащие высокий процент сернистых соединений.

Возможность использования парафинов из восточных нефтей для производства синтетических жирных кислот полностью разрешает проблему обеспечения сырьем в текущем семилетии действующих и строящихся предприятий жирозаменителей.

Принцип получения синтетических жирных кислот из парафина окислением может быть выражен общей реакцией присоединения кислорода воздуха к молекуле парафина с образованием двух молекул жирных кислот и воды



Практически воды образуется значительно больше — до 3,5 моля на 1 моль окислившегося углеводорода. В действительности реакция протекает значительно сложнее. Она проходит через несколько промежуточных стадий и сопровождается пополнением ряда промежуточных продуктов.

При окислении парафина кислородом воздуха молекула его разрывается в разных местах цепи в результате чего получается смесь различных жирных кислот с числом углеродных атомов от 1 до 30 и выше.

Технология получения синтетических жирных кислот методом окисления парафина кислородом воздуха складывается из нескольких стадий.

Сырой парафин, нагретый до 70° С, пропускают через сепараторы для отделения воды и механических примесей. Лучшим сырьем для изготовления синтетических жирных кислот для мыловарения, как было сказано выше, считается фракция парафина с температурой кипения 320—450° С.

Для выделения такой фракции товарный парафин после сепараторов поступает на фракционную дистилляцию вследствие того, что он содержит и более легкие и более тяжелые фракции. Легкие фракции при окислении снижают выход жирных кислот состава C₁₀—C₂₀, годных для мыловарения, а тяжелые фракции выше 450° С увеличивают содержание кислот с числом углеродных атомов более 20, из которых нельзя получить мыла с хорошим моющим действием.

В процессе дистилляции товарный парафин по возможности освобождается также от ароматических и непредельных углеводородов, фенолов и серы.

Окисление парафина ведут кислородом воздуха в присутствии катализаторов.

В качестве катализатора раньше применяли перманганат калия, а в настоящее время используют активированный чистурский пиролюзит с содержанием двуокиси марганца не меньше 90%. Применяется также частично использованный в витаминной промышленности катализатор окисления — перманганат калия.

Катализатор добавляют в количестве 0,15—0,25% от веса парафина. Установлено, что окисление парафинов идет лучше и качество кислот повышается от прибавления к катализатору щелочных солей — поташа или кальцинированной соды.

В производственных условиях процесс окисления ведется двумя методами: а) периодическим — в одном окислителе — и б) непрерывным — в батарее из четырех окислителей.

При периодическом методе очищенный парафин в специальном смесителе смешивается с возвратным парафином в соотношении 1:2 и катализатором. Приготовленную смесь перекачивают при температуре 120°С в вертикальную алюминиевую колонну. Здесь через парафин при температуре 120—105°С пропускают воздух в количестве 56—60 м³/ч на тонну окисляемого парафина. Окисление ведется при атмосферном давлении в течение 16—20 ч. За это время парафин окислится примерно на одну треть, и окисление прерывают.

Окисленный парафин содержит около 33% карбоновых кислот, что соответствует кислотному числу 70. Число омыления этой смеси 120—130. Кроме карбоновых кислот, окисленный парафин содержит неокисленные углеводороды, первичные и вторичные спирты, эфиры, оксикислоты, дикарбоновые кислоты, лактоны и другие кислородсодержащие органические соединения.

При непрерывном окислении в батареях из четырех окислителей смесь парафина и катализатора подается из смесителя последовательно через все колонны, разных температурных режимов от 116 до 104°С. Окисление в каждой колонне ведется до определенной глубины, с поддержанием постоянного кислотного числа от 20 до 72.

После окисления образовавшиеся продукты вместе с непрореагировавшим парафином выгружают в отстойник, где отделяется катализатор в виде шлама и часть непрореагировавшего парафина.

Оставшуюся массу промывают горячей водой для удаления растворимых низкомолекулярных кислот.

До промывки в окисленном парафине содержатся следующие жирные кислоты в %:

муравьиная	1,0
уксусная	0,7
пропионовая	0,3—0,4
масляная	0,4
кислоты C ₅ —C ₆	0,7—0,8
» C ₇ —C ₉	2,7—2,8
» C ₁₀ —C ₂₀	18,0—20,0
» выше C ₂₀	5,0

После промывки жирные кислоты переводят в мыло путем нейтрализации их вначале 25%-ным водным раствором кальцинированной соды, а затем 40%-ным раствором едкого натра. При нейтрализации парафин и ряд побочных продуктов окисления не взаимодействуют со щелочью и отделяются от мыла в две стадии. Сначала путем механического отстаивания, основанного на разнице удельных весов (неомыляемые имеют удельный вес 0,77—0,78, а водный раствор мыла—больше 1). Отстаивание в автоклавах при повышенной температуре и давлении 20—25 *ати* значительно ускорят процесс отделения парафина от мыла. Парафин всплывает вверх и постепенно отводится, а мыло с содержанием еще некоторого количества парафина выводится из нижней части автоклава. Таким путем можно отделить $\frac{2}{3}$ всех неомыляемых веществ, содержащихся в омыленном окисленном парафине.

Вторая стадия отделения неомыляемых от мыла протекает в термической печи при температуре 320—360° С. Термическая печь представляет собой стальную трубчатку, вмурованную в кирпичную кладку и обогреваемую топочными газами. Мыло поступает в печь под давлением 20 *ати*, нагревается там до 320—360° С. По выходе из трубчатки мыло выбрасывается в герметический аппарат-отделитель, где парафин (неомыляемые) отгоняется с паром, а расплавленное мыло падает на дно аппарата. В этом процессе происходит не только отделение неомыляемых, но и облагораживание жирных кислот вследствие того, что нежелательные примеси в них претерпевают изменения.

При высокой температуре некоторые дурнопахнущие продукты разрушаются, а основная масса неомыляемых отгоняется от мыла.

Весь парафин, отделенный от окисленного продукта (спиртов и мыла), собирают вместе и возвращают в производство после смешения со свежим парафином.

Мыло, освобожденное от неокисленного парафина и спиртов, обрабатывают серной кислотой и получают смесь сырых жирных кислот и раствор сульфата.

После промывки водой жирные кислоты поступают в многокорпусной дистиляционный аппарат, где они разгоняются по фракциям.

Окислением парафина получают высококачественные светлые и лишенные запаха жирные кислоты.

В соответствии с техническими условиями, утвержденными Совнархозом Башкирской АССР (а) и Куйбышевским совнархозом (б) синтетические жирные кислоты из парафинов для мыловаренной промышленности выпускаются в виде смесей трех типов: C₁₀—C₁₆; C₁₇—C₂₀; C₁₀—C₂₀ (табл. 32).

Таблица 32

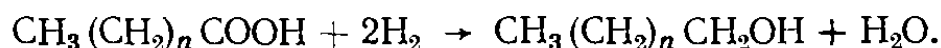
Синтетические жирные кислоты

Показатели	C ₁₀ —C ₁₆		C ₁₇ —C ₂₀		C ₁₀ —C ₂₀	
	а	б	а	б	а	б
Кислотное число	240—280	240—265	180—210	180—210	220—240	220—250
Эфирное число не более	6	6	10	10	8	9
Неомыляемых в % не более	3,5	4,0	7	7	6	6

ВЫСШИЕ ЖИРНЫЕ СПИРТЫ

Высшие жирные спирты служат исходным сырьем для получения алкилсульфатов — моющих и смачивающих веществ, потребление которых непрерывно растет. В природных продуктах высшие жирные спирты в виде сложных эфиров содержатся в значительном количестве в кашалотовом жире, «шерстяном жире» и в различных восках.

Синтетические жирные спирты могут быть получены из жиров и жирных кислот натуральных и синтетических. Образование спиртов из кислот происходит вследствие восстановления карбоксильной группы. Эта реакция может быть представлена следующим образом:



Восстановление карбоксильной группы может быть осуществлено двумя способами:

а) восстановлением глицеридов металлическим натрием в растворе безводного спирта, при этом получают главным образом ненасыщенные спирты;

б) восстановлением карбоксильной группы водородом под давлением 200—300 *ати* при температуре 300°С в присутствии катализатора. Метод этот применяется главным образом для получения насыщенных спиртов.

Синтетические жирные спирты получают также прямым окислением парафина по методу А. Н. Башкирова и из вторых неомыляемых при производстве синтетических жирных кислот.

Получение жирных спиртов из кашалотового жира

Спермацетовый жир содержит, как указывалось выше, до 75% восков, а кашалотовый туловищный (ворвань) — до 60%.

В состав восковой части кашалотового жира входят насыщенные и ненасыщенные спирты.

При комплексной переработке указанных жиров, получение жирных спиртов ведут следующим образом. Фильтрованный и нагретый до 80°С кашалотовый жир загружают в автоклав с мешалкой. Одновременно туда же подают раствор каустической соды 40—45%-ной концентрации. Омыление кашалотового жира происходит при температуре 180—200°С и давлении 12—15 *ати*. Процесс омыления ведут периодически или непрерывно. В последнем случае используют два автоклава, связанных общей коммуникацией для передачи омыляемой массы из одного автоклава в другой. Поступление жира и каустической соды в первый автоклав происходит непрерывно с точной дозировкой.

Омыление идет по следующей схеме:



Нагревание реакционной массы в автоклавах осуществляется парами теплоносителя (например, дефинилоксида) через глухие змеевики.

Омыленный жир непрерывно выдавливается под давлением 12—15 *ати* из автоклава в дистилляционный куб. Если процесс периодический, то выдавливание омыленной массы производят после окончания омыления всего содержимого автоклава.

В дистилляционном кубе при температуре 240—290°С и вакууме 200—700 *мм рт. ст.* происходит отгонка жирных спиртов с перегретым паром. Жирные спирты конденсируются в поверхностных конденсаторах, охлаждаемых водой, и стекают в вакуумные сборники, из которых периодически спускаются в приемные коробки. В коробках жирные спирты для отделения воды отсаливают поваренной солью при 60—70°С, а затем отстаивают. После отгонки жирных спиртов вакуум в дистилляционном кубе снижают и расплавленное безводное мыло (кубовый остаток) при температуре 280—300°С спускают в емкость для растворения. Здесь безводное мыло растворяют в воде (при перемешивании механической мешалкой) с доведением концентрации мыла в растворе до 30%.

Полученный раствор используют при варке хозяйственного мыла или подвергают разложению серной кислотой для выделения жирных кислот.

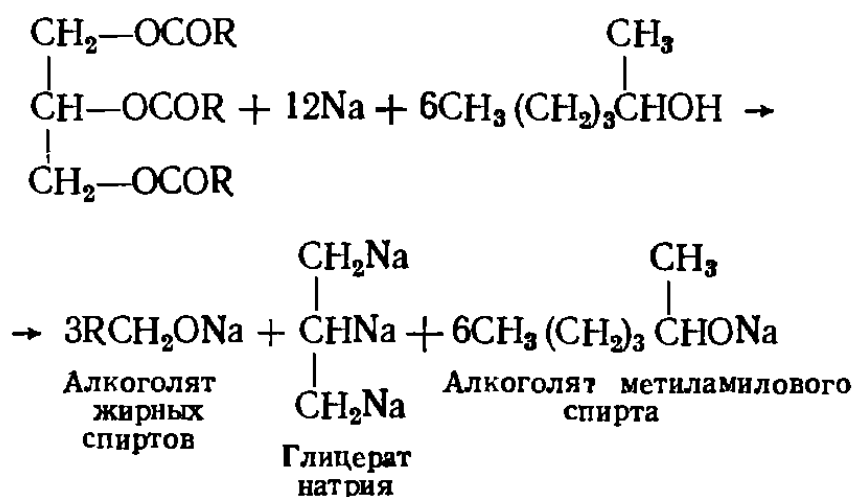
Получение жирных спиртов восстановлением с помощью металлического натрия

Восстановление глицеридов жирных кислот металлическим натрием было открыто в 1903 г. Буво-Бланом.

Осуществление этого метода требует большого избытка металлического натрия и растворителя и сопряжено с другими трудностями.

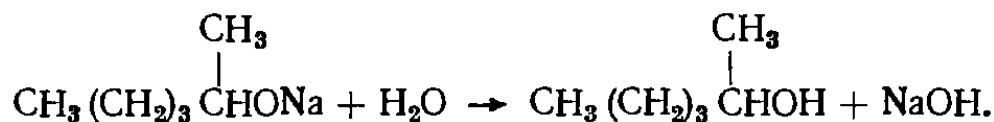
Указанным методом можно получить непредельные жирные спирты, являющиеся хорошей основой для синтетических моющих средств высокого качества.

Реакции получения спиртов восстановлением с помощью металлического натрия можно изобразить следующим образом:



Процесс ведут с применением вторичного метиламилового спирта, который имеет ряд преимуществ перед первичными и третичными спиртами.

Образующиеся при реакции алкоголяты спиртов при гидролизе дают соответствующие спирты и раствор едкого натрия:



Для получения спиртов берут рафинированный жир с кислотным числом не более единицы. Жир подают в закрытый резервуар, где его высушивают под вакуумом при 120° С. В реактор загружают толуол и равное ему количество расплавленного металлического натрия. Затем в реактор постепенно спускают жир, растворенный в смеси равных частей толуола и метиламилового спирта. Восстановление ведут при температуре 110° С в течение 2—3 ч.

Гидролиз алкоголятов проводят в герметических железных аппаратах при хорошем перемешивании в течение 2 ч.

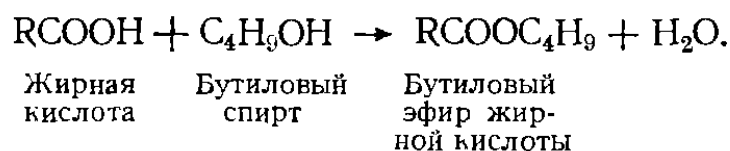
После отстаивания образуются два слоя: нижний — щелочной раствор глицерина и верхний — раствор жирных спиртов в смеси толуола и метиламилового спирта. После отгонки растворителей жирные спирты дистиллируют под глубоким вакуумом.

Получение жирных спиртов гидрированием под высоким давлением

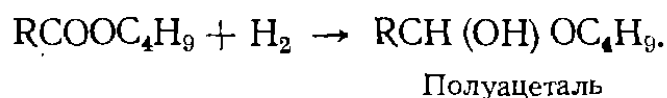
Для получения спиртов по этому методу восстановлению подвергают натуральные жиры, их жирные кислоты, синтетические жирные кислоты и их эфиры.

Однако чаще всего используют натуральные жиры и сложные эфиры синтетических жирных кислот и бутилового или метилового спиртов.

Реакцию образования бутиловых эфиров жирных кислот можно изобразить следующим образом:

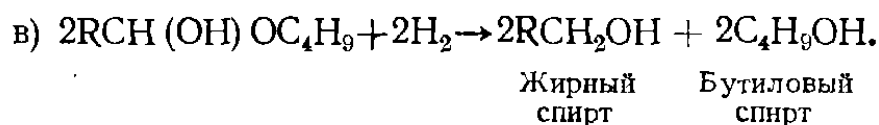
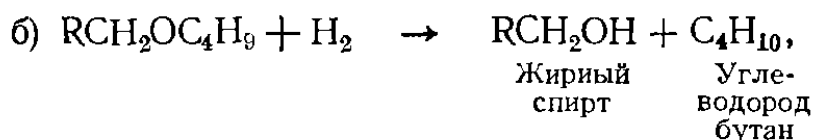
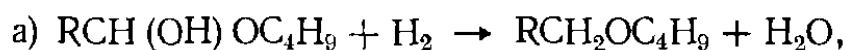


Полученный эфир при гидрировании сначала присоединяет одну молекулу водорода с образованием полуацетала:



При взаимодействии полуацетала с водородом может образоваться несколько продуктов, из числа которых основными являются бутиловый спирт и первичный высокомолекулярный спирт с числом углеродных атомов жирной кислоты, взятой для гидрирования бутилового эфира.

Проходящие при этом реакции изображают следующими схемами:



Получение жирных спиртов гидрированием ведут при температуре 300—350°С и давлении 200—300 *ати* в присутствии катализатора. В качестве катализатора применяют медь в порошкообразном виде. В качестве стационарного катализатора

применяют смесь из окислов хрома, меди и цинка или смесь из углекислых солей цинка и меди.

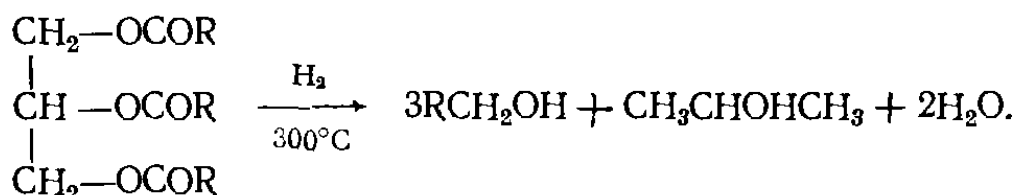
При работе по этому методу получают только насыщенные спирты, так как при восстановлении происходит насыщение водородом двойных связей жирных кислот.

Насыщенные высокомолекулярные жирные спирты широко применяются в производстве косметики и в некоторых других отраслях промышленности, но они малопригодны для изготовления моющих средств.

Во Франции работает завод, где жирные спирты получают при гидрогенизации природных жиров и жирных кислот без предварительного приготовления бутиловых эфиров жирных кислот. На заводе в качестве исходного сырья для получения спиртов применяют кокосовое масло и животные жиры.

Восстановление ведут с хромо-медным мелкодисперсным катализатором ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$) под давлением 300 *ати* и температуре 300°C .

Реакция восстановления жирных кислот идет по следующей схеме:



По этому способу получают 80—85% первичных спиртов с числом углеродных атомов, равным числу углеродных атомов жирных кислот исходного жира, 10—12% изопропилового спирта и до 3—4% углеводородов. Последние снижают качество высокомолекулярных спиртов.

Интересен метод получения высших первичных непредельных жирных спиртов из кашалотового жира, разработанный в содружестве тремя институтами (Научно-исследовательским институтом нефте-химической промышленности, Всесоюзным научно-исследовательским институтом жиров и Всесоюзным научно-исследовательским институтом синтетических и натуральных душистых веществ).

Этот метод заключается в том, что содержащиеся в кашалотовом жире ненасыщенные жирные кислоты восстанавливают селективным гидрированием в ненасыщенные спирты. Из кашалотового жира при этом получается спиртов не 30—35%, как в случае омыления щелочью под давлением 12—15 *ати*, а уже до 80%.

Гидрирование жира ведут при температуре 320°C и давлении 300 *ати* на специальном катализаторе. Реакция идет по схеме:



Полученный продукт представляет собой смесь высших первичных непредельных спиртов, главным образом с числом углеродных атомов 16 и 18. Он содержит небольшое количество углеводородов и сложных эфиров.

С целью получения чистых спиртов продукт подвергают дистилляции под вакуумом (остаточное давление 10 мм рт. ст.) при температуре до 200° С.

Получение жирных спиртов методом окисления парафиновых углеводородов

Сырьем для получения жирных спиртов служат углеводороды парафинового ряда с числом углеродных атомов в молекуле от C₁₀ до C₂₀, имеющие температуру кипения в пределах 230—320° С при атмосферном давлении.

Окисление смеси исходных и возвратных парафиновых углеводородов производят в присутствии 3—6% борной кислоты при температуре 164—168° С в течение 4 ч. Процесс заканчивается при достижении глубины окисления 25—35% от загрузки парафина.

После окисления неокисленные углеводороды отгоняют от борных эфиров жирных спиртов, поскольку последние имеют температуру кипения на 60° С выше температуры кипения соответствующих углеводородов.

Борные эфиры гидролизуют водой или маточным раствором борной кислоты. Жирные спирты, выделившиеся в результате гидролиза, промывают конденсатом от борной кислоты.

Промытые жирные спирты содержат некоторое количество жирных кислот и их эфиров. Эфиры омыляют 40%-ным раствором едкого натра при нагревании до 110° С. После отделения мыльного раствора на суперцентрифугах спирты дистиллируют с отбором двух фракций: фракции спиртов с числом углеродных атомов C₁₁—C₁₅ и фракции с числом углеродных атомов C₁₅—C₁₈.

Дистилляцию спиртов проводят под вакуумом и с перегретым паром.

Необходимо иметь в виду, что по этому способу получают только около 25% первичных спиртов и около 75% вторичных, которые в производстве синтетических моющих средств считаются менее ценным сырьем, чем первичные.

Получение жирных спиртов из вторых неомыляемых при производстве синтетических жирных кислот

При получении синтетических жирных кислот окислением парафина кислородом воздуха образуется много побочных продуктов, в том числе и синтетические жирные спирты с числом углеродных атомов от C₆ до C₂₂.

Синтетические спирты концентрируются главным образом в возвратном парафине, особенно их много содержится во вторых неомыляемых (до 20%). Выделяемые из них жирные спирты состоят в основном из первичных спиртов. Поэтому они являются хорошим сырьем для получения синтетических моющих средств.

Для получения жирных спиртов из вторых неомыляемых существует несколько способов. Наибольшее распространение получил следующий.

Вторые неомыляемые разгоняют в дистилляционном кубе на две фракции: одну фракцию отбирают при температуре 220°С и остаточном давлении 5—10 мм рт. ст., другую — при температуре 280—300°С при том же остаточном давлении. Обе фракции раздельно этерифицируют борной кислотой. Этерификацию проводят под вакуумом (остаточное давление 200—300 мм рт. ст.) при температуре 110—120°С.

Смесь эфиров борной кислоты и углеводов подвергают разгонке в дистилляционном аппарате периодического действия. Разгонку углеводов производят при остаточном давлении 6—12 мм рт. ст. и соответствующей температуре. При отгонке первой фракции неомыляемых поддерживают температуру в пределах 250°С, а при отгонке второй фракции — в пределах 300°С.

После отгонки неомыляемых первой и второй фракций борнокислые эфиры гидролизуют водой, как и при получении спиртов, методом прямого окисления жидких парафинов.

Сырые жирные спирты подвергают фракционной разгонке. Выход жирных спиртов достигает 8% от веса парафина, израсходованного на производство синтетических жирных кислот.

Выделение жирных спиртов из вторых неомыляемых можно производить также методом экстракции водным раствором этилового спирта (80—85%-ным) при температуре 50—55°С. После извлечения жирных спиртов углеводороды вторых неомыляемых возвращаются в производство на окисление с целью получения жирных кислот.

НАФТЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

В состав сырой нефти входит небольшое количество (обычно не более 1—3%) органических нафтенных кислот, которые при переработке нефти переходят в соответствующие дистилляты.

Для очистки от этих кислот продуктов фракционной дистилляции нефти (керосина, газойля и солярового масла) их обрабатывают раствором едкого натра. В результате получа-

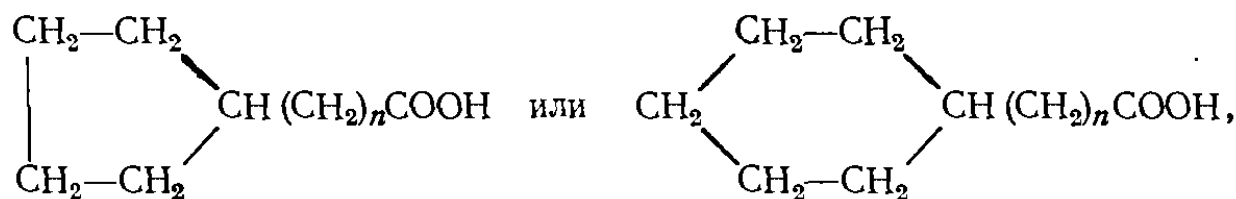
ются мыла нафтенных кислот, известные под названием мылонафта. Нафтенные мыла не растворимы в нефтепродуктах, но хорошо растворимы в воде, с помощью которой и отделяются от углеводородов. Выделенные мыльные растворы подвергают высаливанию; при этом углеводородные примеси частично отделяются. Излишки воды из мыльного раствора иногда удаляют выпариванием. В состав товарного мылонафта входят более 43% нафтенных кислот и от 9 до 15% углеводородов (в зависимости от сорта).

Нефтяная промышленность выпускает также продукт под названием кислый мылонафт или так называемый асидол-мылонафт, который представляет собой смесь свободных нафтенных кислот, их натриевых солей и неомыляемых веществ. Получается он после неполного разложения мылонафта серной кислотой. Содержание нафтенных кислот в этом продукте по ГОСТу должно быть не менее 67—70% в зависимости от сорта, а углеводородов (неомыляемых) от 9 до 15%. В прошлом выпускалась смесь нафтенных кислот и неомыляемых без наличия мыла. Этот продукт назывался асидолом.

Нафтенные кислоты в виде мылонафта и асидол-мылонафта широко применяются в мыловарении в качестве заменителя жира. Чистые нафтенные кислоты, отделенные от углеводородов (минеральных масел) фракционной дистилляцией, входят в состав технического беспрессового олеина I сорта.

Нафтенные кислоты представляют собой смесь одноосновных кислот и имеют общую формулу $C_nH_{2n-2}O_2$.

Кислоты эти имеют циклическое строение. Они не присоединяют галоидов. Предполагается присутствие в них пяти и шестичленного кольца:



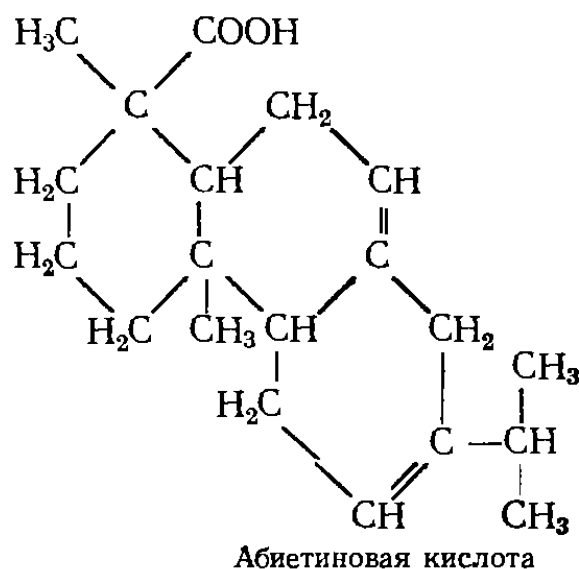
т. е. они являются преимущественно пентаметилен- или гексаметиленкарбонными кислотами. Нафтенные кислоты растворяются во всех органических растворителях. Нафтенаты кальция применяются в качестве сиккатива в олифоварении.

КАНИФОЛЬ

Канифоль представляет собой в основном смесь смоляных кислот состава $C_{20}H_{30}O_2$. Получается она главным образом из живицы — смолообразного вещества, вытекающего из надрезов на стволах сосны, ели и лиственницы. Живица является раствором смолянистых кислот в скипидаре. После отгонки из живицы скипидара с водяным паром в кубе остается хрупкая

стекловидная масса — канифоль. Это наиболее распространенный способ получения так называемой живичной канифоли. Кроме того, канифоль получают также из осмола соевых пней. Последние выкарчевывают и измельчают в щепу. Скипидар из щепы отгоняют паром, а канифоль извлекают бензином. Такая канифоль называется экстракционной. Экстракционная канифоль по качеству несколько хуже живичной канифоли. Она более темная и имеет низкую температуру размягчения. Канифоль из пневого осмола можно извлечь также растворами щелочи. При этом получается канифольное мыло мазеобразной консистенции, имеющее специфический запах и светло-коричневый цвет. Канифольное мыло менее пригодно для мыловарения, чем канифоль, так как придает готовому мылу более темный цвет.

В состав нашей канифоли входит главным образом абиетиновая кислота, а в состав французской — пимаровая. Обе кислоты имеют формулу $C_{20}H_{30}O_2$, но отличаются деталями строения. Абиетиновой кислоте приписывают следующее строение:



В зависимости от исходного сырья и условий получения канифоли показатели ее колеблются в широких пределах.

Государственный стандарт на канифоль нормирует ее показатели в следующих пределах:

кислотное число	не менее 150
температура размягчения в °С	не менее 54
неомыляемые вещества в %	не более 10,5
содержание золы в %	не более 0,07

Канифоль применяется в мыловаренной промышленности в качестве заменителя жиров. В чистом виде канифольное мыло обладает невысоким моющим действием. Тем не менее в жировом наборе при варке хозяйственных и туалетных мыл канифоль является желательным и целесообразным компонентом, так как улучшает растворимость и пластичность мыла.

Марганцовые и свинцовые соли канифоли находят применение в качестве сиккативов в олифоваренном и лакокрасочном производствах.

ТАЛЛОВЕЕ МАСЛО

В производстве целлюлозы по сульфатному способу в качестве отхода получается натровое мыло смоляных и жирных кислот. Этот продукт называется сульфатным мылом.

При разложении сульфатного мыла серной кислотой выделяется смесь органических кислот, которая носит название сырого таллового масла. Смесь эта представляет собой вязкую жидкость темного цвета, состоящую из смоляных и жирных кислот примерно в равных количествах. Она содержит также около 10% неомыляемых веществ. Жирные кислоты здесь представлены линолевой, олеиновой и пальмитиновой кислотами. Неомыляемые вещества состоят из высокомолекулярных алкоholes и фитостеарина.

Сырое талловое масло вводят в жировую рецептуру хозяйственных мыл. Оно обладает неприятным запахом, который передается мылу, если его предварительно не облагораживают. При дистилляции таллового масла качество его значительно улучшается. Из дистиллированного продукта большая часть смоляных кислот выпадает в осадок и легко может быть отделена. Кроме того, содержание неомыляемых веществ в талловом масле при дистилляции снижается.

Дистиллированное талловое масло имеет кислотное число 160—180, а йодное число 125—135.

ГЛАВА XI

ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫЕ И МОЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

Поверхностноактивными называются вещества, адсорбирующиеся на поверхностях раздела фаз (и в частности на поверхностях твердых тел) и способные снижать поверхностное натяжение той поверхности раздела, у которой происходит адсорбция. Адсорбция этих веществ является результатом действия молекулярных сил, не уравновешенных на поверхностях.

Поверхностноактивные вещества даже при небольших добавках резко изменяют смачивающее, пенообразующее, эмульгирующее и другие свойства дисперсных систем.

Жидкости с высоким поверхностным натяжением (например, ртуть) не смачивают твердую поверхность, вещества же с низким поверхностным натяжением легко растекаются и смачивают твердую поверхность.

Для снижения поверхностного натяжения жидкостей с целью увеличения их смачивающей способности добавляют поверхностноактивные вещества. Например, при добавлении в воду мыла поверхностное натяжение ее снижается более чем в 1,5—2 раза.

По современным представлениям свойства поверхностноактивных веществ зависят от строения их молекул и от взаимодействия с растворителем, от их ориентации в данном растворителе и некоторых других факторов.

Молекулы поверхностноактивных веществ содержат гидрофобную (водонерастворимую) группу и гидрофильную (водорастворимую) группу. У большинства поверхностноактивных веществ гидрофобную группу представляет углеводородный радикал, состоящий из 7—17 углеродных атомов, и гидрофильную группу — соединения типа —COONa, —SO₄Na, —NH₂ и пр.

Такая дифильная молекулярная структура характерна как для диссоциирующих в водных растворах поверхностноактивных веществ, так и для неионогенных. В каждой их молекуле связаны воедино гидрофильная полярная группа с большим молекулярным сродством к воде и длинная неполярная гидрофобная углеводородная цепь.

Дифильная структура определяет все свойства поверхностноактивных веществ и прежде всего способность адсорбироваться из растворов на различных поверхностях раздела жидких и твердых фаз дисперсных систем. Установлено, что чем гидрофильнее группа в молекуле вещества, тем длиннее должен быть углеводородный радикал молекулы.

У неионогенных веществ для сохранения баланса необходимо иметь несколько неиононизированных полярных групп на каждый углеводородный радикал, тогда как у ионогенных — достаточно одной ионизированной полярной группы.

Моющее действие поверхностноактивных веществ, в том числе и мыла, очень сложный и малоизученный процесс. Явления, происходящие при отмывании загрязнений с помощью поверхностноактивных веществ, представляются в следующем виде.

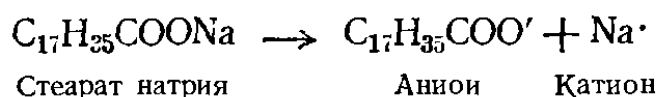
При растворении моющих веществ в воде происходит понижение ее поверхностного натяжения и соответственно увеличивается смачивающая способность раствора. Молекулы моющего вещества адсорбируются на поверхности загрязнений, ориентируясь гидрофобными углеводородными группами к их поверхности и гидрофильными группами по направлению к воде.

Такое положение приводит к отрыву загрязнений от очищаемой поверхности и выведению их в моющий раствор.

Некоторые ученые придают большое значение в моющем эффекте поверхностноактивных веществ солюбилизующему действию их водных растворов. Солюбилизацией называется способность поверхностноактивных веществ растворять органические соединения, нерастворимые в воде (например, углеводороды), с образованием коллоидных растворов.

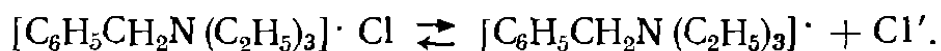
Поверхностноактивные вещества классифицируются в зависимости от характера ионизации в водных растворах на анионоактивные, катионоактивные и неионогенные.

Анионоактивные вещества в воде диссоциируют на анион с длинной цепью углеродных атомов и катион металла (например, натрий, калий и др.). К таким веществам относятся соли жирных кислот (мыла), которые в водных растворах диссоциируют на гидрофобный анион — кислотный остаток — и катион — металл:



К этой группе моющих веществ относятся также алкилсульфаты (натриевые соли сульфозэфиров), алкиларилсульфонаты и алкилсульфонаты.

Катионоактивные вещества при диссоциации в водных растворах образуют катион, содержащий длинную углеводородную цепь и анион. Например, триэтилбензиламмонийхлорид диссоциирует на гидрофобный катион $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^{\cdot}$ и анион — хлор



Неионогенные поверхностноактивные вещества в водном растворе не диссоциируют. Растворимость их определяется неионогенными группами — эфирными или гидроксильными. У наиболее распространенных неионогенных веществ растворимость определяется наличием полиэтиленгликолевого остатка.

В общем виде строение неионогенного поверхностноактивного вещества может быть изображено следующей формулой



АНИОНОАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Мыла карбоновых кислот

Наиболее распространенными поверхностноактивными веществами являются мыла карбоновых кислот.

Мылами называют натриевые, калиевые и аммониевые соли высокомолекулярных жирных кислот, а также соли этих кислот поливалентных металлов.

Практическое значение как моющие средства имеют только натриевые и калиевые соли жирных кислот. Общая формула их RCOONa или RCOOK .

В молекуле мыла содержатся водорастворимая гидрофильная группа — COONa и водоотталкивающий остаток, так называемая гидрофобная группа — углеводородный радикал R .

Моющим свойством обладают щелочные соли жирных кислот, содержащие в цепи не менее 8 и не более 20 углеродов.

Наиболее важными жирными кислотами, образующими основу товарных мыл, являются предельные кислоты нормального строения с числом углеродных атомов от C_{12} до C_{18} , а также непредельные кислоты с одной двойной связью — олеиновая и ее изомеры.

Натриевые мыла этих кислот — вещества твердые, а калиевые — жидкие или мазеобразные. Твердые мыла имеют кристаллическое строение. Кристаллы мыла по форме нитевидны, длиной в несколько сантиметров и диаметром ультрамикроскопических размеров. Часто кристаллические волокна сплетаются в пучки. В некоторых случаях соли жирных кислот кристаллизуются в виде сферолитов. Форма кристаллов зависит как от состава мыла, так и от метода охлаждения и обработки.

Соли ненасыщенных кислот кристаллизуются плохо, но их кислые соли кристаллизуются хорошо. Щелочные соли жирных кислот полиморфны, они образуют при застывании до четырех разновидностей. При растворении солей жирных кислот в воде имеет место гидролиз и образование кислых мыл



Состав и свойства мыльных растворов зависят от многих факторов: от величины молекул жирных кислот мыла, температуры раствора, концентрации и от наличия электролитов.

Молекулярный вес жирных кислот, входящих в мыло, обуславливает его растворимость. Чем ниже молекулярный вес кислот, тем больше в растворе будет молекулярнорастворимого мыла, и наоборот. Щелочные соли низкомолекулярных насыщенных кислот образуют в воде молекулярные (истинные) растворы. С повышением температуры в растворе будет больше молекулярнорастворимого мыла. Растворимость мыла зависит также от характера катиона. В присутствии спирта гидролиз мыла уменьшается. При наличии в растворе 40% спирта гидролиз мыла заметно сокращается. При содержании в растворе 80% спирта гидролиза практически не происходит.

При обработке калийного мыла эквивалентным количеством едкого натра половина мыла переходит в натриевое. Также и при обработке натриевого мыла едким кали — половина его переходит в калийное.

При действии же щелочных солей этих металлов такого превращения не наблюдается или наблюдается лишь частичный обмен катионами.

Прибавление поваренной соли к мыльным растворам натрового мыла уменьшает гидролиз мыла до момента начала коагуляции (отсолки). При высаливании гидролиз снова возрастает. Электролиты оказывают большое влияние на вязкость мыльных растворов. С возрастанием содержания электролитов до момента коагуляции вязкость мыльных растворов снижается и доходит до определенного минимума.

Если количество электролитов в мыльном растворе превышает определенный предел, то наступает коагуляция, называемая в мыловаренной технике высаливанием.

Количество электролита, необходимое для полного высаливания мыла, называется предельной концентрацией растворимости мыла или предельной концентрацией щелочи. Последняя различна для каждого мыла индивидуальных жирных кислот.

С понижением молекулярного веса предельная концентрация щелочи возрастает, т. е. чувствительность к электролитам уменьшается. Наличие двойных связей в жирных кислотах действует так же как и уменьшение молекулярного веса.

Предельная концентрация щелочи (NaOH) в %:

для стеарата натрия	2,9
для олеата натрия	4,2
для миристата натрия	7,7

Предельная концентрация щелочи для мыл из различных жиров и масел в % приведена в табл. 33.

Таблица 33

Предельная концентрация щелочи (в %) для мыл

Жир, из которого приготовлено мыло	NaOH		NaCl	
	NaOH	NaCl	NaOH	NaCl
Льняное масло	5,9	6,0	Свиное сало	5,3 6,0
Подсолнечное масло	4,6	5,0	Говяжье сало	4,6 5,0
Соевое масло	5,6	6,0	Кокосовое масло	17,7 20,0
Хлопковое масло	5,3	5,5	Пальмовое масло	— 11,0
Сурепное масло	3,6	3,5		

Высаливающая способность электролитов различна. Наибольшей высаливающей способностью обладает едкий натр. Если принять его способность за единицу, то для получения таких же результатов поваренной соли следует брать больше

в 1,15 раза, а углекислого натрия в 2,11 раза. При высаливании калийных мыл поваренной солью или едким натром и натровых мыл хлористым калием и едким кали происходит частичная замена катиона мыла катионом электролита.

Безводные мыла вещества гигроскопические. Это свойство зависит как от углеводородного радикала, так и от связанного с ним металла. Калийные мыла значительно гигроскопичнее натриевых. Безводные мыла, изготовленные из жирных кислот природных жиров и масел, имеют очень высокую температуру плавления (250—270° С). При наличии даже небольших количеств воды в мыле температура плавления его значительно снижается. Товарные сорта мыла выпускаются с содержанием влаги не менее 20%, и качество их определяется наличием карбоновых кислот заданного состава.

В последнее время на вакуум-сушильных установках получают туалетные мыла с содержанием жирных кислот 80% и влажностью 15—16%.

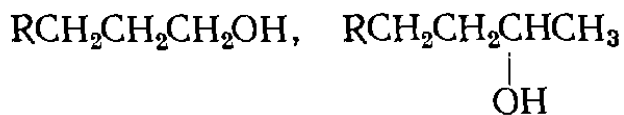
Мыловаренная промышленность выпускает большое разнообразие натровых и калийных солей карбоновых кислот в виде туалетного мыла, твердого и жидкого хозяйственного мыла и стиральных порошков различных составов и наименований.

Алкилсульфаты

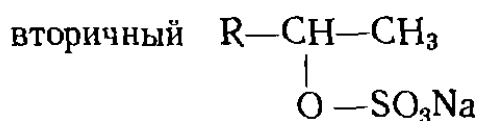
Алкилсульфаты представляют собой натриевую соль сульфоэфиров высокомолекулярных жирных спиртов. В зависимости от строения исходных спиртов алкилсульфаты подразделяются на первичные и вторичные.

Признаком первичных алкилсульфатов, как и многих других соединений, например спиртов, является то, что у них соответствующая полярная группа расположена у первичного углеродного атома, а у вторичных — у любого вторичного углеродного атома. Формулы их соответственно будут:

Спирты



Алкилсульфаты



Вследствие различия в строении они различаются и свойствами водных растворов. Первичные алкилсульфаты более устойчивы к гидролизу и являются лучшими моющими сред-

ствами. Растворимость этих соединений обуславливается наличием гидрофильной группы — OSO_3Na .

Типичными поверхностноактивными веществами считают алкилсульфаты, содержащие от 8 до 18 углеродных атомов в цепи.

В качестве исходного сырья для первичных алкилсульфатов применяют высокомолекулярные жирные спирты, получаемые при комплексной переработке кашалотового жира или синтетически.

Для приготовления поверхностноактивных веществ пригодны также первичные спирты, выделенные из «шерстяного жира».

Из природных жирных спиртов кашалотового жира в Советском Союзе вырабатывают порошок «Новость» для стирки шерстяных и шелковых тканей. Активная часть этого моющего препарата состоит из первичных алкилсульфатов натрия.

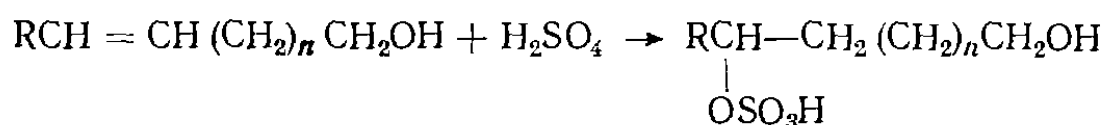
Для превращения жирных спиртов в алкилсульфаты их подвергают действию серной кислоты и последующей нейтрализации. Реакция взаимодействия органических соединений с сульфорирующим реагентом, сопровождающаяся образованием конечного продукта — эфира серной кислоты, — называется сульфозэтерификацией, или сульфатированием.

Та же реакция, но с образованием сульфокислот, называется сульфированием. В качестве сульфорирующих агентов применяют серную кислоту (технический моногидрат) 98—100%-ную, олеум, хлорсульфоновую кислоту, серный ангидрид, хлористый сульфурил, этилсерную кислоту и др.

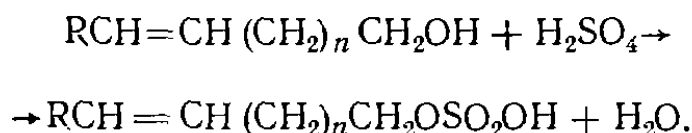
В природных спиртах кашалотового жира содержится более 50% ненасыщенных жирных спиртов. Реакция присоединения серной кислоты к этим спиртам протекает более сложно, чем к спиртам насыщенным.

Реакция эта может протекать двояко:

1) по месту двойной связи



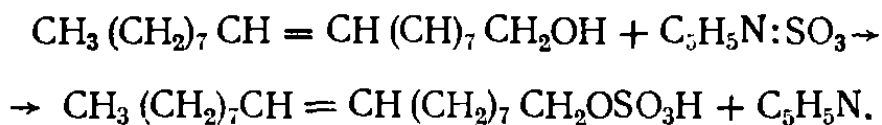
2) этерификацией гидроксильной группы



Для сохранения двойной связи этерификацию проводят в присутствии пиридина хлорсульфоновой кислоты или пиросульфатом. Применяют также хлорсульфоновокислый натрий (NaOSO_2Cl) с пиридином.

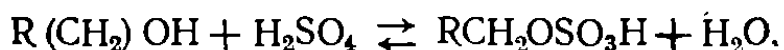
Без пиридина сохранить двойную связь невозможно. Сульфозэтерифицирующий реагент дает с пиридином комплекс-

ное соединение, которое взаимодействует с оксигруппой спиртов, не затрагивая двойной связи,



Вопрос сохранения двойной связи в сульфозэфирах представляет большой практический интерес, так как соединения с незагруженной двойной связью являются более эффективными поверхностно-активными веществами.

В общем виде реакция сульфатирования с целью получения первичных алкилсульфатов для производства моющих средств может быть выражена следующим уравнением:



Наряду с этой основной реакцией в процессе сульфозэтерификации протекает ряд других побочных реакций, весьма нежелательных для получения моющих препаратов хорошего качества.

Реакционная вода, образовавшаяся при сульфатировании, гидролизует полученные сульфозэфиры, особенно при повышении температуры, и основная реакция идет в обратном направлении.

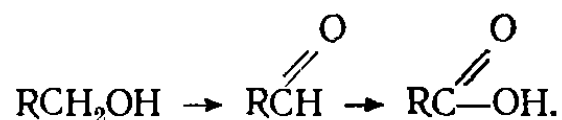
В сульфураторе одновременно идет и дегидратация жирных спиртов с образованием олефинов и выделением воды:



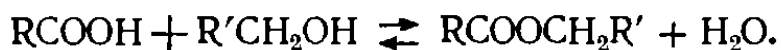
Образуются простые эфиры и вода



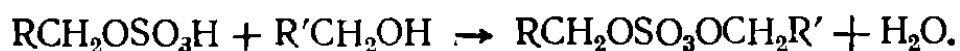
Идут окислительные процессы спиртов с образованием альдегидов, а в дальнейшем и жирных кислот



Образовавшиеся жирные кислоты реагируют со спиртами, преобразуясь в сложные эфиры



Особенно нежелательной является реакция образования диалкилсульфатов, обуславливающих плохую стабильность моющих препаратов при хранении



Кроме указанных реакций, при сульфозэтерификации идут процессы изомеризации, разрыва углеводородных цепей в спиртах и обугливание в случае недостаточного перемешивания.

При применении для сульфатирования хлорсульфоновой кислоты выделяется газообразный HCl, для улавливания которого требуется специальная аппаратура из кислотоупорной стали или эмалированная.

Реакция протекает по следующему уравнению:



Применяя хлорсульфоновую кислоту достигают высокой глубины сульфозэтерификации (более 95%). В готовом продукте после нейтрализации содержится при этом сравнительно небольшое количество сульфата натрия.

Смеси жирных спиртов, содержащие ненасыщенные спирты, при действии хлорсульфоновой кислоты без пиридина в большей степени могут присоединять сульфогруппу по месту двойной связи, чем при сульфатировании серной кислотой.

Этерификацию жирных спиртов на наших предприятиях, вырабатывающих алкилсульфаты как моющее средство, производят 98—100%-ной серной кислотой (техническим моногидратом). Расход кислоты составляет 80—90% от весового количества жирных спиртов. Этерификация ведется при температуре 30—40° С.

Большое влияние на качество алкилсульфатов как моющих средств оказывает процесс сульфозэтерификации.

Существуют два метода сульфатирования жирных спиртов — периодический и непрерывный. Практические данные показывают, что при периодическом методе максимальная глубина сульфозэтерификации достигает не более 80%, тогда как при непрерывном процессе ее можно поднять до 95% и выше. Однако следует оговорить, что такая зависимость чисто случайное явление, так как глубина сульфозэтерификации определяется константой равновесия и условиями процесса, которые создаются в данной конкретной обстановке.

Если создать надлежащие условия, то независимо от способа ведения процесса должен получиться одинаковый эффект. Однако при непрерывном процессе оптимальные условия сульфозэтерификации можно создать значительно легче, чем при периодическом. Так, значительно легче устраняется вредное действие воды, образовавшейся при реакции, достигается большая стабильность температурного режима процесса, благодаря чему в значительно меньшей степени идет образование побочных реакций.

После сульфозэтерификации кислый продукт нейтрализуют. Нейтрализацию сульфатированной массы проводят 40—45%-ным раствором едкого натра.

Нейтрализацию следует вести возможно быстрее, поддерживая температуру не выше 50°С. Процесс нейтрализации экзотермичен и требует искусственного охлаждения с перемешиванием. Едкий натр нейтрализует не только сульфэфиры жирных спиртов, но и избыточную серную кислоту, в результате чего получается сульфат натрия.

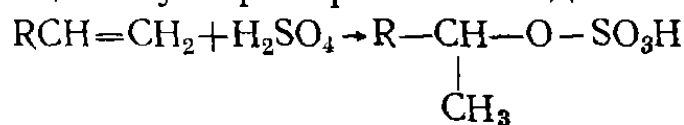
Для изготовления моющих средств в виде порошка нейтрализованная масса корректируется на нейтральность реакции среды и на содержание активных веществ добавлением наполнителя — сульфата натрия. Композицию готовят в специальной мешалке и подают насосом на распылительную сушильную башню. Сушку ведут подогретым воздухом при температуре в зоне распыления 120—130°С. Порошок транспортными устройствами собирают в бункера и затем он поступает на расфасовку.

В последние годы наша промышленность освоила получение вторичных алкилсульфатов непосредственным сульфатированием олефинов (непредельных углеводородов) и синтетических спиртов из парафина. За рубежом вторичные алкилсульфаты известны под названием тилола.

Сырьем для приготовления вторичных алкилсульфатов служат олефины, получаемые при крекинге парафина и других углеводородов.

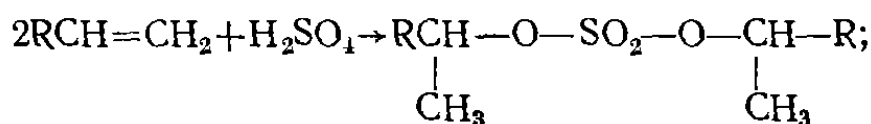
Сырье должно содержать углеводороды C₈—C₁₈ и подвергаться сульфатированию при низкой температуре. Процесс сульфатирования протекает значительно труднее, чем при работе с первичными спиртами. Глубина сульфэтерификации практически не превышает 65—70%. По этой причине вводится дополнительная операция — экстракция неприсульфатированных соединений. Для этого применяют два растворителя — спирт и бензин.

Основная реакция сульфатирования идет по уравнению

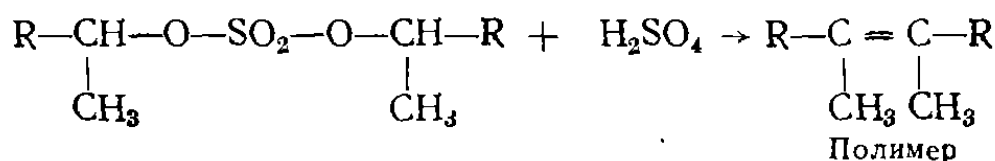


Вторичный алкилсульфат

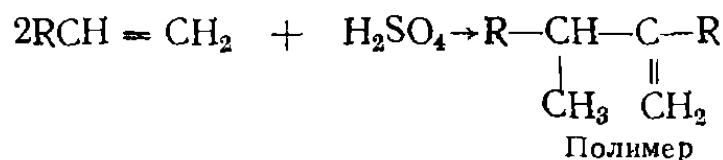
Одновременно протекают и побочные реакции



Вторичный диалкилсульфат



Полимер



Полимер

Сульфатированные олефины нейтрализуются раствором едкого натра. Одновременно происходит и нейтрализация серной кислоты, взятой для сульфатирования в большом избытке.

Нейтрализованная масса экстрагируется этиловым спиртом. При этом сначала выпадает в осадок большая часть сульфата натрия, образовавшегося при нейтрализации избыточной серной кислоты. Сульфат натрия отделяется на центрифуге от раствора алкилсульфатов и непрсульфатированных углеводородов. Последние экстрагируются бензином и в свою очередь отделяются от спиртового раствора алкилсульфатов.

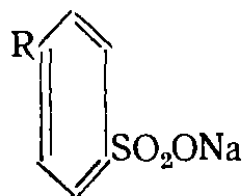
Для получения вторичных алкилсульфатов в товарном виде из раствора отгоняют спирт.

В Советском Союзе впервые освоен метод производства алкилсульфатов из спиртов, получаемых прямым окислением парафина. При этом получается смесь, состоящая примерно из 20% первичных и 80% вторичных высших жирных спиртов.

Алкиларилсульфонаты

Алкиларилсульфонатами называют поверхностноактивные вещества, характеризующиеся присутствием в молекуле ароматического кольца, водородные атомы которого замещены одной или несколькими алкильными группами, и содержащие остаток серной кислоты.

Для получения алкиларилсульфонатов применяют ароматические соединения — бензол, дифенил и нафталин. Чаще всего применяют для этой цели бензол, в результате чего получают алкилбензолсульфонат следующего строения:



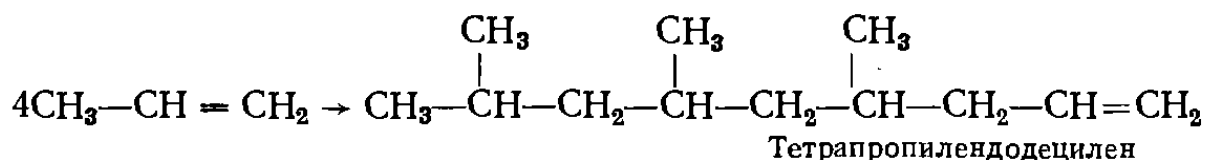
Такие соединения являются высокоэффективными поверхностноактивными веществами тогда, когда алкильная группа в них содержит 12—14 углеродных атомов.

За рубежом соединения такого класса являются наиболее распространенными составными частями моющих средств.

Типичным представителем алкилбензолсульфонатов является синтетический моющий порошок Красноводского нефтеперерабатывающего завода под названием «Сульфонол НП-1». Сырьем для этого продукта является пропанпропиленовая фракция каталитического и термического крекингов с содержанием 30% пропилена.

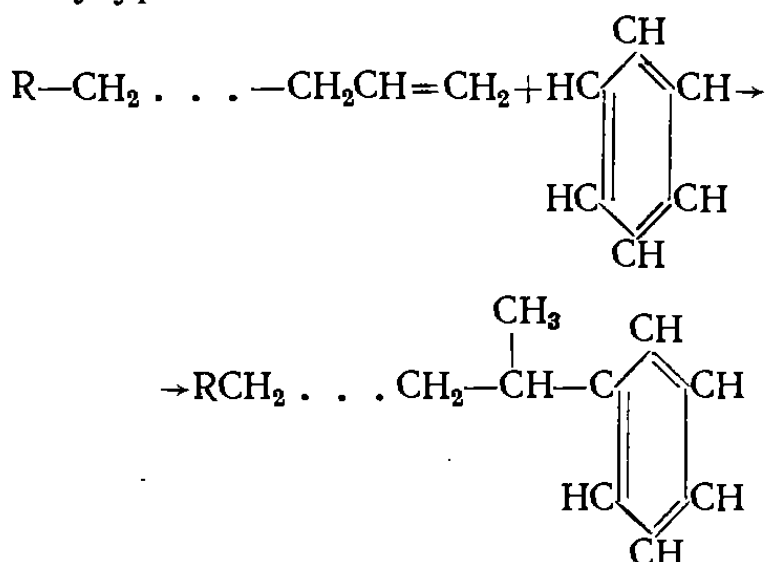
Полимеризация осуществляется на катализаторе (фосфорная кислота на кизельгуре) при температуре 190—225°С и дав-

лении 70—80 атм. Пропилен в присутствии катализатора полимеризуется большей частью в тетрамер додецилен по реакции



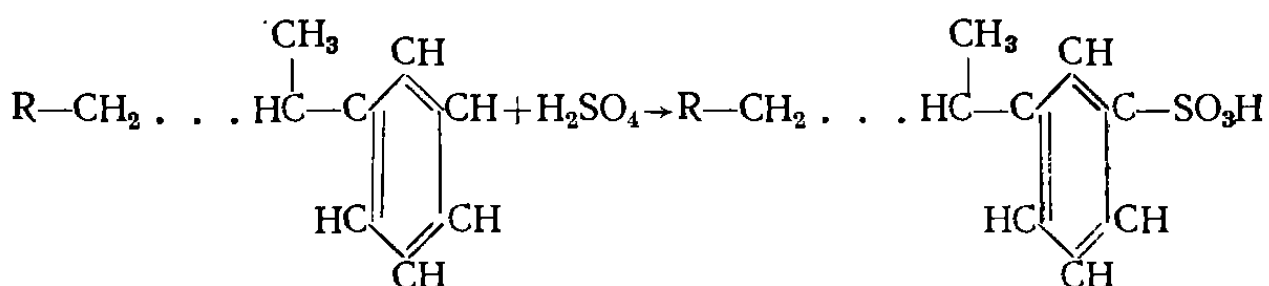
Для алкилирования отбирается фракция полимеров с температурой кипения 175—260°С. Алкилирование производят в присутствии катализатора AlCl_3 при температуре 60°С.

Алкилирование бензола с полимерами пропилена протекает по следующему уравнению:



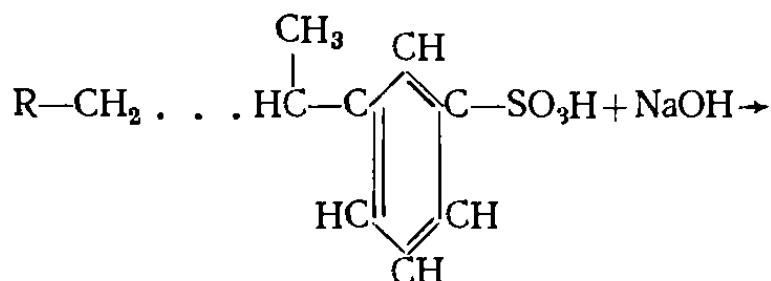
Полученный алкилбензол (фракция 260—360°С) подвергается сульфированию дымящей серной кислотой (олеумом). Сульфирование ведется при температуре 25—30°С, с принудительным охлаждением.

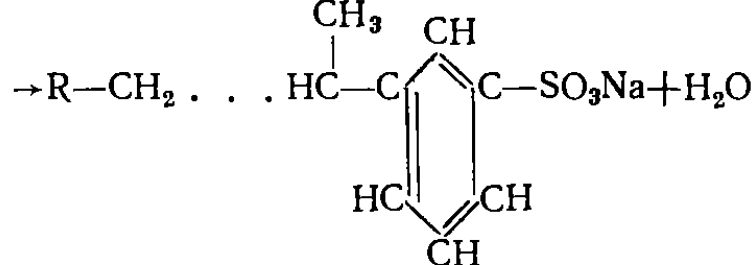
Реакция сульфирования



Реакционная смесь после сульфирования разбавляется водой и отстаивается для удаления серной кислоты.

Сульфокислоты с остатками серной кислоты нейтрализуются 20%-ным раствором едкого натра





Полученная паста имеет слабощелочную реакцию среды (рН 8—9) и влажность около 40%. После добавления сульфата натрия композиция насосом подается для сушки через форсунки в сушильную башню.

Сульфонол НП-1 можно использовать для приготовления моющих препаратов с добавлением соответствующих наполнителей.

Алкилсульфонаты

Алкилсульфонаты по моющему действию стоят ниже алкилсульфатов и алкиларилсульфонатов. В отличие от алкиларилсульфонатов они не содержат в молекуле бензола или другого ароматического соединения.

Общая формула алкилсульфонатов RCH_2SO_3Na .

Гидрофильной группой у этих соединений, обуславливающей растворимость в воде, является $-SO_3Na$.

Алкилсульфонаты получают обработкой насыщенных углеводородов нефти с 12—18 атомами углерода смесью хлора и сернистого ангидрида с последующей нейтрализацией сульфохлорида едким натром.

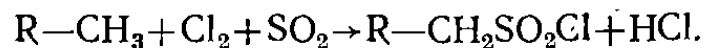
Алкилсульфонат отличается от алкилсульфата тем, что сульфогруппа в них присоединяется непосредственно к углеводородному радикалу, без промежуточного кислородного атома.

В свое время алкилсульфонат выпускался в большом количестве под названием мерзолят для ввода в рецептуру хозяйственного мыла и для изготовления стиральных порошков. В настоящее время в ГДР мерзолят широко используется как моющее средство.

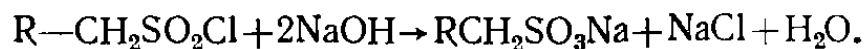
Исходным сырьем для получения алкилсульфонатов является керосин, выкипающий в пределах 250—350°С, очищенный от непредельных ароматических соединений. Может быть использован также жидкий парафин — отход при получении дизельного топлива.

Очищенный керосин в специальном реакторе при облучении ультрафиолетовыми лучами обрабатывают при температуре 20—30°С смесью газов хлора и сернистого ангидрида. При

соединении с молекулой углекислого газа (керосина) образуется сульфохлорид



Кроме моносulfохлоридов, получают также и полисульфохлориды, которые снижают моющее действие сульфонов. Образующиеся сульфохлориды омыляют раствором щелочи



При омылении получается алкилсульфонат и раствор поваренной соли. После разделения полученных компонентов водный раствор сульфоната поступает на упарку и дальнейшую обработку.

Получение алкилсульфонатов в последнее время производят сульфокислением, заменяющим процесс сульфохлорирования.

По моющим свойствам алкилсульфонаты уступают алкилсульфатам и алкиларилсульфонатам и применяются в виде составной части в моющих порошках на комбинированной основе или в качестве эмульгаторов в химических процессах.

Вследствие невысокой стоимости сырья и простоты технологического процесса алкилсульфонаты имеют широкие перспективы для применения их в производстве дешевых безжировых моющих средств.

КАТИОНОАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Катионоактивными веществами являются поверхностноактивные вещества, у которых длинноцепочная (гидрофобная) часть молекулы заряжена положительно, а короткая часть несет отрицательный заряд.

В водных растворах положительно заряженным является органический ион, а отрицательным — преимущественно неорганический ион, который и обуславливает растворимость данного вещества в воде.

К этому классу соединений относятся первичные, вторичные, третичные амины, четвертичные аммониевые соли, содержащие в молекуле органические радикалы, амиды высших жирных кислот и другие азотистые основания.

Основных представителей катионоактивных веществ можно представить следующей схематической формулой



Катион Анион

Эти поверхностноактивные вещества не обладают моющей способностью, но они отличаются значительным бактерицидным действием, избирательной смачиваемостью и хорошей устойчивостью к действию тяжелых металлов.

Катионоактивные вещества несовместимы с анионоактивными, но совместимы с неионогенными соединениями. Из этой группы соединений наибольшее значение имеют амины и четвертичные соли аммония.

Амины получают на основе природных или синтетических жирных кислот. Первоначально из кислот получают аммонийные мыла действием на них аммиаком. При нагревании аммонийные мыла разлагаются, выделяют воду и образуют амиды:

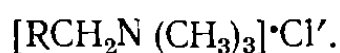


При нагревании до температуры 290—320°С в присутствии катализатора (окись алюминия) в контактной печи амиды отщепляют аммиак, превращаясь в нитрилы:



Нитрилы гидрогенизируют в присутствии никелевого катализатора для превращения в амины. При этом в зависимости от условий гидрогенизации могут быть получены первичные амины (RCH_2NH_2) или вторичные ($\text{RCH}_2\text{NHCH}_2\text{R}$).

Жирные амины могут быть переведены в четвертичные аммониевые соединения, обладающие особенно высокими бактерицидными свойствами. Для этого амины обрабатывают муравьиной кислотой и формалином в спиртовом растворе. Полученное соединение алкилируют с хлористым метилом и получают катионоактивный продукт, имеющий формулу



Получение аминов можно осуществить и другими способами, но для этого нужна более сложная аппаратура, технология и другой катализатор.

Катионоактивные вещества применяются главным образом для мытья аппаратуры, инвентаря и т. п. Как моющие средства бытового назначения они не имеют применения.

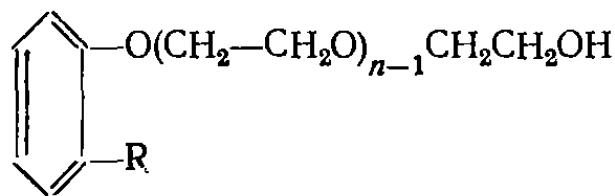
НЕИОНОГЕННЫЕ ПОВЕРХНОСТНОАКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Неионогенные поверхностноактивные вещества не способны к диссоциации на ионы.

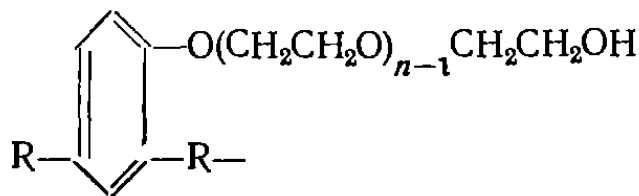
Растворимость их в воде обуславливается образованием водородных связей с молекулами воды.

К этой группе веществ относятся синтетические моющие

вещества — полиэтиленгликолевые эфиры алкилфенолов, выпускаемые в Советском Союзе под названием ОП-7 и ОП-10:



Моноалкилфенолполигликолевый эфир



Диалкилфенолполигликолевый эфир

здесь: R — алкильный радикал с 8—10 атомами углерода;
 n — число молей окиси этилена.

Для ОП-7 $n=6-7$, а для ОП-10 $n=10-12$.

Оба вещества получают при действии окиси этилена на моно- и диалкилфенолы. Растворимость таких соединений определяется наличием гидрофильного полиэтиленгликолевого остатка.

Моющие препараты ОП представляют собой вязкую жидкость или легкоплавкую пасту. Для получения порошков с данными препаратами к ним добавляют полезные добавки в виде фосфорных солей и карбоксиметилцеллюлозы.

Продукты ОП хорошо растворимы в воде. Моющий эффект их сохраняется в жесткой и морской воде, а также в растворах кислот и щелочей. Они обладают хорошими моющими, пенообразующими и смачивающими свойствами.

В названии моющих продуктов ОП-7 и ОП-10 цифры указывают на количество групп окиси этилена.

Неионогенные поверхностноактивные вещества вырабатываются для текстильной промышленности и для бытовых целей. Особенно ценны эти препараты в смеси с катионоактивными веществами. Такие смеси обладают хорошей моющей способностью и антимикробными свойствами.

В природе неионогенные вещества, обладающие моющими свойствами, встречаются в виде глюкозидов. Давно известными соединениями такого рода являются сапонины.

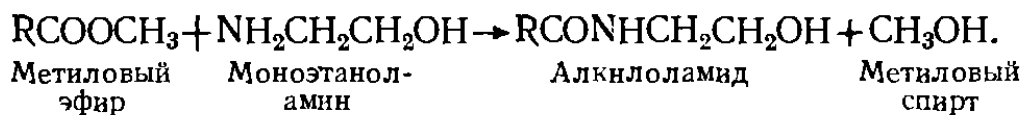
АЛКИЛОЛАМИДЫ

Алкилоламида являются продуктом конденсации жирных кислот с этаноламинами. Применяют их как добавку к синтетическим моющим веществам для улучшения моющей и пенообразовательной способности, а также для пеноустойчивости.

Алкилоламида получают как из природных, так и из синте-

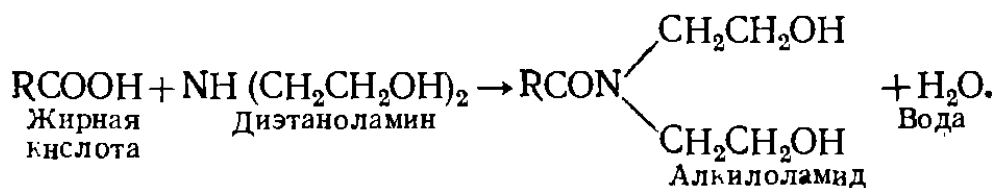
тических жирных кислот преимущественно с 12 углеродными атомами. Хорошим сырьем для них являются жирные кислоты кокосового и пальмоядрового масел.

Производство алкилоламидов осуществляется несколькими методами. Предпочтительнее получать их через метиловые эфиры жирных кислот. Способ этот заключается в следующем. Метиловые эфиры жирных кислот нагревают до 100°С и помещают в реактор, куда при помешивании добавляют этанол-амин и катализатор. Взаимодействие смеси протекает по реакции:



Полнота реакции превращения достигает 92% и выше. Метиловый спирт, выделившийся по реакции, отгоняется, а алкилоламиды после охлаждения в барабанных кристаллизаторах представляют товарный продукт.

По другому способу алкилоламиды получают конденсацией жирных кислот с моноэтаноломином или диэтаноломином по реакции



Выход алкилоламидов по этому способу достигает только 70—75% и активность их значительно ниже, чем у полученных через метиловые эфиры жирных кислот.

Алкилоламиды выпускаются в виде маслянистой жидкости, пасты и в твердом виде. Они нашли применение как добавка в синтетические моющие средства, в порошкообразные и особенно жидкие — типа шампуней, так как при растворении в воде дают густую и стойкую пену.

ГЛАВА XII.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЖИРОВ

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ ЖИРА НЕРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И НЕОМЫЛЯЕМЫХ ВЕЩЕСТВ (ЧИСЛО ГЕНЕРА)

Числом Генера называется количество граммов нерастворимых в воде жирных кислот и неомыляемых веществ, выделенных из 100 г жира.

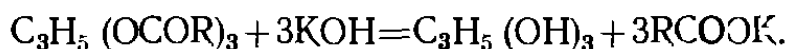
Известно, что из жирных кислот только уксусная, масляная, капроновая и частично каприловая и каприновая растворимы в воде. Остальные же трудно растворимы или совсем не растворимы в воде.

При определении числа Генера наряду с нерастворимыми в воде кислотами выделяются также нерастворимые в воде, но растворимые в эфире неомыляемые вещества.

У большей части жиров число Генера близко к 95. Жиры, содержащие растворимые в воде кислоты, имеют число Генера менее 95. Так, например, число Генера у кокосового масла 86—92, у коровьего топленого — 86—90, у пальмоядрового — 90—94 и т. д.

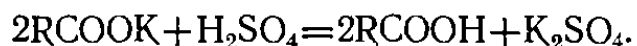
Определение числа Генера проводят следующим образом: отвешивают на аналитических весах с точностью до 0,002 г в фарфоровую чашку 5—8 г растительного масла. Затем в чашку прибавляют 4—6 мл раствора едкого кали, уд. вес 1,4 (500 г КОН в 1 л раствора) и 5 мл спирта.

Смесь нагревают при перемешивании стеклянной палочкой сначала на водяной бане, а затем на песочной бане до исчезновения запаха спирта. Массу можно нагревать лишь до тех пор, пока она не сделается совершенно однородной. Омыление кокосового и касторового масел можно вести без спирта, так как реакция идет сравнительно легко в присутствии водного раствора КОН



После окончания омыления мыло растворяют в 100 мл воды и переносят весь раствор в химический стакан емкостью 250—300 мл.

Мыльный раствор кипятят в течение 30 мин для удаления последних следов спирта, затем его охлаждают и подкисляют разбавленной серной кислотой (1:4), добавляя ее около 50—60 мл; жидкость снова кипятят до тех пор, пока выделившиеся вначале в виде белых хлопьев жирные кислоты превратятся в прозрачную маслянистую жидкость. При действии минеральной кислоты на мыло выделяются жирные кислоты по уравнению



Нижний водный слой, содержащий глицерин, серноокислый натрий и свободную серную кислоту, сливают при помощи сифона. Оставшиеся в стакане жирные кислоты растворяют небольшой порцией этилового эфира (10—15 мл) и раствор переносят в делительную воронку. Смывание жирных кислот этиловым эфиром производят 4—5 раз, беря каждый раз столько же эфира, сколько и в первый раз. Эфирная вытяжка

последнего извлечения должна быть совершенно бесцветной, что указывает на отсутствие в ней растворенных жирных кислот. Все вытяжки собирают в ту же делительную воронку.

Эфирные вытяжки несколько раз промывают в делительной воронке холодной дистиллированной водой в присутствии индикатора метилового оранжевого до изменения окраски промывных вод от красной до желтой.

После окончания промывки эфирных вытяжек нижний водный слой спускают, эфирный раствор собирают в чистую, предварительно высушенную и взвешенную колбочку на 250 мл. Затем эфир отгоняют через холодильник и жирные кислоты высушивают до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 85°С. Первое взвешивание производят через 1 ч высушивания, последующие через 30 мин. Взвешивание колб производят на аналитических весах после предварительного охлаждения до комнатной температуры в эксикаторе.

Число Генера вычисляют по формуле:

$$x = \frac{A \cdot 100}{G},$$

где: x — содержание жирных кислот и неомыляемых веществ в %;

A — вес выделенных жирных кислот и неомыляемых в г;

G — навеска жира в г.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПО МЕТОДУ ТВИТЧЕЛЯ

Метод основан на плохой растворимости свинцовых солей твердых жирных кислот в 95%-ном этиловом спирте и хорошей растворимости в нем свинцовых солей жидких жирных кислот.

При комнатной температуре (20°С) имеют твердую консистенцию следующие жирные кислоты:

предельные кислоты с 10 и большим числом углеродных атомов;

большинство изомеров непредельных жирных кислот, например изоолеиновые, брассидиновая, элаидиновая и пр.;

некоторые высокомолекулярные непредельные жирные кислоты, например эруковая и др.;

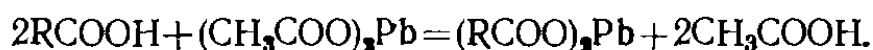
предельные оксикислоты;

двухосновные кислоты.

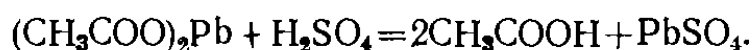
Разделение жирных кислот по этому методу производится следующим образом. Отвешивают в конической колбе 3—5 г жирных кислот, полученных при определении числа Генера, и растворяют их в 50 мл 95%-ного этилового спирта при нагревании.

В другом стаканчике на 100 мл растворяют 1,0 г уксуснокислого свинца в 50 мл этилового спирта также при нагрева-

нии. Кипящий раствор уксуснокислого свинца приливают к спиртовому раствору жирных кислот и смесь перемешивают стеклянной палочкой. Полученную смесь оставляют на 10—12 ч. При этом из раствора выпадают свинцовые соли твердых жирных кислот в соответствии с реакцией



По истечении указанного срока берут 1—2 капли спиртового прозрачного раствора и прибавляют к нему 1—2 капли серной кислоты. Если в растворе имеется избыток уксуснокислого свинца, то выпадает белый осадок PbSO_4 по реакции

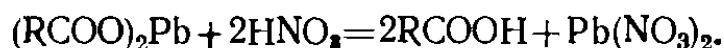


Отсутствие осадка указывает на отсутствие избытка уксуснокислого свинца и на необходимость дополнительного прибавления свежей порции спиртового раствора уксуснокислого свинца (с последующим нагреванием и отстаиванием смеси) для достижения полноты осаждения твердых кислот.

Сформировавшийся осадок свинцовых солей жирных кислот отфильтровывают на фильтре Нутча. Отфильтрованный осадок промывают холодным спиртом до тех пор, пока проба фильтрата (3—4 капли) станет прозрачной при прибавлении к ней дистиллированной воды (также 3—4 капли).

Для промывки точно отмеривают 100 мл спирта и переносят этим количеством спирта осадок с фильтра в тот же стакан, из которого проводилось фильтрование смеси. Все 100 мл спирта (в промывалке) должны быть израсходованы без потерь на промывку фильтра и воронки и собраны в стакане. К содержимому стакана прибавляют 0,5 мл ледяной уксусной кислоты, и жидкость нагревают на песочной бане до кипения. Осадок свинцовых солей твердых жирных кислот при этих условиях полностью растворяется. стакан с горячим раствором покрывают часовым стеклом и оставляют на 10—12 ч.

При охлаждении и выдерживании раствора опять выпадает осадок свинцовых солей твердых кислот. Осадок отфильтровывают через фильтр Нутча, промывают холодным спиртом, после чего его смывают эфиром с помощью промывалки в делительную воронку и здесь же разлагают свинцовые соли разбавленной азотной кислотой при осторожном перемешивании жидкости. При этом образуются жирные кислоты и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ по реакции



Эфирный раствор выделившихся жирных кислот должен быть прозрачным.

Нижний водный слой сливают, а эфирный слой несколько раз промывают водой до нейтральной реакции (проба с мети-

ловым оранжевым). Промытую эфирную вытяжку сливают из делительной воронки через бумажный фильтр в предварительно взвешенную колбу на 250 мл. Фильтр промывают эфиром и эфир из колбы отгоняют через холодильник. Остаток в колбе, представляющий собой твердые жирные кислоты, высушивают при 105° С до постоянного веса.

Содержание твердых кислот в масле вычисляют по формуле:

$$x = \frac{A \cdot 100}{G},$$

где: x — содержание твердых жирных кислот в %;

A — вес твердых жирных кислот в г;

G — первоначальная навеска смеси жирных кислот в г.

Жидкие жирные кислоты выделяют из обоих фильтратов, полученных после первого и второго осаждения, а также из всех промывных жидкостей, в которых они находятся в виде свинцовых солей. Для этого сливают вместе фильтраты и промывные жидкости в колбу на 250 мл и отгоняют из них спирт.

Оставшиеся на дне колбы после отгонки спирта свинцовые соли жидких жирных кислот переносят с помощью эфира в делительную воронку, где их разлагают слабой азотной кислотой. Эфирный раствор жирных кислот промывают до нейтральной реакции и жидкие жирные кислоты определяют, как было описано выше в случае твердых жирных кислот.

Описанным методом от жидких жирных кислот отделяют все твердые высокомолекулярные предельные жирные кислоты, предельные оксикислоты и двухосновные кислоты. Некоторое количество свинцовых солей твердых непредельных кислот и пальмитиновой кислоты переходит вместе с солями жидких кислот в спиртовой раствор вследствие частичной растворимости их свинцовых солей в спирте.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ ПО МЕТОДУ БЕРТРАМА

Метод основан на окислении непредельных кислот раствором марганцовокислого калия в щелочной среде и отделении продуктов реакции от насыщенных кислот.

При окислении в условиях метода Бертрама предельные кислоты не изменяются, а насыщенные — претерпевают следующие изменения:

1) по месту двойных связей происходит присоединение гидроксильной группы (ОН) с образованием полиоксикислот с тем же числом углеродных атомов в молекулах. Полученные при этом оксикислоты нерастворимы в петролейном эфире;

2) при окислении непредельных кислот происходит расщепление их молекул по месту двойных связей с образованием

низкомолекулярных предельных кислот, из которых одна или несколько двухосновные; двухосновные кислоты нерастворимы в петролейном эфире.

Реакцию окисления можно показать на примере олеиновой кислоты. В первом случае получается диоксистеариновая кислота



во втором — образуются две кислоты — пеларгоновая и двухосновная кислота азелаиновая



Оксикислоты и двухосновные кислоты отделяются от насыщенных жирных кислот при помощи петролейного эфира, в котором они нерастворимы.

Для отделения одноосновных низших кислот (например, пеларгоновой) от высокомолекулярных действуют на смесь кислот раствором сернокислого магния (MgSO_4) .

Образовавшиеся при этом магниевые соли низших жирных кислот растворяются в воде, а соли высокомолекулярных кислот в ней не растворяются. Нерастворимые магниевые соли высших жирных кислот отмывают водой от растворимых солей. Промытые магниевые соли высших предельных кислот разлагают раствором серной кислоты, жирные кислоты промывают, высушивают в сушильном шкафу и взвешивают. Результат выражают в процентах от первоначальной навески смеси жирных кислот.

Определение содержания насыщенных кислот по Бертраму производят следующим образом. В колбочку емкостью 250 мл отвешивают 5 г жира с точностью до 0,01 г, прибавляют 75 мл 0,5 н. спиртового раствора едкого кали (KOH) и кипятят с обратным холодильником в течение 1 ч на песочной бане при периодическом взбалтывании раствора.

Полученный мыльный раствор количественно переносят в делительную воронку, прибавляют в нее еще 20 мл 0,5 н. спиртового раствора KOH и 75 мл дистиллированной воды.

Щелочной мыльный раствор 3 раза экстрагируют петролейным эфиром для отделения неомыляемых веществ. Собранные эфирные вытяжки неомыляемых веществ промывают в другой делительной воронке дистиллированной водой до нейтральной реакции (проба на фенолфталеин). Промывные воды прибавляют к основному мыльному раствору.

Водно-спиртовой мыльный раствор сливают в колбу и отгоняют из него весь спирт. Мыльный раствор разбавляют дистиллированной водой и переносят в двухлитровую колбу. Разбавление ведут таким образом, чтобы общий объем мыльного

раствора составил 200 мл. Затем в колбу прибавляют 5 мл раствора КОН (уд. вес 1,53) и при постоянном перемешивании приливают небольшими порциями раствор марганцовокислого калия (раствор 30 г KMnO_4 в 650 мл воды), следя за температурой, которая не должна превышать 25°C . После этого смесь оставляют на сутки.

По истечении указанного времени смесь обесцвечивают насыщенным раствором кислого сернистокислого натрия (NaHSO_3) в присутствии 50%-ной серной кислоты.

После обесцвечивания раствора и полного растворения выпавшего осадка MnO_2 смесь нагревают на песочной бане до удаления запаха сернистого ангидрида.

Колбу с раствором охлаждают холодной водой и из смеси петролейным эфиром извлекают жирные кислоты. Извлечение жирных кислот производят 3 раза свежими порциями петролейного эфира по 50 мл. Эфирную вытяжку в делительной воронке промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции (проба на метиловый оранжевый).

Петролейноэфирный раствор профильтровывают в колбу емкостью на 500 мл, и делительную воронку и фильтр промывают свежими порциями петролейного эфира. Затем петролейный эфир отгоняют и остаток подсушивают осторожно (в течение нескольких минут) на песочной бане.

К подсушенным жирным кислотам прибавляют 200 мл дистиллированной воды, 15—20 мл раствора аммиака, 30 мл 10%-ного раствора хлористого аммония, и смесь нагревают на песочной бане. При этом происходит нейтрализация жирных кислот с образованием аммиачного мыла. Затем в колбу добавляют 20 мл 15%-ного раствора сульфата магния (MgSO_4) и смесь доводят до кипения.

Выпавший осадок магниевых мыл отфильтровывают через фильтр Нутча и промывают холодной дистиллированной водой, которой предварительно ополаскивают колбу, не стараясь перенести частички осадка, приставшего к стенкам колбы. Фильтр с осадком помещают в ту же колбу, и растворяют осадок 20%-ной серной кислотой при нагревании до выделения прозрачного слоя жирных кислот.

После охлаждения раствора жирные кислоты извлекают петролейным эфиром. Эфир из раствора отгоняют, выделенные жирные кислоты еще раз подвергают обработке раствором сернокислого магния со всеми последующими операциями для получения чистых магниевых солей высокомолекулярных насыщенных жирных кислот.

Осадок магниевых солей отфильтровывают и промывают на фильтре дистиллированной водой. Затем магниевые соли разлагают 20%-ной серной кислотой и выделившиеся жирные кислоты извлекают петролейным эфиром. Эфирную вытяжку в

делительной воронке промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции (проба на метиловый оранжевый), эфиры отгоняют, жирные кислоты высушивают при 105° С и взвешивают.

Содержание насыщенных кислот вычисляют по формуле

$$x = \frac{a \cdot 100}{p},$$

где: x — содержание насыщенных жирных кислот в %;

a — вес насыщенных жирных кислот в г;

p — навеска жирных кислот, взятая для анализа, в г.

МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ

ГЛАВА XIII

ОРГАНИЗАЦИЯ КОНТРОЛЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ

ЗАВОДСКИЕ ЛАБОРАТОРИИ

Заводские лаборатории в своей практической деятельности осуществляют:

1. Контроль сырья и материалов, поступающих на производство, — это одна из важнейших задач заводских лабораторий. Своевременный и точный контроль сырья обеспечивает правильность ведения технологического процесса и создает необходимые условия для выпуска доброкачественной продукции.

2. Контроль технологических процессов. При правильном и систематическом контроле технологического процесса обеспечиваются нормальные выходы и хорошие показатели работы производства.

Для осуществления такого контроля заводские лаборатории проводят анализ полуфабрикатов в процессе их изготовления, а также при передаче и приемке полупродуктов на данном предприятии.

3. Контроль качества готовой продукции. Правильно организованный на предприятиях контроль готовой продукции гарантирует потребителям соответствие ее требованиям государственных стандартов. Эту работу на наших заводах выполняют заводские лаборатории и отделы технического контроля (ОТК).

Результаты лабораторных испытаний готовой продукции заносятся в аналитические паспорта или сертификаты, отправляемые потребителям.

4. Научно-исследовательская работа — одна из важнейших функций заводской лаборатории современного предприятия.

В жировой промышленности на многих предприятиях созданы научно-исследовательские группы при заводских лабораториях или отдельные исследовательские лаборатории. Работа их координируется Всесоюзным научно-исследовательским институтом жиров (ВНИИЖ).

Кроме плановых тем, заводские лаборатории прорабатывают

и внеплановые работы, вытекающие из жизненных запросов производства и требующих быстрого разрешения. К этим вопросам относятся: проверка рационализаторских предложений и изобретений; освоение достижений других заводов; устранение узких мест и неполадок в производстве; разработка рецептур при применении новых видов сырья и др.

Крупными научно-исследовательскими работами перспективного характера и координацией работ заводских исследовательских лабораторий занимается ВНИИЖ.

Имеется ряд филиалов этого института, каждый из которых занимается научными исследованиями по определенному профилю.

Существует также научно-исследовательский институт по синтетическим жирозаменителям и моющим средствам (НИИ СЖИМС).

Для выполнения этих четырех функций на наших предприятиях имеются лаборатории двух типов — цеховые и центральные.

Цеховые лаборатории обслуживают только цех, при котором они находятся, и осуществляют преимущественно контроль производственного процесса. В административном отношении они большей частью подчинены начальнику цеха.

Деятельность центральных заводских лабораторий значительно многообразнее. Они выполняют все функции по контролю сырья, технологических процессов и готовой продукции, а также ведут научно-исследовательскую работу.

Центральные заводские лаборатории осуществляют методическое руководство над цеховыми лабораториями.

ОТДЕЛЫ ТЕХНИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

На некоторых предприятиях жировой промышленности контроль готовой продукции и поступающего сырья ведет отдел технического контроля — ОТК.

Главнейшей обязанностью ОТК предприятия является контроль за строгим соответствием качества выпускаемой предприятием готовой продукции нормам, стандартам и техническим условиям.

Кроме того, отдел технического контроля проверяет качество поступающих на предприятие сырья, материалов и топлива, а также осуществляет контроль за соблюдением установленной технологии на всех стадиях производства.

Отдел технического контроля является самостоятельным отделом предприятия, он подчиняется только непосредственно руководителю (директору) предприятия и не зависит от технического руководства. Начальник ОТК назначается и освобождается председателем совнархоза.

В своей практической деятельности отдел технического контроля имеет право прекращать приемку сырья и отгрузку готовой продукции, если они не соответствуют нормам государственного стандарта или техническим условиям. Работники ОТК имеют право браковать по тем же причинам материалы, полуфабрикаты и готовую продукцию на любом участке производства.

Несмотря на осуществляемый контроль со стороны работников ОТК ответственность с начальников цехов и мастеров за качество продукции не снимается.

Работа ОТК тесно связана с работой центральной заводской лаборатории. В задачу работников ОТК входит отбор проб и подготовка их к анализу, после чего они передаются на испытание в заводскую лабораторию.

ОТК по результатам анализов заводской лаборатории дает заключение о годности сырья для производства или готовой продукции для выпуска на реализацию. Заключение оформляется в виде качественных удостоверений или сертификатов.

На тех предприятиях, где нет отдела технического контроля, все контрольные функции выполняет центральная заводская лаборатория (ЦЗЛ).

ОТБОР ПРОБ

Отбор проб и правильная подготовка их для анализа имеют большое значение при контроле производства и поступающего сырья.

Этой операции всегда следует придавать очень большое значение, так как неправильно отобранная проба совершенно обесценивает весь последующий ход анализа. С другой стороны, в случае допущения ошибки анализ может быть повторен, а повторно отобрать пробу того же материала из производственного потока уже не представляется возможным.

Методы отбора проб весьма разнообразны. В зависимости от физического состояния материала, из которого отбирается проба, применяются различные методы и конструкции приборов.

Отбор проб газов

Пробы газов чаще всего отбираются непосредственно в прибор, где анализируют газ. Так пробы водорода и водяного газа отбирают на газовых станциях в прибор Орса.

Иногда для проведения более полного анализа или для повторных определений необходимо иметь некоторый запас газа. В этих случаях пробы газа отбирают следующими, наиболее простыми способами:

а) при анализе воздуха помещения пробу набирают в сосуд,

наполненный водой. На месте отбора пробы воду из сосуда сливают; при этом в него входит воздух. Сосуд тщательно закупоривают и направляют на анализ;

б) при анализе газов из аппаратов пробу отбирают пипеткой с двумя кранами (рис. 4). Открыв краны, некоторое время

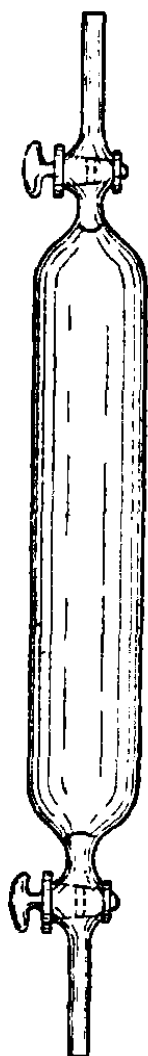


Рис. 4
Пипетка
газовая.

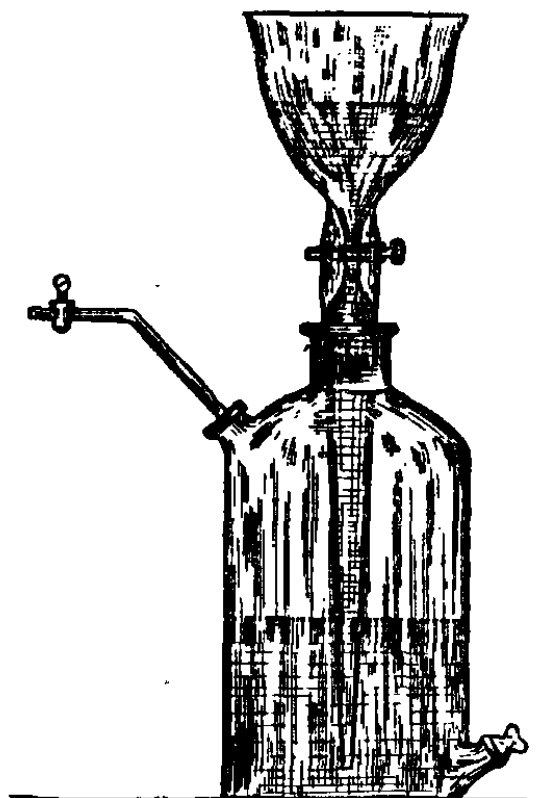


Рис. 5. Газометр
стеклянный

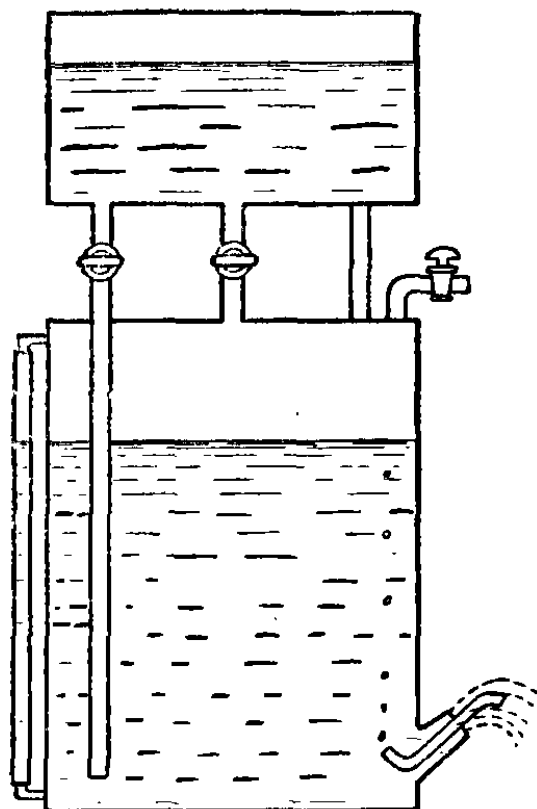


Рис. 6. Газометр
металлический.

пропускают газ через пипетку в атмосферу. Затем оба крана одновременно закрывают, а проба газа остается в пипетке.

При необходимости пробу газа можно отобрать без больших потерь, т. е. без ухода его в атмосферу. Для этого пипетку заполняют водой или другой какой-нибудь жидкостью, нерастворяющей газ, соединяют ее с аппаратом или емкостью, где находится газ, и открывают вначале верхний, а затем нижний краны пипетки. Жидкость из пипетки вытекает, а газ засасывается в нее. После закрытия обоих кранов в пипетке остается отобранная для анализа проба газа;

в) если для исследования требуется значительное количество газа, пользуются газометрами. Газометры могут быть стеклянные (рис. 5) или металлические (рис. 6). Они представляют собой сосуды, заполненные водой и имеющие по два тубуса с

укрепленными в них краниками. Пробу отбирают в них так же, как в газовую пипетку, заполненную водой;

г) большие пробы газов отбирают также в переносный газгольдер емкостью 5 л из луженой жести, заполненный минеральным маслом с таким расчетом, чтобы уровень масла был несколько выше опущенного колокола.

Газгольдер состоит из резервуара, внутри которого впаян закрытый цилиндр, служащий направляющей поверхностью для колокола. На внутренний цилиндр надевается колокол, снабженный в верхней части тройником, на концы которого надеты каучуковые трубки с зажимами или кранами. Вертикальный отросток тройника служит для выпуска газа из газгольдера, а через горизонтальный отросток набирается проба газа. Перед взятием пробы газгольдер промывают 2—3 раза тем же газом, который подлежит отбору.

Отбор проб жидкостей

При отборе проб различают два вида жидкостей — однородные и неоднородные. Пробы однородных жидкостей из открытых емкостей можно отбирать любыми пробоотборниками.

Отбор проб неоднородных жидкостей значительно сложнее. Если неоднородная жидкость хранится в небольших сосудах (бутылях, бочках, ведрах и т. д.), то пробу отбирают после тщательного размешивания, когда жидкость делается однородной. В этом случае из вертикально установленных емкостей пробы отбирают стеклянной трубкой, которую медленно спускают в жидкость до дна сосуда; затем, закрыв верхний конец трубки, пробкой или пальцем вынимают ее для слива пробы в приготовленную посуду. Таким образом отбирают пробы глицерина, минеральных кислот и других жидкостей из стеклянных бутылей.

Пробы неоднородных жидкостей отбирают из разных мест по высоте слоя жидкости в равных количествах и смешивают. Пробы отбирают пробоотборниками различных конструкций (рис. 7 и 8).

Наиболее простой способ отбора проб из вертикальных цилиндрических емкостей состоит в отборе трех проб с различной глубины: одной сверху, недалеко от поверхности жидкости, второй из середины и третьей из нижней части емкости, несколько выше водного слоя (если он имеется) или на уровне сливного крана.

Пробы жидкостей отбирают следующим путем:

а) из вертикальных резервуаров (емкостей) зональным пробоотборником (рис. 8) отбирают пять частичных проб: одну ниже уровня жидкости на 10% общей высоты налива, три из се-

редины и одну из нижней слоя после спуска воды или из слоя на уровне сливной трубы;

б) из горизонтальных резервуаров (емкостей) отбирают десять частичных проб из разных мест: одну из верхней части, ниже уровня жидкости на 10% диаметра резервуара, восемь из средней части по высоте налива и одну из самого нижнего уровня после спуска воды.

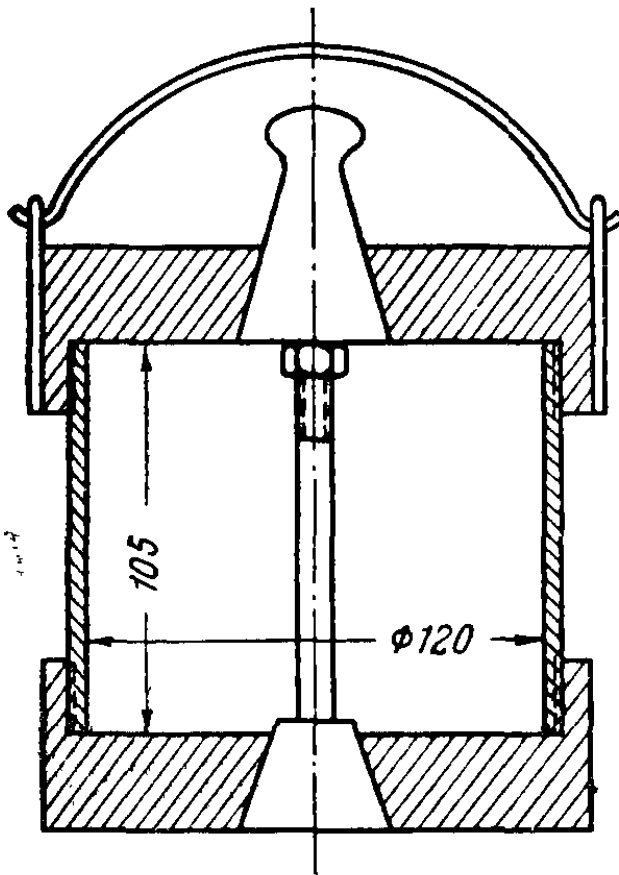


Рис. 7. Пробоотборник.

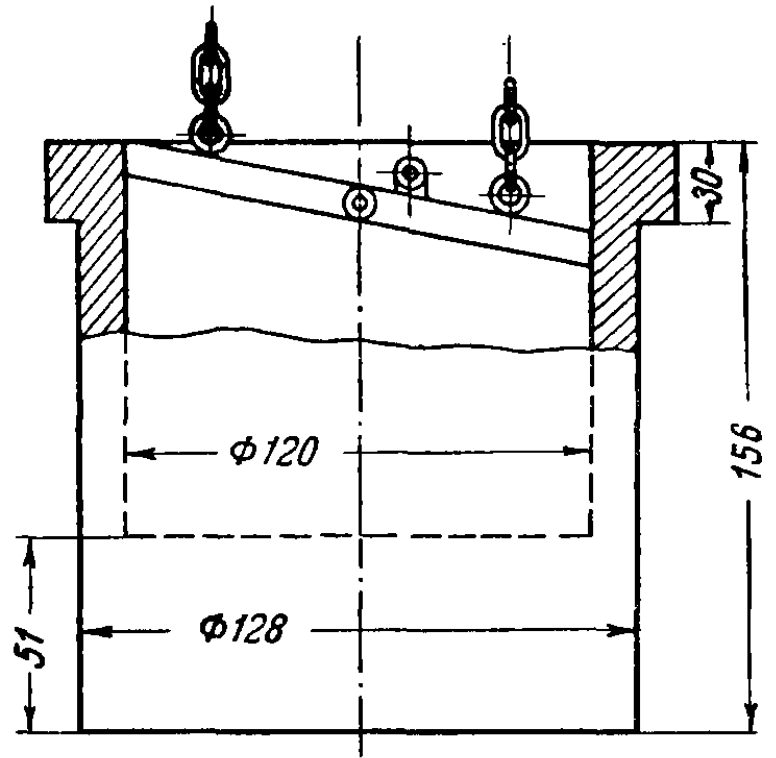


Рис. 8. Зональный пробоотборник.

Отобранные частичные, или элементарные, пробы в обоих случаях сливают в одну чистую сухую посуду, где составляется так называемая средняя проба. После тщательного перемешивания средней пробы из нее путем зачерпывания берут в нужном количестве лабораторную пробу для передачи на анализ в заводскую лабораторию.

Отбор проб пищевых и технических растительных масел при контроле производства, при отгрузке и приемке обычно рекомендуется производить в зависимости от вида упаковки одним из следующих методов:

а) из бутылок — пробу от партии масла одного наименования и одного сорта, расфасованного в бутылки, отбирают из разных мест (ящиков) из расчета не менее одной бутылки на 1 т масла, но не менее 4 бутылок от каждой партии. После перемешивания масла в бутылках отливают из них одинаковые порции масла в чистую сухую склянку для составления средней пробы в количестве 2 л;

б) из бочек, бидонов, фляг и барабанов пробу отбирают алюминиевым или стальным трубчатым пробоотбор-

ником с внутренним диаметром 2,5 см. На нижнем конце трубки имеется небольшое коническое расширение, снабженное деревянной конической пробкой, прикрепленной к металлическому пруту.

Перед отбором проб масло в емкостях должно быть хорошо перемешано путем катания бочек в течение не менее 2 мин.

Для отбора проб пробоотборник медленно погружают в тару с маслом, при этом оба конца пробоотборника должны быть открыты. Когда нижний конец пробоотборника коснется дна тары, нижний конец трубки при помощи прута закрывают пробкой. Пробоотборник вынимают и маслу дают стечь, открыв пробку, в чистую сухую склянку.

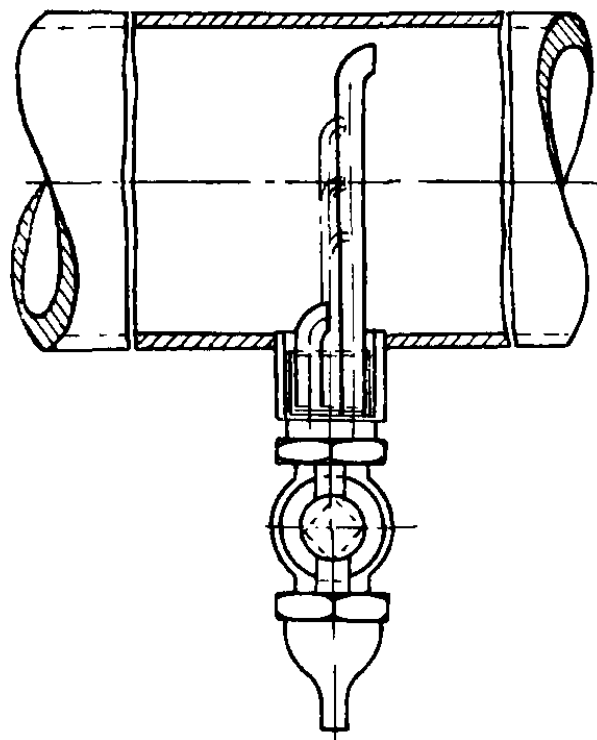


Рис. 9. Пробоотборочный кран.

От каждой партии масла отбирают пробу из 10% мест упаковки в партии, но не менее чем из четырех;

в) при наполнении цистерн и наливных судов пробу отбирают непрерывно и равномерно во все время наполнения цистерн и наливных судов через пробоотборочный кран с диаметром просвета 12,5 мм, установленный в вертикальной части нагнетательной трубы насоса (рис. 9). Через него часть струи масла отводят в чистый сухой бачок. Собранное в нем масло представляет среднюю пробу. Размер средней пробы должен соответствовать весу партии масла.

Вес партии в т	Размер средней пробы в л, не менее
До 16	1
16—50	5
50—500	10
500 и выше	20

г) при разгрузке цистерн и наливных судов отбор проб производят путем отведения части струи через пробоотборочный кран таким же образом, как и при наполнении таких же емкостей на месте отправления, или же пробоотборником ВНИИЖ-6. Последний состоит из тонкостенной дюралюминиевой трубы с внутренним диаметром 40 мм, длиной 1,5—3,0 м, штока, клапана и съемного крана для разделки пробы.

В зимнее время перед отбором проб масло разогревают методом горячего размыва. Штуцерный кран устанавливается на нагнетательной трубе насоса, перекачивающего масло в приемный бак.

При всех перечисленных случаях отобранную среднюю пробу масла хорошо перемешивают, из нее отбирают лабораторную пробу в две бутылки по 0,5 л. Одну бутылку с лабораторной пробой направляют в заводскую лабораторию на анализ, а вторую сохраняют на случай арбитражного анализа в течение трех декад, а в портах до 5 декад.

Отбор проб пищевых и технических животных жиров, а также маргарина производят чистым сухим металлическим щупом, который пропускают через всю толщу жира (рис. 10).

Для отбора средней пробы вскрывают 10% мест из партии, но не менее трех мест.

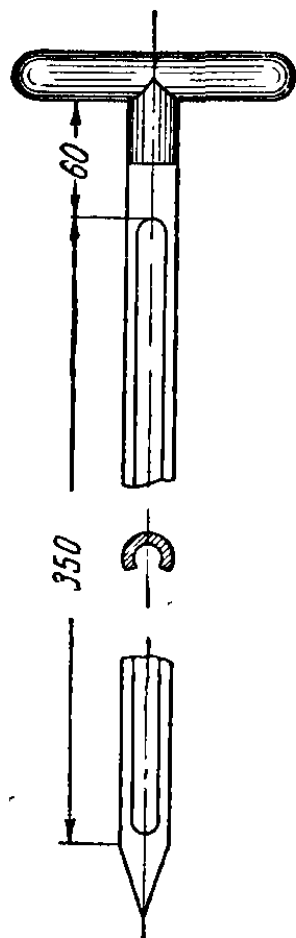
При упаковке жира весом не более 500 г отбирают не менее одной единицы фасовки от каждых 100 единиц. Общий вес отобранной средней пробы должен быть примерно равен 600 г.

Отбор проб отгружаемых синтетических жирных кислот. Пробу отбирают при помощи штуцерного крана, установленного на линии перекачки непосредственно за насосом.

Величина средней пробы должна быть:

25 т	10 л
26—50 т	20 л
50—200 т	30 л

Рис. 10. Металлический щуп.



Среднюю пробу, залитую в бочку, тщательно перемешивают и из нее отбирают две лабораторные пробы по 0,5 кг в чистые сухие стеклянные банки. Одна проба поступает на анализ в заводскую лабораторию, а другую хранят в течение 3 месяцев на случай арбитражного анализа.

Отбор проб саломаса. При отгрузке саломаса пробу для анализа отбирает завод-изготовитель при наливе расплавленного саломаса в тару. Среднюю пробу отбирают непрерывно из вертикальной части выкидной трубы, непосредственно за насосом. Здесь должен быть вварен штуцер с отверстием, обращенным книзу. Отверстие закрывается шайбой с просветом 3—5 мм, через которое во время перекачки струя саломаса стекает в подставленное ведро. Вес средней пробы должен составлять около 0,05% от веса отгружаемой партии, но не менее 4 л.

При наливе саломаса в бочки допускается использование

промежуточной емкости, в которую саломас накачивают насосом, а затем из нее уже разливают в бочки самотеком.

По окончании налива отобранную среднюю пробу саломаса в ведре тщательно перемешивают и от нее отбирают лабораторную пробу весом около 600 г. Лабораторную пробу делят на три равные части, и каждую из них помещают в чистую сухую банку с пробкой. Одну банку с пробкой передают на анализ в заводскую лабораторию, а вторую — получателю саломаса по его требованию, третью хранят в течение месяца на случай арбитражного анализа.

Получатель при приемке саломаса имеет право отобрать пробу из цистерны и сделать проверочный анализ по всем показателям, если саломас поступил еще в незастывшем состоянии или если он имеет возможность разогреть саломас сухим способом, без ввода влаги. Если же такая возможность исключена, то получатель может проверить качество саломаса по всем показателям, кроме содержания влаги.

Отбор пробы саломаса получателем производится при выкачке из цистерны насосом тем же методом, как и при его отгрузке.

При приемке саломаса в бочках средняя проба отбирается из 10% всего количества мест партий, но не менее чем из трех. Пробу отбирают чистым металлическим щупом, который пропускают через всю толщу жира.

Отбор проб твердых и сыпучих тел

Пробу порошкообразных материалов отбирают большей частью пробоотборником-щупом, состоящим из стальной трубки с заостренным концом длиной 350 мм и диаметром 15—20 мм, к которой приварена рукоятка. Для взятия пробы щуп погружают в толщу материала и затем вынимают обратно. Пробы отбирают щупом из разных мест партии порошкообразного (сыпучего) материала.

При отборе проб твердых кусковых и сыпучих тел из больших партий пользуются совком и лопатой. Пробы отбирают с начала погрузки или выгрузки материала и до конца равномерными частями и через равные промежутки времени.

Существуют способы автоматического отбора проб твердых и сыпучих материалов. В настоящее время они с успехом внедряются в производство. Особенное значение имеют автоматические пробоотборники непрерывного действия, внедряемые в жиродобывающую промышленность для отбора проб маслосемян. Они отбирают частичные пробы, составляют общую (генеральную) пробу и автоматически сокращают последнюю до размеров лабораторной.

Так работает качающийся пробоотборник системы А. И. Гусева, снабженный делителем конструкции В. П. Ржехина. Работа такого пробоотборника обеспечивается за счет энергии движения проходящего через него материала.

Пробоотборник А. И. Гусева применяют для отбора проб семян, шрота, экспеллерного жмыха и ядра подсолнечных семян.

Хорошие результаты дает применение пробоотборника, разработанного на Краснодарском жиркомбинате А. А. Захарченко. Этот пробоотборник спарен с весами и применяется также для сыпучих материалов. Он монтируется на автоматических весах и приводится в действие заслонкой, перекрывающей поток материала, поступающего в ковш автоматических весов. Пробоотборник А. А. Захарченко отбирает пробы от каждой порции взвешиваемого материала. Количество материала в пробе регулируется размером ковшика.

Существуют и другие приборы автоматического отбора проб, которые освоены за последние годы в жировой промышленности.

Отобранную тем или иным способом среднюю (общую) пробу твердых и сыпучих материалов сокращают после предварительного измельчения до размеров лабораторной пробы.

Сокращение средней (общей) пробы твердых материалов до лабораторной обычно производят после предварительного измельчения общей пробы. Сокращение общей пробы сыпучих тел и измельченных материалов производят специальными приборами (например, делителем Ржехина, делительным аппаратом Д-2 и др.) или способом диагонального деления. Последний способ наиболее простой и его чаще других применяют на практике.

Сокращение проб этим способом производят на подносе из белой или оцинкованной жести, имеющем в одной из стенок вырез. Среднюю (общую) пробу тщательно перемешивают, ссыпают на поднос и распределяют материал ровным слоем.

При отсутствии подноса сокращение пробы можно провести на любой ровной поверхности, на которую материал ссыпают ровным слоем квадратной формы. Затем разделяют квадрат по диагонали на четыре одинаковых треугольника. Два противоположных треугольника отбрасывают, а два других смешивают, разравнивают в квадрат и опять по диагонали с последующим отбрасыванием противоположных треугольников.

Таким способом количество материала уменьшают до требуемой величины лабораторной пробы.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЖИРОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

КАЧЕСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИРОВ

Качественные пробы на масла и жиры

Жиры животного и растительного происхождения являются сложными эфирами глицерина и высокомолекулярных жирных кислот. Обнаружение в пробе глицерина может служить указанием на то, что в исследуемом веществе содержится жир. По запаху акролеина можно обнаружить глицерин, который образуется при разложении жира, если его нагревать при высокой температуре.

Это испытание проводится обычно так: 1—2 мл жира нагревают в пробирке до 320—340° С. При такой температуре вскоре наступает разложение жира с образованием акролеина, который легко установить по едкому запаху. Еще легче происходит разложение жира и образование акролеина, если в пробирку добавить бисульфат калия (KHSO_4).

Вторым характерным свойством жира является его способность омыляться едкими щелочами. Для исследования берут 1 г жира и омыляют его 0,5 н. спиртовым раствором КОН, взятым в избытке. После удаления спирта нагреванием в пробирку приливают дистиллированную воду. Образовавшееся мыло легко растворяется в воде, а мыльный раствор при встряхивании дает пену.

Эти способы дают возможность в большинстве случаев судить только о наличии или полном отсутствии жира в пробе или некоторых жироподобных веществ, например фосфатидов.

Для распознавания природы жиров и масел существует много качественных цветных реакций. Изменение цвета происходит вследствие взаимодействия реагента с некоторыми специфическими для данного жира или сопутствующими ему веществами.

Реакция на хлопковое масло. Первая реакция на хлопковое масло. В пробирку берут 2 мл испытуемого масла, 2 мл амилового спирта и 2 мл 1%-ного раствора серы в сероуглероде. Эту смесь нагревают, погружая пробирку в кипящий раствор поваренной соли, причем пробирку закрепляют пробкой со вставленной в нее отводной трубкой, по которой отгоняют в приемный сосуд сероуглерод. Приемный сосуд ставят в некотором отдалении от места нагревания, так как сероуглерод — жидкость, легко воспламеняющаяся.

Смесь нагревают около 10 мин. Если по истечении этого срока смесь не станет оранжево-красной, снова прибавляют сероуглерод и нагревают еще в течение 5—10 мин. Покраснение на-

ступает даже при наличии в пробе 5% хлопкового масла. У различных сортов хлопкового масла окраска может быть от оранжевой до темно-красной.

Необходимо иметь в виду, что хлопковое масло, предварительно нагретое при температуре более 210°С или обработанное крепкой соляной кислотой, хлором, сернистой кислотой и продувкой воздухом, не дает ожидаемой реакции.

Вторая реакция на хлопковое масло основана на восстановлении азотнокислого серебра. Берут 5 мл жирных кислот, выделенных из испытуемого масла, растворяют их в 15 мл 90%-ного спирта, прибавляют 2 мл 3%-ного водного раствора азотнокислого серебра и смесь кипятят в течение 1—3 мин. Жирные кислоты хлопкового масла окрашиваются в темный цвет восстановленным металлическим серебром. Реакция эта обнаруживает в смеси наличие даже 5% хлопкового масла. При сильном нагреве масла эта реакция проходит слабо или совсем не идет.

Реакция на кунжутное масло. 0,1 г тонко растертого сахара растворяют в 10 мл соляной кислоты уд. вес 1,19. К этому раствору приливают 20 мл исследуемого масла и сильно взбалтывают. При наличии кунжутного масла получается красная окраска.

По другому варианту эту реакцию проводят следующим образом: 5 мл испытуемого масла растворяют в 5 мл петролейного эфира, прибавляют 0,1 мл спиртового раствора фурфурола и 5 мл соляной кислоты уд. вес 1,19, и смесь сильно взбалтывают в течение 30 секунд. Если кунжутного масла больше 1%, кислота окрашивается в красный цвет. Наблюдать окраску нужно сразу же после разделения слоев.

Реакция на кокосовое масло. Реакция основана на том, что лауриновая кислота — главная составная часть этого масла — реагирует с фурфуромидом, образуя фурфанилин, — соединение интенсивно-красного цвета. Олеиновая кислота препятствует образованию фурфанилина. 0,5 г солянокислого анилина растворяют в 25 мл 96%-ного спирта и смешивают с 5 мл 1%-ного спиртового раствора фурфурола и 1 мл фенола. Окрашенная в слабо-красный цвет смесь обрабатывается приблизительно 10 каплями 5%-ного раствора аммиака до исчезновения красной окраски или перехода ее в желтовато-красную. Через 2 ч приливают 0,5 мл этого реактива к раствору из 20 капель жирных кислот, выделенных из испытуемого масла, в 5 мл 96%-ного спирта. Смесь взбалтывают, затем оставляют в покое в течение нескольких минут. В присутствии низших предельных кислот до лауриновой включительно смесь окрашивается в красный цвет; в присутствии олеиновой кислоты — в желтый.

Реакция на ворвань. Большие примеси ворвани к другим жирам можно обнаружить по неприятному запаху, а также по

сильной красно-бурой окраске, которую дают ворвани при смешивании с крепкой фосфорной кислотой и с концентрированными спиртовыми растворами едких щелочей. Однако эти признаки оказываются недостаточными, если содержание ворвани в смеси других жиров незначительно или если испытуемое вещество содержит полимеризованную или гидрогенизированную ворвань.

Наиболее надежной реакцией для обнаружения ворвани является следующая. В небольшой стеклянный цилиндр с притертой пробкой вносят 1 мл жира, тщательно обезвоженного и обработанного в течение часа при 100—120° С отбелной землей или активированным углем.

Жир растворяют в смеси 6 мл хлороформа и 1 мл ледяной уксусной кислоты. Этот раствор быстро смешивают с 40 каплями 10%-ного свежеприготовленного раствора брома в хлороформе.

При исследовании саломаса берут 5 мл расплавленного жира, растворяют его в смеси 10 мл хлороформа и 1,5 мл ледяной уксусной кислоты и прибавляют 2,5 мл бромного раствора. Ворвань дает при этом быстро исчезающую розовую окраску, а по истечении одной минуты появляется зеленая окраска, которая держится довольно долго. Растительные и животные жиры при такой обработке дают желтую или красновато-желтую окраску.

Реакция на масла крестоцветных. Рапсовое, рыжиковое, горчичное и другие масла крестоцветных распознают путем открытия серы, которую они содержат. Для качественного определения серы берут 25—30 г исследуемого масла, нагревают его в течение нескольких минут с 20 мл 10%-ного раствора едкого натра. Мыльный раствор фильтруют через бумажный фильтр и смачивают фильтратом фильтровальную бумагу, пропитанную уксуснокислым свинцом. Если в масле содержится сера, то бумажка чернеет вследствие образования сернистого свинца.

Масла крестоцветных обладают сравнительно низким числом омыления (около 175) вследствие наличия в них большого количества высокомолекулярной непредельной эруковой кислоты (мол. вес 338). Более или менее значительные примеси этих масел могут быть замечены после определения числа омыления, которое в этом случае должно быть ниже характерного для большинства масел. Одним из признаков масла крестоцветных является также способность мыльных растворов, полученных омылением масла 0,5 н. спиртовым раствором едкого кали, застывать при комнатной температуре с образованием лучистых агрегатов.

Реакция на касторовое масло. При сплавлении касторового масла с калийной щелочью образуется октиловый спирт с характерным запахом и себациновая кислота $C_{10}H_{18}O_4$, которая

хлористым магнием выпадает из подкисленного фильтра в виде кристаллов. Кроме того, касторовое масло можно отличить от других масел по его растворимости в крепком спирте и плохой растворимости при комнатной температуре в петролейном эфире.

Реакция на смоляные кислоты. 1—2 мл жира растворяют при умеренном нагревании в укусуном ангидриде. После охлаждения прибавляют одну каплю серной кислоты уд. вес 1,53 (34,7 мл крепкой серной кислоты растворяют в 35,7 мл дистиллированной воды).

В присутствии смоляных кислот появляется быстро исчезающее фиолетово-красное окрашивание.

Методы качественного определения чистоты и природы жиров

Элаидиновая реакция. Эта реакция дает возможность определить, содержат ли глицериды исследуемого масла значительное количество олеиновой кислоты. Известно, что масла, содержащие много глицеридов олеиновой кислоты, при действии азотистой кислотой или окислов азота превращаются в твердую массу вследствие изомерных превращений олеиновой кислоты в элаидиновую. Глицериды линоленовой и линолевой кислот не изомеризуются в указанных условиях.

Реакцию элаидирования производят следующим образом: к 10 г масла, налитого в пробирку, прибавляют 5 г азотной кислоты (40—42° Вё) и 1 г ртути, тщательно взбалтывают в течение нескольких минут. Затем смесь оставляют в покое на 20 мин, после чего еще раз тщательно взбалтывают одну минуту и с этого момента замечают время затвердевания реакционной смеси. Чистое оливковое масло затвердевает через 1 ч, а кунжутное и сурепное — через 3 ч.

Льняное масло, в состав которого входит относительно мало олеиновой кислоты, не затвердевает в этих условиях, но сильно пенится. Свободные жирные кислоты ведут себя подобно маслам.

Проба Момене. Проба Момене основана на повышении температуры при смешении пяти объемов масла с одним объемом серной кислоты. При смешении с крепкой серной кислотой высыхающих масел, содержащих высоконепредельные глицериды, происходит сильное разогревание смеси, тогда как невысыхающие масла при тех же условиях дают лишь незначительный подъем температуры.

Для определения берут 50 мл масла, которое помещают в стакан емкостью 200 мл. Масло в стакане выдерживают при комнатной температуре. Одновременно при тех же условиях выдерживают сосуд с серной кислотой. Удобно сосуд с серной

кислотой и стакан с маслом ставят для выравнивания температуры в ванну с водой, имеющую температуру, близкую к 20° С. Стакан вытирают полотенцем и помещают его в другой сосуд большего диаметра на слой ваты. Промежутки между стенками сосуда и стакана также заполняют водой, чтобы уменьшить потери тепла. Температуру масла до реакции измеряют термометром, который опускают в стакан, затем в стакан с маслом пипеткой быстро приливают 10 мл крепкой серной кислоты уд. веса 1,84 и смесь энергично помешивают термометром до тех пор, пока температура перестанет подниматься. Разность температур между максимальной и начальной называется числом Момене. Для различных жиров она колеблется в широких пределах (табл. 34).

Таблица 34

Число Момене для различных жиров и масел

Название масел	Повышение температуры в °С	Название жиров	Повышение температуры в °С
Р а с т и т е л ь н ы е м а с л а		Ж и в о т н ы е ж и р ы	
Арахидное	44—75	Костный	49,5
Горчичное		Бараний и бычий	43—58,5
белой горчицы	44—49	Свиное сало	24—27,5
черной горчицы	42—44		
Касторовое	46—47	В о р в а н ь	
Конопляное	95—99	Дельфинья	41—47
Кунжутное	63—68	Тюленья	92
Льняное	103—126	Китовая	92
Маковое	74—88	Тресковый жир	102—116
Оливковое	41,5—45		
Подсолнечное	60—72		
Рыжиковое	82—117		
Хлопковое	75—90		

Реакция для отличия растительных масел от животных жиров

Дигитонинная проба. Эта проба служит одновременно очень чувствительной реакцией для обнаружения и выделения общего содержания стеринов. Ею можно пользоваться для выявления примеси растительного жира к животному.

Испытание ведется следующим образом: навеску жира 50 г в полулитровой колбе омыляют 100 мл спиртового раствора едкого кали (20 г КОН растворяют в 100 мл 70%-ного спирта) в течение получаса на водяной бане. Мыльный раствор разбавляют равным объемом горячей дистиллированной воды и разлагают 50 мл 25%-ного раствора соляной кислоты. Разложение производят при нагревании до появления на поверхности жирных кислот в виде жидкого прозрачного слоя. После этого

кислую воду отфильтровывают от жирных кислот через фильтр из плотной бумаги, а жирные кислоты фильтруют через другой сухой фильтр в стакан.

К отфильтрованным жирным кислотам прибавляют 25 *мл* 1%-ного раствора дигитонина в 96%-ном спирте. Дигитонин, соединяясь со свободными стеринами, превращается в дигитонид. Образующиеся кристаллы дигитонида отделяют от жирных кислот путем промывания на фильтре хлороформом и эфиром. Очищенный от жирных кислот дигитонид в продолжении 10 *мин* кипятят с 3—5 *мл* уксусного ангидрида. Реакционную смесь после охлаждения холодной водой обрабатывают четырехкратным количеством 50%-ного спирта. Полученный при этом уксуснокислый стерин промывают на фильтре 50%-ным спиртом, растворяют в небольшом количестве эфира и раствор выпаривают досуха в фарфоровой чашке. После многократной кристаллизации определяют точку плавления. Температура плавления вещества выше 117°С указывает на идентичность его фитостерину, что может служить доказательством присутствия в испытуемом жире растительного масла. Различные стеринны имеют заметно отличную кристаллическую структуру. Поэтому бывает полезно выделить из полученных выше ацетатов стеринны в чистом виде и просмотреть их под микроскопом. На основании микроскопического исследования также можно судить о происхождении жира, из которого были получены стеринны.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЖИРОВ

Для исследования жиров и сопутствующих им веществ большое значение в последнее время приобрели новейшие физические методы. Начинают широко использоваться спектральные и хроматографические методы, методы радиоактивных изотопных индикаторов и меченых атомов, молекулярная перегонка и ряд других.

Применение новых методов исследования дает возможность изучать такие вопросы в химии жиров, которые не поддавались решению старыми методами или требовали большой затраты труда и времени.

Новейшие методы анализа жиров в заводских лабораториях жировой промышленности пока еще не нашли широкого применения. Они применяются главным образом при научных исследованиях. Однако в ближайшее время эти методы будут использоваться и в заводских лабораториях.

Спектральные методы исследования

Определение способности вещества поглощать свет в различных участках спектра является очень важным методом качественного и количественного анализов жиров и масел.

Количественный спектральный анализ основан на законе Ламберта-Бера. Математическое выражение этого закона описывается уравнением:

$$\lg \left(\frac{I_{\lambda_0}}{I_{\lambda}} \right) = \epsilon c l,$$

где: I_{λ_0} — интенсивность падающего света с длиной волны λ ;
 I_{λ} — интенсивность проходящего света;
 c — концентрация вещества в *г-моль/л*;
 l — длина кювета в *см*;
 ϵ — молярный коэффициент поглощения.

При исследовании жиров и масел применяется спектральный анализ в видимой области спектра (длина волн 400—750 *мкм*), в ультрафиолетовой области (длина волн 200—400 *мкм*) и в инфракрасной области (длина волн 2000—15 000 *мкм*).

Спектральный анализ в видимой области спектра применяется главным образом для обнаружения и количественного определения окрашенных веществ, например пигментов (каротиноидов, хлорофиллов, некоторых производных госсипола и др.).

Для обнаружения этих веществ определяют оптическую плотность масла или его хлороформных растворов при различных длинах волн (λ) и графически выражают зависимость оптической плотности от длины волн. Если в масле содержится несколько пигментов, поглощающих свет в разных участках спектра, то на кривой обнаруживается несколько полос поглощения, характерных для данного вещества или группы веществ. Например, каротиноиды интенсивно поглощают свет при длине волн 440—490 *мкм*, а хлорофиллы при 670 *мкм*. Чем больше содержится этих веществ в масле, тем интенсивнее характерные для них полосы поглощения, что дает возможность судить о содержании пигментов в исследуемом масле или жире.

Спектральный анализ в ультрафиолетовой области применяется для обнаружения и количественного определения главным образом бесцветных веществ, пропускающих видимые лучи, но поглощающих ультрафиолетовые. Он применяется для количественного определения в маслах и жирах непредельных кислот, некоторых продуктов окисления жира, количественного определения синтетических ингибиторов окисления в жирах и для многих других целей. Спектральный анализ в ультрафиолетовой области основан на том, что некоторые участки молекулы бесцветных веществ или группы атомов, входящих в состав молекул, могут поглощать ультрафиолетовые лучи определенной длины волны. Например, жирные кислоты, имеющие две двойные сопряженные связи (изомеры линолевой кислоты), дают спектральную полосу с максимумом поглощения при длине волны

234 мкм, жирные кислоты с тремя сопряженными двойными связями дают две полосы с максимумами поглощения при длине волн 234 и 268 мкм (изомеры линоленовой кислоты). Жирные кислоты с четырьмя сопряженными двойными связями (изомеры арахидоновой кислоты) дают три характерные полосы с максимумами поглощения при длинах волн: 234, 268 и 316 мкм.

В состав большинства натуральных жиров и масел входят непредельные кислоты с изолированными двойными связями (исключение составляет тунговое масло, глицериды которого содержат элеостеариновую кислоту с тремя сопряженными двойными связями). Поэтому для определения содержания в них линолевой, линоленовой и арахидоновой кислот жирные кислоты изомеризуют. Изомеризацию ведут крепкими щелочами в глицерине при нагревании. Затем измеряют интенсивность поглощения света растворами изомеризованных кислот при длинах волн: 234, 268 и 316 мкм. Пользуясь коэффициентами поглощения индивидуальных изомеризованных кислот, при указанных длинах волн находят содержание линолевой, линоленовой и арахидоновой кислот в смеси.

Определение содержания элеостеариновой кислоты в тунговом масле находят путем измерения интенсивности поглощения света раствором тунгового масла в гексане при соответствующей длине волны.

Инфракрасная спектрометрия применяется для установления деталей строения структурных элементов жиров, строения сопутствующих жирам веществ, для определения содержания в гидрированных и модифицированных жирах *транс*-изомеров олеиновой кислоты, для определения содержания первичных и вторичных спиртов в смеси и для многих других целей.

Хроматографические методы исследования

Хроматографический анализ, открытый в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом, получил в усовершенствованном виде широкое применение для разделения и количественного определения сопутствующих жирам веществ, жирных кислот, продуктов окисления жиров, высокомолекулярных спиртов, изомерных веществ и для многих других целей.

Особенностью хроматографического анализа является многократное повторение актов адсорбции — десорбции, ионного обмена или распределения между фазами. Различают следующие виды хроматографии: адсорбционную, распределительную, ионообменную и осадочную. Наиболее широкое распространение в исследовании жиров и сопутствующих им веществ получили адсорбционная и распределительная хроматография.

Сущность адсорбционной хроматографии состоит в том, что сложную смесь различных веществ, растворенную в подходя-

щем растворителе, медленно пропускают через вертикально поставленную стеклянную трубку, заполненную соответствующим сорбентом. В качестве сорбента применяют силикагель, целит, Al_2O_3 , MgO , крахмал, древесный уголь и т. п. Такая трубка, заполненная сорбентом, называется адсорбционной колонкой.

При пропускании через колонку раствора смеси исследуемых веществ происходит разделение этих веществ и каждое из них концентрируется в строго определенном слое сорбента. Если разделяемые вещества окрашены, то по высоте колонки образуется несколько колец, окрашенных в разные цвета. Слой сорбента, содержащий то или иное вещество, вынимают из колонки и извлекают (элюируют) соответствующим растворителем.

Таким образом, например, были разделены, выделены в чистом виде и исследованы три изомера каротина, имеющие одинаковую эмпирическую формулу $C_{40}H_{56}$.

В случае разделения неокрашенных веществ подбирают обычно такие сорбенты и растворители, чтобы выделяемое вещество прочно сорбировалось этим сорбентом. Колонку промывают тем же растворителем от других менее прочно сорбируемых веществ, затем удержанное сорбентом вещество десорбируют специально подобранным растворителем или раствором.

В основе распределительной хроматографии лежит процесс обмена вещества между одним подвижным растворителем и вторым несмешивающимся с ним неподвижным растворителем, который прочно удерживается каким-либо материалом, являющимся носителем неподвижной фазы, т. е. неподвижного растворителя. В качестве носителей неподвижной фазы при распределительной хроматографии выбирают материалы, не сорбирующие разделяемые вещества.

Распределительная хроматография подразделяется на колоночную и бумажную. Сущность колоночной распределительной хроматографии состоит в том, что вертикально поставленную стеклянную трубку (колонку) заполняют носителем неподвижного растворителя (неподвижной фазы), пропитанным этим растворителем, затем через колонку пропускают другой подвижной растворитель, несмешивающийся с неподвижным.

Проходящий через колонку подвижной растворитель собирают одинаковыми небольшими порциями и определяют в них количество исследуемых веществ. Если подвижной растворитель полярный, то с первыми порциями элюата извлекаются наиболее полярные вещества, затем следуют вещества в порядке снижения их полярности.

Распределительная колоночная хроматография нашла применение для разделения и количественного определения жирных кислот, продуктов окисления жиров и для многих других целей.

Существует много вариантов этого метода, используемых для определения жирных кислот. Например, во ВНИИЖе применяется для анализа жирных кислот касторового масла следующий вариант метода, в котором в качестве носителя неподвижной фазы используется препарированный силиконовый каучук.

Стеклянную колонку заполняют небольшим слоем (100 мм) специальным образом подготовленного силиконового каучука, пропитанного бензолом, который является неподвижной фазой. Затем в колонку вносят навеску выделенных из касторового масла жирных кислот в бензоле и через колонку медленно пропускают смесь метанола с ацетоном, насыщенную водой. Собирают по 10 мл элюата и титруют каждую порцию элюата 0,05 н. раствором NaOH. Одновременно проводят контрольный опыт без навески вещества. Рицинолевая кислота вследствие большей полярности извлекается раньше, чем олеиновая, а олеиновая раньше, чем стеариновая.

Содержание разделенных жирных кислот определяют по количеству щелочи, пошедшей на титрование соответствующих данной кислоте порций элюатов, с учетом молекулярного веса кислоты.

Сущность бумажной распределительной хроматографии состоит в том, что на полоску бумаги наносят микрокаплю раствора исследуемой смеси веществ, полоску помещают в герметически закрывающуюся камеру, насыщенную парами растворителя, и тот конец бумаги, на который нанесено вещество, опускают в кювету с подвижным растворителем (подвижной фазой), насыщенным водой. Бумага имеет сильное сродство с водой, содержащейся в растворителе, и ее можно рассматривать как носитель неподвижной водной фазы.

Когда подвижный растворитель начинает медленно двигаться через участок бумаги, содержащей растворенное вещество, происходит распределение этого вещества между подвижной органической и неподвижной водной фазами. При непрерывном потоке подвижного растворителя смесь веществ вследствие различия в коэффициентах распределения между подвижным и неподвижным растворителями разделяется на составные части.

В таком виде бумажная хроматография применима при исследовании водорастворимых органических соединений (аминокислот, пептидов, углеводов, аминов, водорастворимых витаминов, алколоидов и т. п.), что же касается жирных кислот, глицеридов и других не растворимых в воде веществ, то для их исследования применяется бумажная хроматография с использованием принципа «обращенных фаз». В этом случае исследуемое вещество растворяют в гидрофобном органическом растворителе, который является неподвижной фазой, и разде-

ление на компоненты происходит вследствие непрерывного распределения вещества между неподвижной гидрофобной и подвижной гидрофильной фазами.

При разделении на бумаге смеси предельных и непредельных кислот было обнаружено, что некоторые вполне определенные предельные жирные кислоты локализуются на бумаге в тех местах, где и некоторые вполне определенные непредельные кислоты. Такие кислоты получили название «критических пар».

Например, «критические пары» составляют: олеиновая и пальмитиновая кислоты, линолевая и миристиновая, линоленовая и лауриновая, эйкозановая и стериновая кислоты. «Критические пары» кислот имеют одинаковые или близкие коэффициенты распределения, поэтому не разделяются на бумаге. Для разделения критических пар кислот применяют различные приемы, однако наибольшее распространение получило двойное хроматографирование: одновременное хроматографирование смеси исходных кислот и тех же кислот после исчерпывающего гидрирования или смеси исходных кислот и насыщенных кислот, выделенных тем или иным методом после окисления ненасыщенных кислот.

Бумажная хроматография вследствие простоты и доступности получила широкое распространение при разделении и количественном определении жирных кислот, глицеридов и многих других веществ. Существует много вариантов этого метода, отличающихся друг от друга типом применяемой бумаги, подвижной и неподвижной фазами, способом окраски разделенных на бумаге пятен, методами количественного определения разделенных жирных кислот или глицеридов.

Ниже приводится краткое описание одного из вариантов метода бумажной хроматографии, применяемого во ВНИИЖе для разделения и количественного определения жирных кислот.

Для хроматографирования применяют бумагу марки Б (для быстрого впитывания) Ленинградской бумажной фабрики № 2. Бумагу промывают в хроматографической камере 70%-ной уксусной кислотой до обесцвечивания стекающей с конца бумаги жидкости. Промытую бумагу высушивают на воздухе и пропитывают (импрегнируют) керосином, насыщенным уксусной кислотой.

Далее отмечают на бумаге карандашом линию старта на расстоянии 9 см от верхнего края полосы. На линии старта отмечают карандашом точки с интервалами по 2 см. С помощью микропипетки наносят на каждую точку раствор испытуемых жирных кислот известной концентрации в смеси метанола и бензола (30 : 70).

Далее производят проявление хроматограммы методом нисходящей хроматографии в герметически закрывающейся камере, представляющей собой стеклянный цилиндр высотой 50 см

и диаметром 28 см. Внутри камеры, в верхней ее части, закреплен стеклянный лоток для подвижного растворителя. На дно камеры помещают стеклянные чашечки с подвижным растворителем для насыщения его парами пространства камеры. Бумажную полосу с нанесенными на нее жирными кислотами укрепляют выше линии старта в лотке так, чтобы другой конец бумаги свободно висел в камере. Камеру плотно закрывают, оставляют некоторое время для насыщения парами растворителя, затем через капельную воронку в крышке камеры наливают в лоток 90%-ную уксусную кислоту, насыщенную керосином. Бумажная полоска начинает впитывать кислоту, и та медленно начинает продвигаться сверху вниз. При этом отдельные жирные кислоты вследствие различия их коэффициентов распределения между подвижной и неподвижной фазами продвигаются с различной скоростью вслед за подвижным растворителем. Таким образом, происходит разделение жирных кислот.

После того, как линия фронта продвинется на 30—35 см, камеру открывают, кислоту удаляют с бумаги подсушиванием и бумагу обрабатывают раствором уксуснокислой меди для перевода разделенных жирных кислот в медные соли. Бумагу промывают водой, затем обрабатывают раствором железисто-синеродистого калия или рубидиоводородной кислотой для окрашивания медных солей кислот. При этом на бумаге проявляются отчетливые пятна (отстоящие друг от друга на разных расстояниях) разделенных жирных кислот.

Каждая насыщенная жирная кислота с различной длиной углеродной цепи занимает вполне определенное место на полосе бумаги при данных условиях хроматографирования. Место кислоты характеризуется специальной константой, обозначаемой символом R_f , который представляет собой отношение расстояния от линии старта до центра пятна данной кислоты к расстоянию от старта до линии фронта. Ниже приводятся примерные значения R_f для некоторых предельных кислот при проявлении хроматограмм 90%-ной уксусной кислотой.

Кислота	R_f
Капроновая	0,57
Лауриновая	0,43
Миристиновая	0,30
Пальмитиновая	0,21
Стеариновая	0,15

Сравнивая вычисленные значения R_f со значениями «свидетелей», т. е. индивидуальных жирных кислот, находят, какие кислоты входят в состав исследуемой смеси; свидетели наносят на ту же бумагу, что и исследуемый образец.

Для количественного определения жирных кислот пятна фотометрируют (или полосу бумаги пропускают через денси-

тометр). По интенсивности окраски пятен и их площади вычисляют содержание в смеси соответствующих жирных кислот, пользуясь калибровочными графиками.

В последнее время широкое распространение в исследовании жиров получила газо-жидкостная хроматография. Сущность этого метода состоит в том, что обогреваемую колонку заполняют высокодисперсным порошком, например кизельгуром, равномерно смоченным небольшим количеством нелетучей жидкости, служащей неподвижной фазой. Колонку нагревают до определенной постоянной температуры и в головную часть колонки вводят исследуемое вещество. Через колонку с постоянной скоростью пропускают инертный газ (азот, аргон), скорость которого контролируют ротаметром. При этом исследуемые вещества испаряются, переносятся газом, растворяются в неподвижной жидкости, вновь испаряются и т. п. Скорость перемещения разделяемых веществ по колонке увеличивается со снижением растворимости их паров в жидкости, вследствие чего происходит разделение смеси на компоненты. Выходящий из колонки газ проходит через термоанализатор или другой регистрирующий прибор, контролирующий состав газа. Этими приборами снимается выходная кривая, по которой определяется состав смеси и количественное содержание в смеси отдельных веществ.

В настоящее время изготавливаются автоматические газхроматографы, позволяющие быстро, просто и точно анализировать очень малые количества веществ. С помощью газо-жидкостной хроматографии можно весьма точно анализировать смеси метиловых эфиров предельных и непредельных жирных кислот, смеси жирных спиртов и других веществ.

Методы меченых атомов и радиоактивных изотопных индикаторов

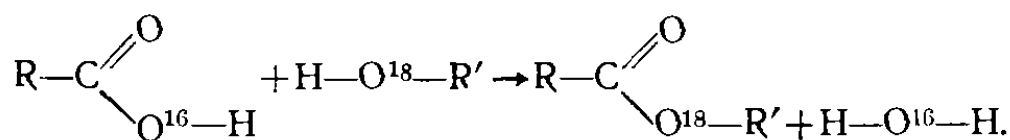
Методы меченых атомов и радиоактивных индикаторов в последнее время находят применение при углубленном изучении сложных вопросов в химии жиров, в том числе при изучении механизма окислительных процессов глицеридов и карбоновых кислот, механизма гидролиза жиров, диффузии различных глицеридов.

В основе метода меченых атомов лежит явление изотопии. Изотопами называются атомы одного и того же элемента с разными массовыми числами. Природный кислород, например, состоит из трех изотопов с массовыми числами 16, 17 и 18. На 99,758 частей изотопа 16 приходится 0,039 частей изотопа 17 и 0,203 части изотопа 18.

Все изотопы данного элемента имеют близкие химические свойства и их роль в химических процессах изоптически одинакова. Поэтому, изучая поведение одного изотопа, можно су-

дуть о поведении более распространенного изотопа того же элемента. В качестве изотопных индикаторов применяют обычно редкие стабильные изотопы водорода, кислорода и азота, которые вводят в молекулу соединения или добавляют к основной изотопической смеси. Повышенное содержание таких изотопов регистрируют масспектрометром.

С помощью изотопа кислорода O^{18} был изучен механизм образования сложных эфиров. Оказалось, что молекула выделяющейся воды образуется из гидроксила кислоты и водорода спирта, а не из гидроксила спирта и водорода карбоксильной группы, а именно:



С помощью изотопа водорода можно определять водородные числа жиров, а следовательно, их йодные числа.

Сущность метода радиоактивных изотопных индикаторов состоит в том, что в молекулу изучаемого вещества вводят искусственно получаемый радиоактивный изотоп, например изотоп C^{14} , отличающийся большим периодом полураспада. Затем проводят соответствующую реакцию и выделяют продукты реакции, в которых определяют содержание изотопа C^{14} . Обнаружение или определение радиоактивных изотопов производят при помощи методов, основанных на ионизационном эффекте радиоактивных излучений. Метод радиоактивных индикаторов очень чувствителен и специфичен. Поэтому активность излучения можно определять без предварительного отделения полученных продуктов реакции от смеси неактивных веществ, что упрощает исследование.

Интерферометрический метод

С помощью интерферометров можно определять с очень большой точностью разность показателей преломления. Поэтому интерферометры применяют для измерения небольших изменений показателя преломления, небольших концентраций вещества в растворах и для других целей.

В жировой промышленности интерферометры применяют для изучения кинетики окисления жира, для определения содержания гидрофильных веществ в растительных маслах, собственно влаги в растительных маслах, небольших содержаний жира в шроте и оболочках семян, содержание бензина в шроте и для многих других целей.

При определении собственно влаги в масле навеску тщательно перемешивают с глицерином. При этом вода переходит в глицерин. Затем смесь центрифугируют. В одну кювету интер-

ферометра наливают исходный глицерин, а в другую глицериновую вытяжку. Отсчитывают по барабану интерферометра рефрактометрическую разницу и на основании полученных результатов вычисляют содержание собственно влаги в масле.

При определении содержания жира в шроте берут около 2 г измельченного материала, помещают навеску в фарфоровую ступку и растирают с 2—3 г песка 2 мин. В растертую смесь приливают 6—7 г монобромнафталина или моноклорнафталина, снова растирают смесь 3 мин и фильтруют. Часть жидкости переносят в правую кювету интерферометра, а в левую кювету наливают чистый монобромнафталин или моноклорнафталин.

После выравнивания температуры производят пять отсчетов рефрактометрической разницы по барабану компенсационного винта интерферометра и выводят среднее значение разности.

Содержание жира в % (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{\Delta m_1 \beta p}{a (1,0 - 0,01 \Delta m_1 \beta)},$$

где: $\Delta m_1 = 1,02 \cdot \Delta m - 0,002 \cdot \Delta m^2$ (здесь Δm — число делений на барабане компенсационного винта);

p — вес монобромнафталина в г;

a — навеска исследуемого материала в г;

β — фактор. Его находят из формулы:

$$\beta = \frac{100ax}{(100p + ax) \Delta m_1}.$$

Показатель преломления

Показателем, или коэффициентом, преломления называют отношение скорости света в пустоте к скорости света в данной среде (в веществе).

Показатель преломления зависит от температуры и длины волны падающего света. Измерение его обычно производят по отношению к воздуху.

Показатель, или коэффициент, преломления, обозначенный через n может быть представлен как отношение синуса угла падения луча α к синусу угла его преломления β :

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}.$$

Луч света, идущий из среды одной плотности, например воздуха, в среду другой плотности, например масла, претерпевает преломление, т. е. проходит под некоторым углом к первоначальному направлению (рис. 11).

Для определения показателя преломления пользуются рефрактометрами различных систем.

Устройство рефрактометров основано на следующем принципе: если луч света из среды с большим преломлением попадает в среду с меньшим преломлением, то при изменении угла падения можно достичь такого положения, при котором луч совсем не попадает во вторую среду, а претерпевает полное отражение от ее поверхности; тогда вместо измерения угла отклонения светового луча определяют угол полного его отражения.

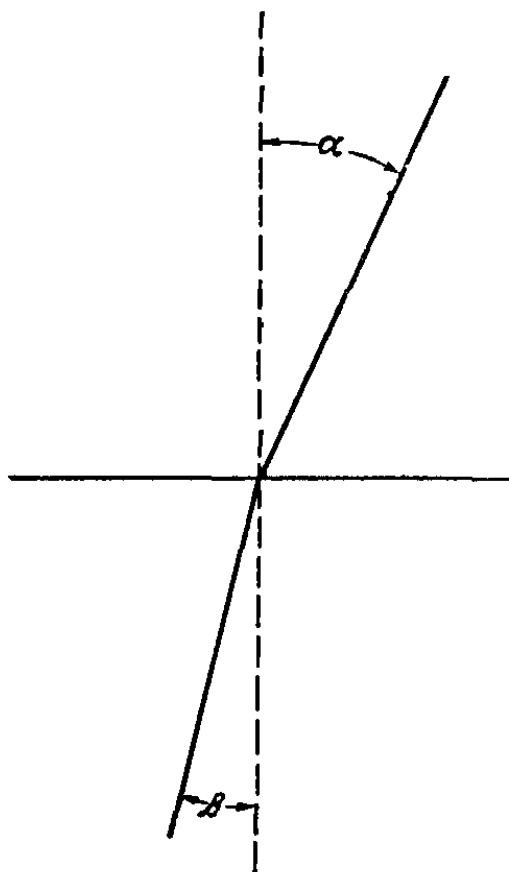


Рис. 11. Преломление луча при переходе из одной среды в другую.

Величина показателя преломления зависит от природы жира, от свойств жирных кислот и оказывается тем выше, чем больше входит в состав жира непредельных кислот. На показатель преломления жира влияет температура, при которой производят наблюдение. Изменение показателя преломления при изменении температуры на 1°C называется температурным коэффициентом. Последний у различных веществ неодинаков. Для большинства растительных масел этот коэффициент составляет 0,00035.

Определение показателя преломления производят обычно при температуре 20°C . Показатель преломления можно определить и при другой температуре, но в этом случае необходимо приводить его к 20°C по следующей формуле:

$$n^{20} = n^{t^{\circ}} - (20 - t) 0,00035,$$

где: n^{20} — показатель преломления при 20°C ;
 $n^{t^{\circ}}$ — показатель преломления при температуре опыта;
 t — температура, при которой производят определение;
 0,00035 — температурный коэффициент.

Показатель преломления зависит от длины световой волны. Чем меньше длина волны, тем больше отклоняется луч и тем больше показатель преломления. Показатель преломления обычно относят к длине волны натриевого пламени и обозначают знаком $n_D^{t^{\circ}}$, где t° — температура, при которой определен показатель преломления; D — длина волны натриевого пламени.

Определение показателя преломления выполняется очень быстро, в течение нескольких минут, причем для определения требуется всего две-три капли исследуемого вещества.

Для жиров и масел показатель преломления является очень важной физической характеристикой. Показатель преломления жиров и масел выше, чем у выделенных из них жирных кислот (табл. 35).

Таблица 35

Показатель преломления $n_D^{60^\circ}$ некоторых жиров и масел и выделенных из них жирных кислот

Жир	Показатель преломления	
	жира	смеси жирных кислот
Льняное	1,4660	1,4546
Маковое	1,4586	1,4506
Подсолнечное	1,4610	1,4530
Хлопковое	1,4570	1,4460
Кунжутное	1,4561	1,4461
Сурепное	1,4667	1,4491
Касторовое	1,4636	1,4546
Арахидное	1,4545	1,4461
Оливковое	1,4548	1,4410
Пальмовое	1,4510	1,4441
Какао	1,4496	1,4420
Пальмоядровое	1,4431	1,4310
Кокосовое	1,4431	1,4295
Свиное сало	1,4410	1,4395
Говяжье сало	1,4539	1,4375
Баранье сало	1,4510	1,4374
Коровье масло	1,445—1,448	1,437—1,439

Показатель преломления различных растительных масел колеблется в широких пределах (табл. 36).

Преломляющая способность зависит от жирно-кислотного состава глицеридов жиров и масел. Так, с увеличением молекулярного веса, йодного числа и гидроксильного числа жирных кислот показатель преломления жиров увеличивается. Он возрастает также при наличии в жире глицеридов жирных кислот с сопряженными двойными связями. Поэтому показатель преломления тунгового масла, содержащего глицериды элеостеариновой кислоты с тремя сопряженными двойными связями, значительно выше, чем у льняного масла, глицериды которого содержат линоленовую кислоту с тремя изолированными двойными связями.

Показатель преломления в лабораторной практике применяется для качественной характеристики жиров, а также для

**Показатель преломления растительных масел и жидких
животных жиров при 20 °С, n_D^{20}**

Масло	Показатель преломления
Тунговое	1,518—1,520
Льняное	1,480—1,485
Конопляное	1,475—1,478
Маковое	1,473—1,475
Подсолнечное	1,474—1,476
Рыжиковое	1,475—1,478
Хлопковое	1,470—1,474
Кунжутное	1,473—1,476
Масло черной горчицы	1,4736—1,4740
Масло белой горчицы	1,4736—1,4733
Оливковое	1,467—1,471
Касторовое	1,477—1,479

приблизительного определения степени их ненасыщенности. Широко пользуются им и для количественного определения содержания жира в семенах, жмыхах и шротах.

Определение показателя преломления имеет особенно важное значение при анализе глицерина. По нему можно определить процентное содержание глицерина в водных растворах. Этот способ является наиболее быстрым и достаточно надежным. Результаты получаются с точностью 0,25—0,5%. Определение обычно производят при температуре 20 °С и содержание глицерина находят по показателю преломления при помощи специальных таблиц (см. Приложение).

Если показатель преломления определен не при 20 °С, а при иной температуре, то, чтобы воспользоваться этими таблицами, его приводят к 20 °С, пользуясь поправочными коэффициентами, величина которых изменяется в зависимости от содержания глицерина в растворе или соответственно от величины его удельного веса.

Ниже приводятся поправки на изменение показателя преломления водных растворов глицерина различного удельного веса при изменении температуры на 1 °С.

Удельный вес	Поправочный коэффициент
1,00000 (вода)	0,00008
1,11468	0,00021
1,16270	0,00022
1,19296	0,00023
1,24049	0,00025
1,25350	0,00032

Определение показателя преломления при помощи универсального рефрактометра. Универсальный рефрактометр РЛУ (рис. 12) имеет две прямоугольные флинтglassовые призмы. Между призмами, когда они сложены, имеется зазор, равный приблизительно 0,15 мм, в котором помещается исследуемое вещество. Нижняя призма служит для освещения, а верхняя соз-

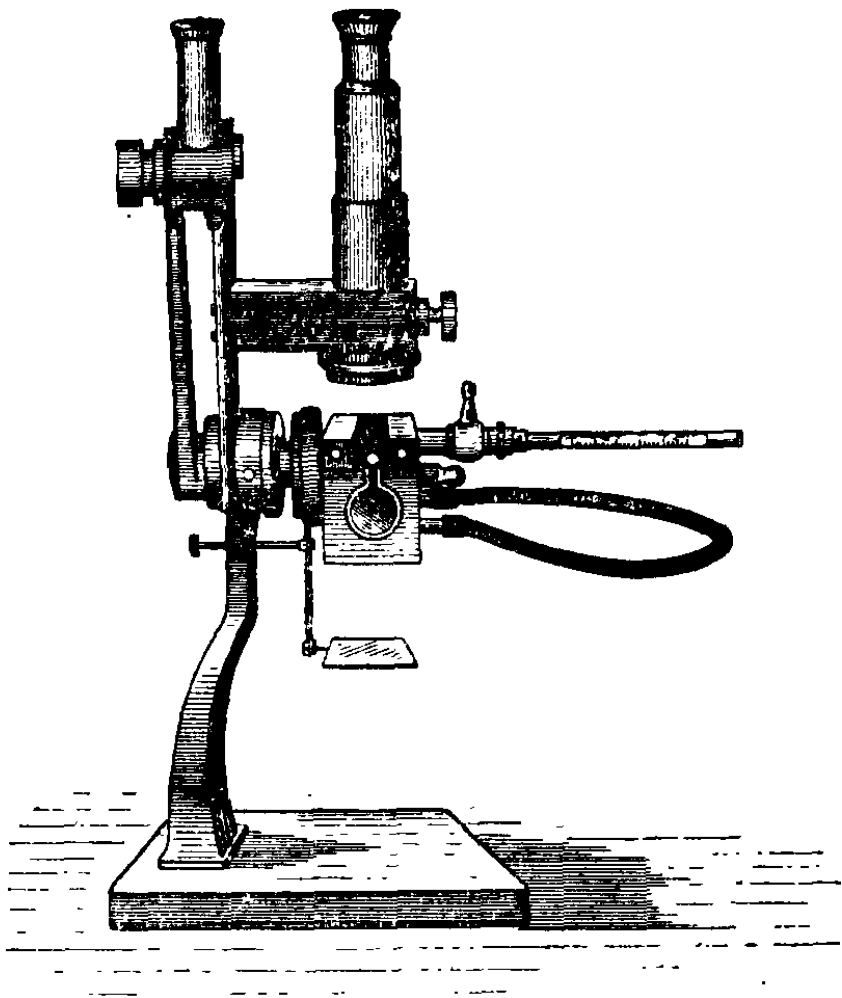


Рис. 12. Универсальный рефрактометр РЛУ.

дает предельный угол преломления или полного внутреннего отражения. Призмы заключены в оправы, в которых имеется полое пространство для циркуляции воды, сообщающей веществу на призме определенную температуру. В приборе имеется труба с окуляром, соединенная с сектором, имеющим шкалу в единицах показателя преломления. Перед исследованием через полую оправу призм рефрактометра пропускается ток воды, имеющей температуру, близкую к 20°C .

После того как установится температура, призмы раздвигают и вытирают ватой, сначала смоченной эфиром, а затем сухой. На нижнюю призму пипеткой или стеклянной палочкой наносят несколько капель испытуемого масла. Призмы соединяют, запирают замком и ставят зеркало и окуляр прибора так, чтобы в поле зрения было отчетливо видно пересечение нитей.

При помощи алидады, снабженной нониусом, поворачивают систему призм до совпадения границы темной и светлой части

поля зрения с точкой пересечения нитей. Граница эта обычно бывает в виде разноцветной полосы. Вращением компенсаторного винта устанавливают резкую границу между темной и светлой частями поля зрения. После этого граница затемненной части уже подводится точно в точку пересечения нитей. Далее

на секторе прибора при помощи лупы отсчитывают показатель преломления.

Закончив определение, масло удаляют с поверхности призм ватой, смоченной эфиром, затем призму вытирают сухой ватой или мягкой чистой тряпочкой.

При помощи рефрактометра РЛУ можно определить показатель преломления веществ в пределах 1,3—1,7 с точностью $\pm 0,001$.

Определение показателя преломления рефрактометром ИРФ-22. Универсальный рефрактометр ИРФ-22 (рис. 13) позволяет определять показатель преломления жидкостей в интервале 1,3—1,7 с точностью $\pm 0,0002$.

Рефрактометр состоит из следующих основных частей: корпуса, измеритель-

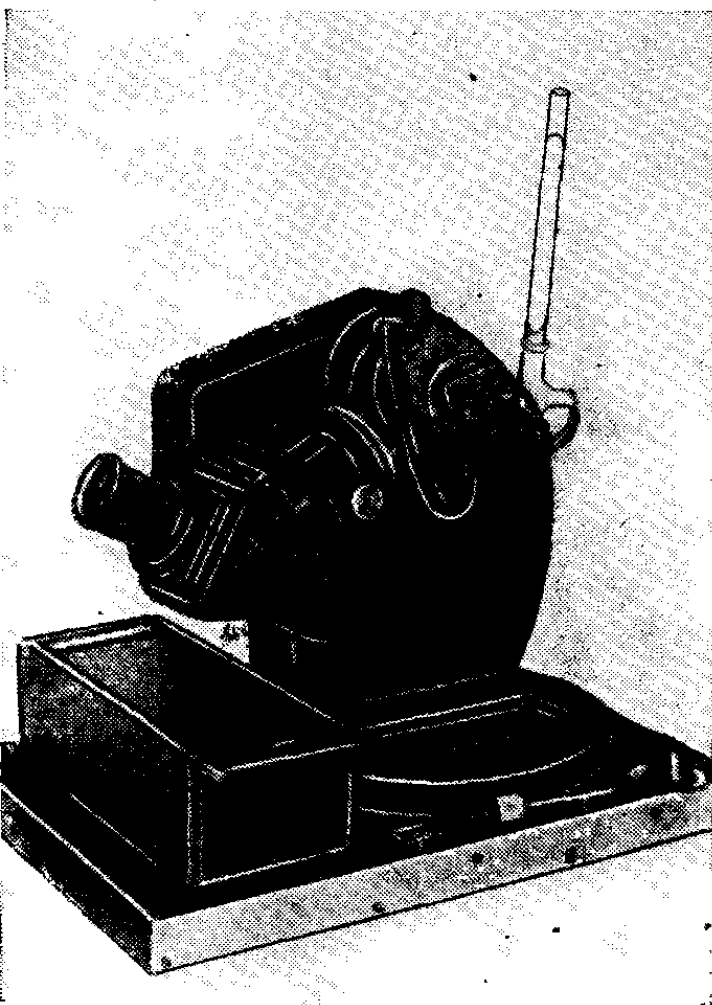


Рис. 13. Универсальный рефрактометр ИРФ-22.

ной головки и зрительной трубы с отсчетным устройством. Измерительная головка, смонтированная на корпусе прибора, представляет два литых полушария, которые служат оправами измерительной и осветительной призм. Для поддержания постоянной температуры при испытании вещества в оправах призм имеются камеры, через которые пропускают воду. В оправу призм ввинчен термометр. Для поддержания постоянной температуры воду пропускают через ультратермостат. Измерительная головка соединена со шкалой отсчетного устройства, расположенного внутри корпуса прибора.

Для устранения окрашенности наблюдаемой границы раздела при измерении в белом свете и определения средней дисперсии вещества служит компенсатор, состоящий из двух призм. Посредством маховичка призмы можно вращать одновременно в разные стороны, меняя при этом дисперсию компенсатора и

устраняя цветную кайму границы раздела. Вместе с компенсатором вращается барабан со шкалой, по которой определяют среднюю дисперсию вещества.

На обратной стороне корпуса имеется маховичок, вращая который, подводят границу светотени в центр пересечения нитей.

Определение показателя преломления рефрактометром-сахарометром. Этот рефрактометр по устройству несколько проще описанных выше универсальных и имеет ограниченную шкалу (рис. 14). В рефрактометре-сахарометре нижняя полупризма укреплена неподвижно, а верхняя откидная. Небольшая трубка с окуляром и объективом может перемещаться вдоль радиальной шкалы. Радиальная шкала заключена внутри прибора и отградуирована в единицах показателя преломления.

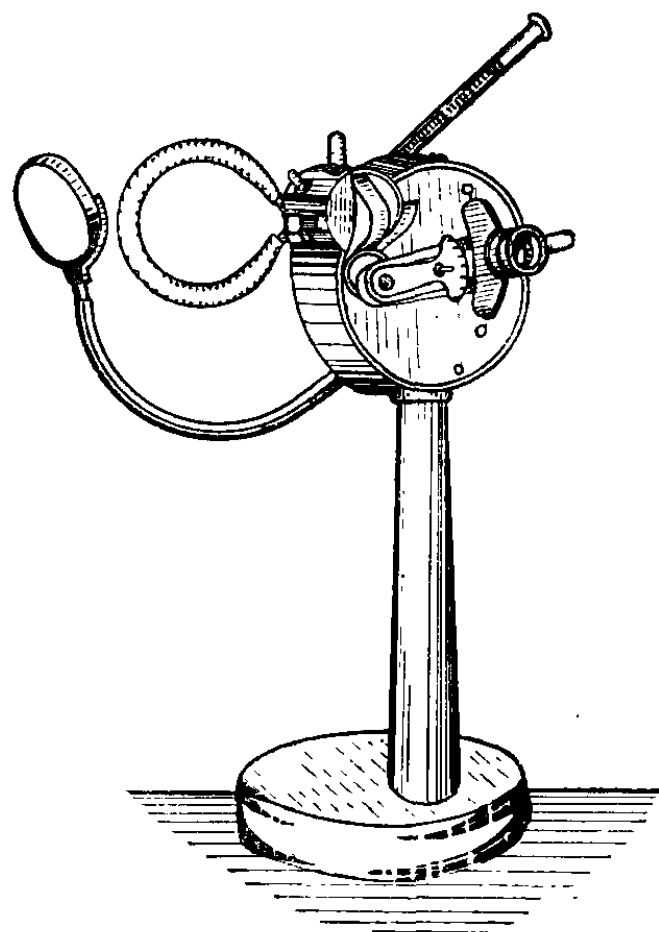


Рис. 14. Рефрактометр-сахарометр.

При пользовании этим прибором источником света может служить дневной свет или электрическая лампочка. Пучок света, отражаемый зеркальцем, укрепленным на изогнутом стержне, должен быть направлен на четырехугольный прорез в оправе верхней призмы. Прорез, через который свет не должен поступать во время опыта, закрывают металлической ширмочкой.

При помощи пипетки или стеклянной палочки на поверхность нижней полупризмы наносят несколько капель исследуемого вещества и опускают верхнюю призму на нижнюю. Перед отсчетом показателя преломления окуляр устанавливают на резкость, затем рукоятку с окуляром перемещают в крайнее нижнее положение. При правильном освещении в окуляре можно видеть светлое поле, а на нем две шкалы и кружок со скрещивающимися нитями. Перемещая постепенно рукоятку с окуляром вверх, рассматривают границу затемненной верхней части поля зрения.

Граница между темной и светлой частями поля должна быть резкой. Если граница не достаточно резка, то поворотом компенсатора вокруг собственной оси устраняют радуго. После этого, перемещая рукоятки с окуляром, переводят границу между темным и светлым полями в центр пересечения нитей. Не

отнимаемая глаз от окуляра, отсчитывают соответствующее деление по шкале.

В этом рефрактометре имеется две шкалы — левая, показывающая показатель преломления, и правая — соответствующая проценту сахара в водных растворах. При определении показателя преломления жиров и масел следует пользоваться только левой шкалой.

После окончания испытания призмы рефрактометра протирают ватой, смоченной эфиром, а затем сухой ватой. Рефрактометр должен быть установлен таким образом, чтобы при помещении между призмами дистиллированной воды граница затемненной части поля зрения при 20 °С соответствовала нулевому делению шкалы, предназначенной для раствора сахара.

Таблица 37
Зависимость коэффициента преломления от температуры

Температура в °С	Коэффициент преломления воды
5	1,33368
10	1,33354
15	1,33329
20	1,33295
30	1,33200
40	1,33069
50	1,32906
60	1,32719

Проверка рефрактометров. Для проверки рефрактометров пользуются чистой, не содержащей воздуха, дважды перегнанной дистиллированной водой. Две капли такой воды наносят на поверхность призмы и определяют ее коэффициент преломления при разных температурах. Результаты сравнивают с данными, приведенными в табл. 37. Если они совпадают,

то считают, что рефрактометр установлен правильно.

При несовпадении результатов с помощью специального винта, ключ к которому имеется у каждого прибора, производят юстировку рефрактометра. Для этого аппарат устанавливают на значение показателя преломления, указанное в таблице, и с помощью ключика подводят границу затемненной части поля зрения к точке пересечения нитей.

Удельный вес

Удельным весом называется отношение веса жира при температуре 20 °С к весу того же объема воды при температуре 4 °С. Удельный вес жиров и масел меньше единицы и колеблется в пределах 0,908—0,970. Ниже приводится удельный вес некоторых жиров.

Удельный вес жиров

Говяжье сало (15°)	0,925—0,953
Касторовое масло (20°)	0,950—0,970
Кокосовое масло (15°)	0,925—0,926
Жир морского зверя (20°)	0,920—0,935
Кориандровое масло (15°)	0,919—0,923
Рапсовое масло (20°)	0,908—0,915

Льняное масло (20°)	0,928—0,936
Соевое масло (20°)	0,921—0,931
Конопляное масло (20°)	0,922—0,932
Кукурузное масло (15°)	0,924—0,926
Подсолнечное масло (15°)	0,920—0,927
Хлопковое масло (15°)	0,918—0,932

Удельным весом пользуются также при вычислении веса жиров и масел в емкостях, если известен их объем.

Определение удельного веса производят для установления концентрации водных растворов глицерина в расщепительно-глицериновом производстве.

Удельный вес жиров и масел обычно определяют при температуре 20°С и относят к воде при 4°С, а удельный вес водных растворов глицерина относят к воде при 20°С. Удельный вес, найденный при другой температуре, приводят к температуре 20°С.

Удельный вес обозначается следующими символами: d_4^{20} или d_{20}^{20} .

Удельный вес можно определять тремя способами: пикнометром, гидростатическими весами Мора-Вестфала и ареометром. Наиболее точный способ — пикнометрический, а наименее точный ареометрический.

Определение удельного веса пикнометром. Пикнометр (рис. 15) представляет собой небольшой стеклянный сосуд с притертой пробкой. Пикнометры изготовляют объемом от 2 до 50 мл. На горлышке их имеется метка, указывающая предел заполнения пикнометра.

Для определения удельного веса тщательно вычищенный, высушенный и взвешенный на аналитических весах пикнометр наполняют дистиллированной водой, имеющей комнатную температуру. Наполнение производят пипеткой так, чтобы избежать образования стойких пузырьков воздуха и попадания отдельных капелек воды на горлышко пикнометра выше метки. Наполненный немного выше метки пикнометр погружают в сосуд с водой, имеющей температуру, близкую к 20°С. Поверхность воды в сосуде должна быть немного выше метки на горлышке пикнометра. При данной температуре пикнометр выдерживают до тех пор, пока уровень мениска в нем не перестанет изменяться (примерно 30 мин). Уровень воды устанавливают по верхнему мениску.

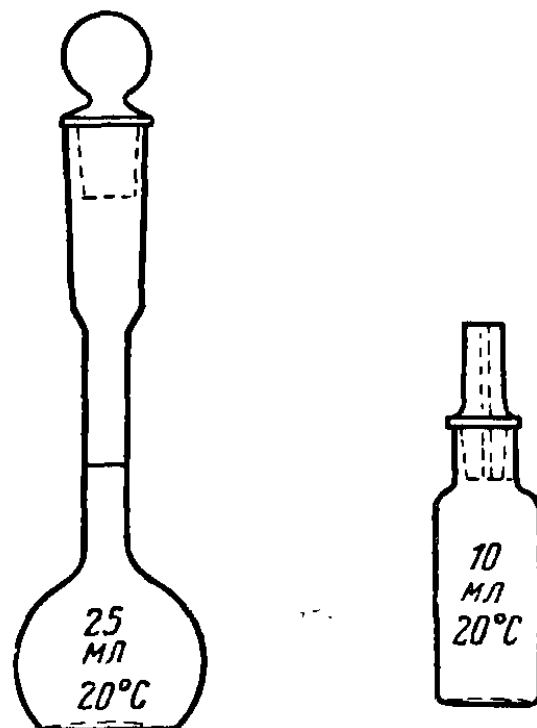


Рис. 15. Пикнометры.

Избыток воды в пикнометре отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой, свернутой в трубочку. После этого внутренние стенки горлышка вытирают фильтровальной бумагой, пикнометр снаружи тщательно обтирают чистым полотенцем и взвешивают.

Если пользуются капиллярным пикнометром, то избыток воды после заполнения пикнометра выступает из капилляра стеклянной пробки. Лишнюю воду снимают фильтровальной бумагой. Определение веса исследуемого масла в объеме пикнометра производят так же, как и определение веса воды.

Удельный вес вычисляют следующим образом:

вес воды в объеме пикнометра при температуре $t_1 = A_{t_1}$,
 вес масла в объеме пикнометра при температуре $t_2 = B_{t_2}$.
 Плотность воды при температуре $t_1 = \gamma$ (табл. 38).

Таблица 38

Плотность воды при разных температурах

Температура в °С	Плотность	Температура в °С	Плотность	Температура в °С	Плотность
0	0,999867	14	0,999271	28	0,996258
1	0,999926	15	0,999126	29	0,995969
2	0,999968	16	0,998969	30	0,995672
3	0,999992	17	0,998800	31	0,995366
4	1,000000	18	0,998621	32	0,995051
5	0,999992	19	0,998430	33	0,994728
6	0,999968	20	0,998229	34	0,994397
7	0,999929	21	0,998017	35	0,994058
8	0,999876	22	0,997795	36	0,993711
9	0,999808	23	0,997563	37	0,993356
10	0,999727	24	0,997321	38	0,992993
11	0,999632	25	0,997069	39	0,992622
12	0,999524	26	0,996808	40	0,992244
13	0,999404	27	0,996538		

Первоначально определяют точный объем пикнометра

$$V = \frac{At_1}{\gamma} \text{ мл.}$$

Так как плотность воды при 4°С равна 1, то полученный по предыдущей формуле объем пикнометра точно соответствует весу воды в его объеме при 4°С. Зная вес воды при 4°С в объеме данного пикнометра, подсчитывают удельный вес масла при температуре t_2

$$d_4^{t_2} = \frac{B_{t_2}}{V} .$$

Для пересчета удельного веса, определенного при температуре t_2 , на удельный вес при 20°C при температуре воды 4°C , можно пользоваться формулой

$$d_4^{20} = d_4^{t_2} + \alpha (t_2 - 20),$$

где α — коэффициент температурного расширения исследуемого жира.

Практически для большинства жиров принимают $\alpha = 0,0007$. В международной практике этот коэффициент принимается равным $0,00068$.

Точность определения по этому методу $\pm 0,0002$. Между двумя параллельными определениями допускается расхождение не более $0,0004$.

Пример. Определить удельный вес хлопкового масла, если вес пикнометра с дистиллированной водой $33,2620$ г, вес пустого пикнометра $8,4478$ г, вес воды в объеме пикнометра $24,8142$ г.

Вес дистиллированной воды определяли при температуре 21°C . При этой температуре плотность воды (табл. 39) равна $0,998017$.

Вычисляют объем пикнометра:

$$V = \frac{24,8142}{0,998017} = 24,865 \text{ мл.}$$

Это соответствует весу воды в объеме пикнометра при 4°C $24,865$ г. Вес пикнометра с маслом $31,5710$ г; вес пустого пикнометра $8,4478$ г; вес масла в объеме пикнометра $23,1232$ г.

Вес масла определялся при температуре 22°C .

Удельный вес при 22°C

$$d_4^{22} = \frac{23,1232}{24,865} = 0,9229.$$

Далее полученный удельный вес хлопкового масла приводят к 20°C

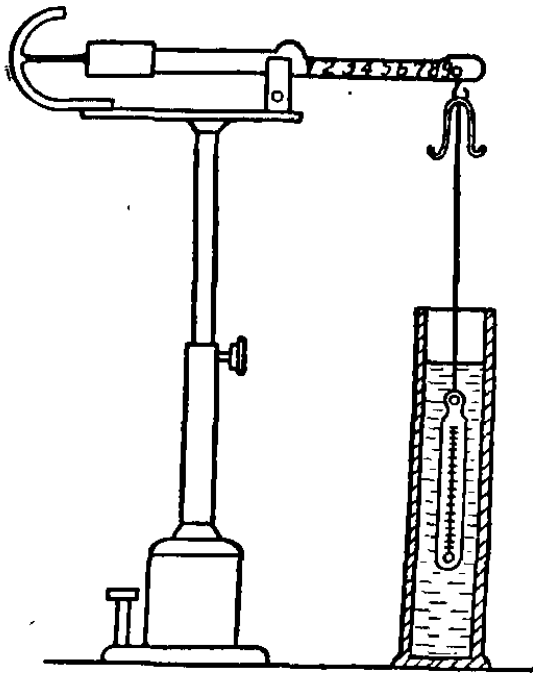
$$d_4^{20} = 0,9229 + 0,0007 (22 - 20) = 0,9229 + 0,0014 = 0,9243.$$

Определение удельного веса гидростатическими весами Мора-Вестфалья. Принцип определения удельного веса с помощью весов Мора-Вестфалья (рис. 16) основан на законе Архимеда: «Всякое тело, погруженное в жидкость, теряет в своем весе столько, сколько весит вытесненная им жидкость».

Весы Мора-Вестфалья состоят из установленного на призме коромысла с висящим на конце его поплавком и неподвижного штатива, имеющего внизу регулировочный винт, а наверху острие. Коромысло имеет два плеча: одно короткое и широкое с острием на конце, которое в случае равновесия устанавливается на одной линии с острием на штативе; другое плечо длинное и тонкое, имеет 9 делений. Десятое деление соответствует крючку,

к которому на тонкой проволочке из нержавеющей материала подвешивается стеклянный поплавок.

Вес поплавка подобран таким образом, чтобы он точно уравнивал коромысло в воздухе. Весы Мора-Вестфalia снабжены пятью разновесами, причем два из них имеют одинаковый вес, точно равный весу воды при температуре 20 °С, вытесняемой поплавком. Три более мелких разновеса имеют вес в 10, 100 и 1000 раз меньше веса большого разновеса. Разновесы имеют форму рейтеров для аналитических весов, которые можно подвешивать на крючок или на вырезы длинного плеча коромысла.



Посредством весов Мора-Вестфalia можно определять удельный вес жидкости как более тяжелой, так и менее тяжелой, чем вода.

При погружении поплавка в испытуемую жидкость равновесие коромысла, установленное в воздухе, нарушается и его восстанавливают навешиванием разновесов на правое плечо коромысла. При этом получают непосредственно удельный

Рис. 16. Гидростатические весы Мора-Вестфalia.

вес исследуемой жидкости при температуре опыта.

Весы Мора-Вестфalia градуируются при температуре 20 °С. Они показывают удельный вес, отнесенный к воде при 20 °С. т. е. d_{20}^{20} . Пересчет удельного веса d_{20}^{20} на d_4^{20} , т. е. при температуре воды 4 °С, производят по формуле

$$d_4^{20} = d_{20}^{20} \cdot 0,9982,$$

где 0,9982 — плотность воды при 20 °С.

Удельный вес определяют с помощью весов Мора-Вестфalia следующим образом: после установки прибора на нулевую точку в стеклянный цилиндр, поставленный под поплавком, наливают такое количество испытуемой жидкости (при температуре 10—30 °С), чтобы ее объем был достаточен для погружения всего поплавка, и около 1 см проволоки, на которой поплавок подвешен к крючку.

При погружении поплавка в жидкость равновесие нарушается и левая часть коромысла опускается. Тогда на вырезы коромысла подвешивают рейтеры, чтобы оба острия прибора точно совпадали один с другим, т. е. чтобы коромысло приняло положение равновесия.

Точность определения для растительных масел обычно составляет около 0,001. Допустимые расхождения между параллельными определениями 0,002.

Пример. Если самый большой рейтер подвешен на 9-е деление, второй на 2-е деление, третий — на 1-е деление и четвертый на 5-е, то удельный вес испытуемого масла при температуре опыта равен 0,9215. Если удельный вес испытуемой жидкости больше единицы, то сначала на крючок, к которому подвешен поплавоч, навешивают самый большой рейтер, а затем подбирают и остальные.

После того как произведен отсчет, измеряют температуру масла и, если она отличается от 20°, вводят соответствующую поправку, как было указано при работе с пикнометром. Затем удельный вес d_{20}^{20} , определенный с помощью весов Мора-Вестфалья, приводят к плотности воды при 4° по формуле:

$$d_4^{20} = d_{20}^{20} \cdot 0,9982.$$

Определение удельного веса с помощью ареометра. Это определение является наиболее быстрым и удобным. Однако метод этот значительно менее точен, чем описанные выше. Способ определения удельного веса ареометром основан также на законе Архимеда.

По устройству ареометры бывают двух типов: а) постоянного веса и б) постоянного объема (рис. 17). Последние применяются сравнительно редко, в то время как ареометры с постоянным весом широко распространены.

Ареометр постоянного веса при погружении в жидкость вытесняет весовое количество этой жидкости, равное весу самого ареометра. Глубина погружения ареометра зависит от плотности жидкости.

Ареометр постоянного веса представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд, снабженный снизу шариком, в котором помещается балласт.

Форма ареометра должна быть строго симметрична по отношению к оси прибора. При погружении ареометра в испытуемую жидкость он должен плавать в ней в вертикальном положении.

Некоторые ареометры снабжены термометрами, ртутный шарик которых одновременно является балластом ареометра. Балластом также могут служить свинцовая дробь и другие тяжелые металлы, нарезанные в виде мелких кусочков. Показываемый ареометрами удельный вес может быть отнесен к плотности воды при 4° С (d_4^{20}) или при 20° С (d_{20}^{20}). Отсчет показаний ареометра производят по верхнему краю мениска жидкости. Наибольшие погрешности при определении удельного веса ареометрами не должны превышать половины наименьшего деления его шкалы.

Определение удельного веса ареометром производят следующим образом. В чистый стеклянный цилиндр с внутренним диа-

метром не менее 5 см наливают испытуемую жидкость. Чтобы на поверхности не образовалось пены, жидкость наливают либо по стеклянной палочке, либо по стенкам цилиндра. Если образовалась пена, то ее надо снять фильтровальной бумагой.

Температура исследуемой жидкости не должна отличаться от температуры окружающей среды более чем на $\pm 5^\circ \text{C}$. Затем, не задевая стенок цилиндра, в жидкость осторожно вносят чистый сухой ареометр, держа его за верхний конец. После погружения ожидают того момента, когда ареометр перестанет опускаться, т. е. придет в положение равновесия. Для приведения ареометра в равновесие и стабилизации температуры обычно требуется около 10—15 мин. После этого отсчитывают показания ареометра и замечают температуру испытуемой жидкости. Отсчет показаний ареометра ведут по верхнему краю мениска, отсчитывая деления сверху вниз.

Если температура исследуемой жидкости ниже или выше 20°C , то вводят поправку по формуле, приведенной на стр. 193.

Ареометром определяют концентрацию водных растворов глицерина, концентрацию кислот, щелочей и растворов минеральных солей.

Наибольшая погрешность в определении по этому методу не должна превышать наименьшее деление шкалы ареометра.

До недавнего времени в жировой промышленности для определения плотности жидкостей применяли ареометр Боме, имеющий условную шкалу в так называемых градусах Боме. Градусы эти не входят в какую-либо определенную систему физических единиц, так что для расчета абсолютной плотности по показаниям этого ареометра приходится пользоваться специальными таблицами.

Градуировка шкалы ареометра Боме для жидкости, более тяжелой, чем вода, производится так. Прежде всего ареометр погружают в чистую воду. Уровень воды отмечается по шкале нулевым делением. Затем ареометр погружают в 15%-ный раствор поваренной соли. При этом ареометр, попадая в среду большей плотности, несколько всплывает. Уровень шкалы ареометра в соляном растворе указанной концентрации отмечается делением 15° Боме. Расстояние между 0 и 15 делится на 15 равных частей, и величина каждого деления соответствует 1° Боме.

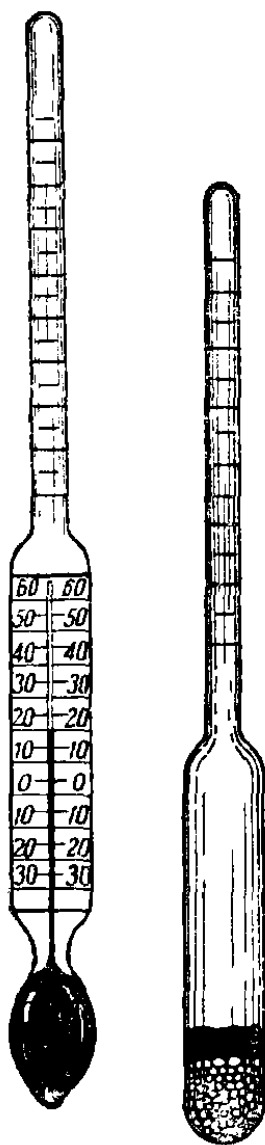


Рис. 17. Ареометры.

Точкой или температурой плавления жира называется температура, при которой жир из твердого состояния переходит в жидкое.

Если бы жиры представляли собой индивидуальные вещества (однокомпонентную систему), то они имели бы постоянную и вполне определенную температуру плавления. Так, например, лед плавится строго при 0°C , если он находится под нормальным давлением. Жиры же представляют собой сложную систему, так как состоят из ряда глицеридов различных жирных кислот. Кроме того, как индивидуальным, так и смешанным глицеридам присущ полиморфизм. Этим объясняется то, что природные жиры плавятся и кристаллизуются в некотором интервале температур, т. е. они не обладают резко выраженными точками плавления или застывания. Поэтому температура плавления жира определяется лишь условно, как одно из стадий перехода жира из твердого состояния в жидкое.

Все природные жиры содержат некоторое количество глицеридов непредельных жирных кислот, вследствие чего они весьма склонны к переохлаждению. Если определять температуру их застывания (кристаллизации) без специальных затравок кристаллами этих же жиров, длительного перемешивания и других условий, то температура застывания (кристаллизации) обычно оказывается более низкой, чем температура плавления этих жиров. В ряде случаев при этом определении большую роль играет явление полиморфизма жиров. Практически температура плавления жиров и их жирных кислот всегда бывает несколько выше температуры застывания (кристаллизации). Точка плавления натурального жира всегда лежит значительно ниже точки плавления смеси его жирных кислот.

В заводской практике температуру плавления определяют главным образом в производстве маргарина, пищевого саломаса и других видов пищевых жиров. В производстве пищевых жиров температура плавления является характерным показателем, так как тугоплавкие жиры с температурой плавления выше определенного предела хуже усваиваются организмом.

Температуру плавления определяют следующим образом. В чистую капиллярную трубку, открытую с обоих концов, длиной 50—80 мм, с диаметром просвета 1,0—1,2 мм набирают расплавленный жир в таком количестве, чтобы столбик жира в капилляре был высотой около 10 мм. Трубку с жиром выдерживают на льду 1—2 ч до полного застывания жира или в течение 24 ч при комнатной температуре.

После этого трубку прикрепляют к термометру с делениями $0,1^{\circ}\text{C}$ посредством тонкого резинового кольца. Столбик жира должен находиться на одном уровне с ртутным шариком термо-

метра. Капилляр с термометром погружают в стакан с холодной водой, установленный на электрической плитке.

Воду в стакане медленно нагревают так, чтобы температура в начале испытания повышалась не более 2°C в минуту, а при приближении к точке плавления — не более 1°C в минуту. Во время нагревания воду в стакане непрерывно перемешивают проволочной мешалкой. Температурой плавления считают ту температуру, при которой жир при расплавлении начинает под напором воды подниматься в трубке.

Рекомендуется определение производить 2 раза, и результатом считать среднее арифметическое двух испытаний, которые не должны отличаться более чем на $0,3^{\circ}\text{C}$.

На практике температуру плавления жиров и жирных кислот лучше всего определять с помощью чувствительной терморпары и зеркального гальванометра¹.

Температура плавления различных жиров колеблется в широких пределах (табл. 39).

Таблица 39

Температура плавления (в $^{\circ}\text{C}$) некоторых жиров и жирных кислот*

Название масла	Жиры		Жирные кислоты	
	температура плавления	температура застывания	температура плавления	температура застывания
Подсолнечное	—	—16	17—24	17—18
Касторовое	—	—10 до —18	13	3
Рапсовое	—	0 до 10	17—22	12—18,5
Хлопковое	—	2	34—43	30,5—40
Кокосовое	—	14—16	24—27	16—23
Пальмовое	30—41	21—37	47—50	39—49
Коровье	28—34,7	19—20	38—45	33—38
Свиное сало	32—46	26—32	35—47	34—39,6
Говяжье сало	42,5—49	27—38	43—47	39—46
Баранье сало	44—49,5	32—39,5	45—54	41—49

* Демьянов Н. Я. и Прянишников Н. Д. Жиры и воски. Государственное научно-техническое изд-во, 1932.

Застывание жира при определении температуры его кристаллизации происходит постепенно, так как в первую очередь затвердевают высокоплавкие глицериды и их смесь начинает мутнеть. После этого весь жир переходит в твердое состояние. Такой постепенный переход из жидкого в твердое состояние не позволяет уловить конец застывания ни по внешнему виду жира, ни по температурным изменениям процесса, показываемым термометром. При этом определении обращают особое внимание на то, чтобы свести к минимуму переохлаждение жира и

¹ Цуринов Г. Г. Пирометр Н. С. Курнакова, АН СССР, 1953.

вовремя зафиксировать момент выделения скрытой теплоты плавления.

Определение температуры застывания жира связано с большими трудностями, а результаты часто получаются несопоставимые.

На предприятиях жировой промышленности температура застывания жиров не определяется и этим показателем пользуются весьма редко.

Титр

Титром жира называют температуру застывания выделенных из него жирных кислот. Это очень важный показатель для жиров и большей части продуктов их переработки.

Температура застывания жирных кислот имеет более резко выраженный характер, чем температура застывания нерасщепленного жира.

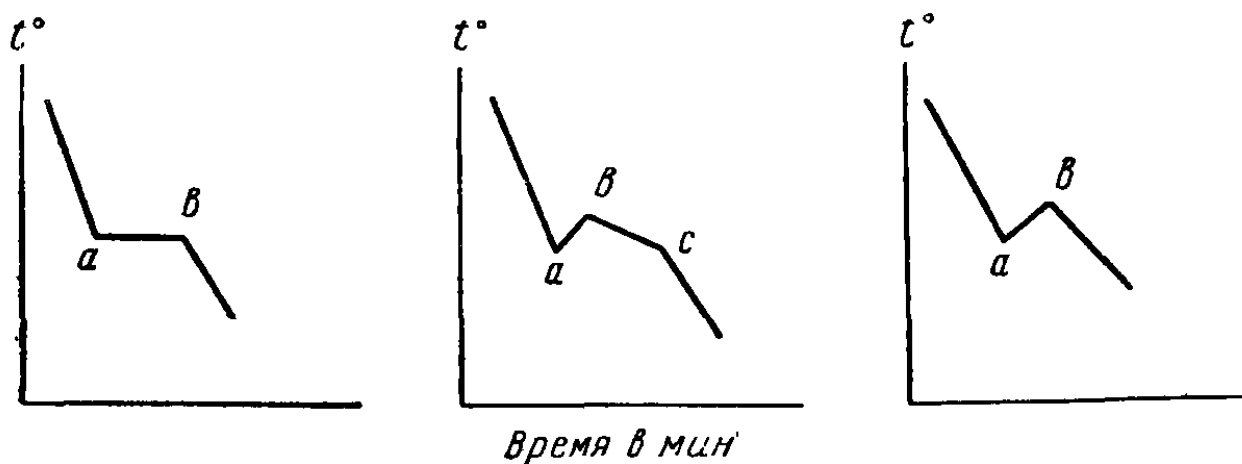


Рис. 18. Температурные кривые застывания жирных кислот.

Переход расплавленных жирных кислот в твердое состояние можно установить по внешним признакам, а более точно по температурным изменениям.

С переходом жирных кислот в твердое состояние освобождается скрытая теплота плавления, которая в течение короткого времени может задержать падение температуры кислот, в некоторых случаях даже повысить температуру. Это наблюдается тогда, когда выделение скрытой теплоты плавления происходит очень быстро.

Температурой застывания жирных кислот считают ту температуру, которая остается некоторое время неизменной или поднимается после падения до максимальной.

При определении температуры застывания жирных кислот, выделенных из жира (титра жира), изменение температуры жирных кислот можно представить кривыми, показанными на рис. 18.

Первая диаграмма показывает замедленное выделение скрытой теплоты плавления. В этом случае переход из жидкого состояния жирных кислот в твердое сопровождается прекращением падения температуры на некоторое время, после чего оно продолжается. Температура застывания жирных кислот здесь

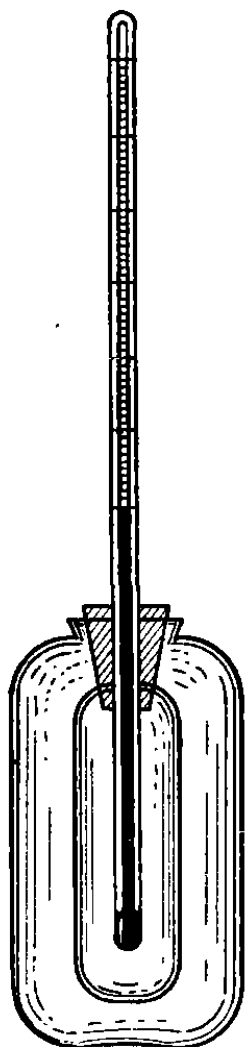


Рис. 19. Прибор Жукова.

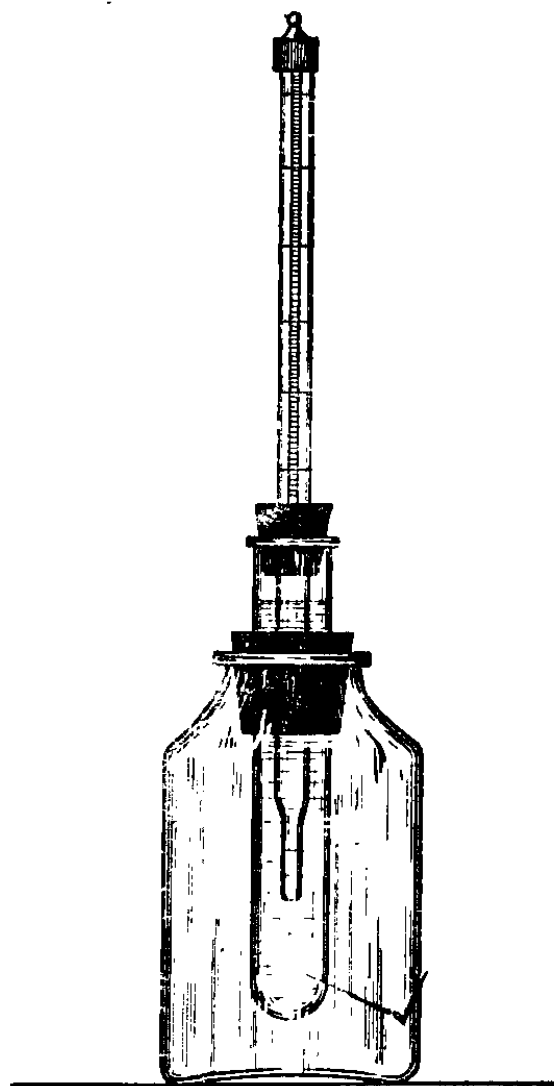


Рис. 20. Прибор Вольфбауера.

соответствует прямой *ав*, параллельной оси абсцисс. На второй и третьей диаграммах показаны случаи быстрого выделения скрытой теплоты плавления, когда в момент застывания жирных кислот температура после плавного снижения заметно повышается до определенного максимума, а затем опять начинает падать. Здесь температура застывания соответствует точкам *в*.

Существует несколько методов определения титра жира, но принцип их одинаков. Отличаются они лишь формой прибора или способом перемешивания жирных кислот.

Прибор Жукова. Выделенные из жира жирные кислоты помещают в прибор Жукова, аналогичный сосуду Дьюара с двойными стенками, между которыми выкачен воздух (рис. 19).

При таком устройстве прибора потеря тепла в окружающую

среду идет очень медленно, и тем создается возможность определять температуру застывания небольших количеств исследуемых жирных кислот. Прибор снабжен термометром, имеющим деления на $0,1^{\circ}\text{C}$. При пользовании этим прибором отверстие его закрывают термометром с пробкой и начинают встряхивать до появления помутнения жирных кислот. Затем прибор оставляют в покое и приступают к наблюдению за температурой. Максимальная температура после ее подъема принимается за температуру застывания жирных кислот, или за титр жира, из которого были извлечены эти кислоты.

В Советском Союзе прибор Жукова принят в качестве стандартного для определения титра большей части продуктов жироперерабатывающей промышленности.

Прибор Вольфбауера. Прибор Вольфбауера (рис. 20) состоит из обычной пробирки диаметром $3,5\text{ см}$ и длиной 15 см , укрепленной на пробке в горлышке материальной склянки. На дно склянки кладут слой ваты. Через середину пробки, закрывающей пробирку, вставляется термометр с делением $0,1^{\circ}\text{C}$, который на $4\text{—}5\text{ см}$ не достает до дна пробирки. Пробирку наполняют жирными кислотами на $1\text{—}2\text{ см}$ ниже верхнего края при температуре на $15\text{—}20^{\circ}\text{C}$ выше ожидаемой точки застывания. Вставленным в пробирку и опущенным до ее дна термометром жирные кислоты перемешивают до их помутнения. После этого перемешивание прекращают, термометр поднимают на $4\text{—}5\text{ см}$ от дна и начинают наблюдать за температурой.

Допустимые расхождения при параллельных определениях — $0,2^{\circ}\text{C}$.

Прибор Даликана. Прибор Даликана отличается от прибора Вольфбауера размерами и способом перемешивания жирных кислот. Диаметр применяемой при этом пробирки $2,5\text{—}3,5\text{ см}$ и длина $10\text{—}16\text{ см}$. Жирные кислоты заполняют пробирку лишь наполовину; ртутный шарик термометра должен находиться посередине их слоя. Перемешивание ведется не сразу после налива жирных кислот в пробирку, в отличие от метода Вольфбауера, а лишь после появления кристалликов жирных кислот. Жирные кислоты перемешивают термометром 3 раза справа налево и 3 раза в обратную сторону, не прикасаясь к стенкам пробирки.

Температуру отсчитывают через каждые $1\text{—}2\text{ мин}$, стремясь заметить ее повышение до максимального значения, которое и отмечают как температуру застывания жирных кислот. Результаты по сравнению с прибором Вольфбауера и Жукова получаются в этом случае ниже примерно на $0,5\text{—}1,0^{\circ}\text{C}$ вследствие меньшей интенсивности перемешивания жирных кислот во время определения.

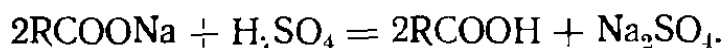
Прибор Финкенера. Прибор состоит из круглодонной колбочки диаметром 50 мм , к шейке которой пришлифован тер-

мометр с делениями на пять долей градуса. Колбочка помещена в деревянный ящик с крышкой. На дне ящика помещается пробковая подкладка (рис. 21). Колбочку наполняют жирными кислотами до отметки, ставят в деревянный ящик, закрывают крышку и, не размешивая жира, определяют через каждые 2 мин температуру. Определение в этом аппарате ведется дольше, чем в других, и результаты получаются еще более низкие, чем в приборе Даликана.

Выделение жирных кислот из жира. Жирные кислоты для определения титра жира выделяют следующим образом. В фарфоровую чашку на технических весах отвешивают 100 г жира и расплавляют его на электрической плитке с закрытым обогревом или на песочной бане. К расплавленному жиру при тщательном перемешивании приливают смесь, состоящую из 50 мл раствора едкого натра (уд. вес 1,32) и 50 мл спирта. При нагревании и помешивании жир полностью омыляется



Помешивание продолжают до полного удаления запаха спирта. Мыло при этом высыхает и рассыпается в мелкие комочки. После этого в чашку вливают горячую воду и продолжают нагревать и помешивать мыло до образования однородной клеевидной массы. Затем в фарфоровую чашку наливают 150—180 мл 20%-ной серной кислоты для разложения мыла. При этом выделяются жирные кислоты по реакции



Содержимое чашки нагревают до полного осветления выделившихся жирных кислот. Затем кислую воду посредством сифона отделяют, а прозрачные жирные кислоты сливают сверху в фарфоровый стаканчик или чашку, где подогревают до 105° С. После этого прозрачные жирные кислоты переносят в прибор для определения температуры застывания.

Вязкость

Вязкость, или внутреннее трение, представляет собой силу, которую нужно приложить, чтобы произвести перемещение одного слоя жидкости относительно другого.

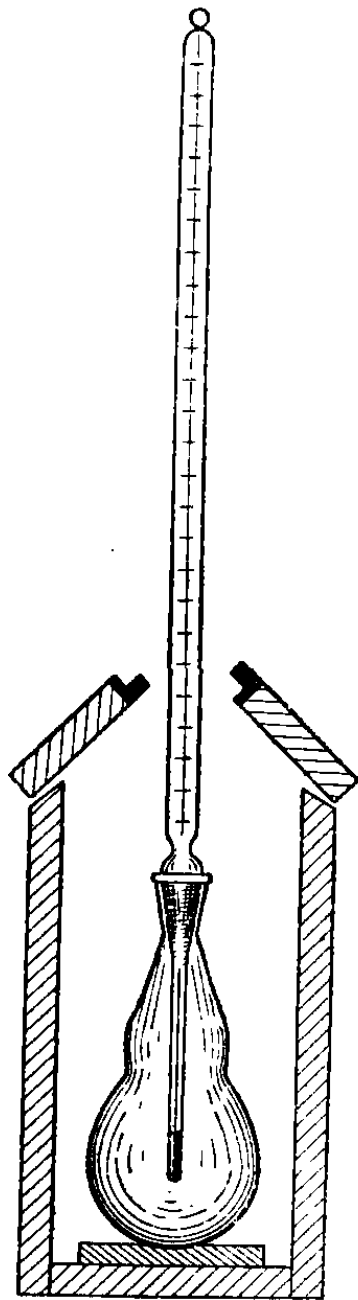


Рис. 21. Прибор Финкенера.

Вязкость обычно обозначается греческой буквой η ; величину, обратную вязкости, называют текучестью, которую выражают через $\frac{1}{\eta}$.

Различают абсолютную, относительную и условную вязкость.

Абсолютная вязкость. Под абсолютной вязкостью понимают силу (в динах), которую необходимо приложить для перемещения в течение 1 секунды слоя жидкости величиной 1 см^2 на расстояние 1 см , параллельно другому такому же слою жидкости.

Абсолютная, или динамическая, вязкость выражается в пуазах или в сотых долях пуаза — сантипуазах; ее размерность в абсолютной системе $\text{г/сек} \cdot \text{см}$, или $\text{см}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Для характеристики внутреннего трения пользуются также кинетической вязкостью, под которой понимают отношение динамической вязкости к удельному весу жидкости при температуре определения.

Кинематическую вязкость выражают в стоксах или сотых долях стокса — сантистоксах. Ее обозначают греческой буквой ν . Размерность кинематической вязкости в абсолютной системе: $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$.

Относительная вязкость. Относительная, или удельная, вязкость представляет собой отношение вязкости данной жидкости к вязкости другой жидкости, принятой за эталон.

Абсолютная вязкость воды при 20°C равна приблизительно 0,01 пуаза, а при $20,2^\circ \text{C}$ точно 0,01 пуаза. Поэтому в качестве эталона для сравнения обычно берут вязкость воды при $20,2^\circ \text{C}$.

Условная вязкость. Условную вязкость выражают обычно в градусах Энглера. Условной вязкостью, выраженной в градусах Энглера, называется отношение времени истечения 200 мл испытуемой жидкости из вискозиметра Энглера при заданной температуре ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды из того же аппарата при температуре 20°C .

Вязкость в градусах Энглера при температуре испытания обозначают E_t (или \mathcal{E}_t).

Градусы Энглера могут быть приведены в пуазы при помощи следующей эмпирической формулы:

$$\eta = \left(6,922E - \frac{5,9806}{E} \right) d,$$

где: η — вязкость в сантипуазах;

E — вязкость в градусах Энглера;

d — удельный вес испытуемой жидкости при температуре опыта.

Пример. Вязкость саломаса при 50° С составляет 5,27° Е. Требуется вычислить вязкость саломаса в сантипуазах при данной температуре

$$\eta = \left(6,922 \cdot 5,27 - \frac{5,9806}{5,27} \right) 0,8929 = 31,57 \text{ сантипуаза.}$$

С другой стороны показание вязкости в сантипуазах можно перевести на градусы Энглера, пользуясь следующей формулой:

$$E_{20} = \frac{\eta_{20} \cdot 0,132}{d},$$

где: η_{20} — абсолютная вязкость жидкостей в сантипуазах;
 d — удельный вес испытуемой жидкости;
 0,132 — постоянный коэффициент.

Однако при применении таких формул возможны значительные отклонения от опытных данных.

Вязкость жидкостей сильно меняется в зависимости от температуры. С повышением температуры вязкость жидкостей уменьшается, а текучесть их повышается. Поэтому, указывая вязкость жидкостей, необходимо отметить ту температуру, при которой произведены измерения.

Зависимость вязкости от температуры можно изобразить графически на примере для касторового масла. Если откладывать по оси абсцисс температуру масла в ° С, а на оси ординат вязкость в пуазах, то получается характерная кривая (рис. 22).

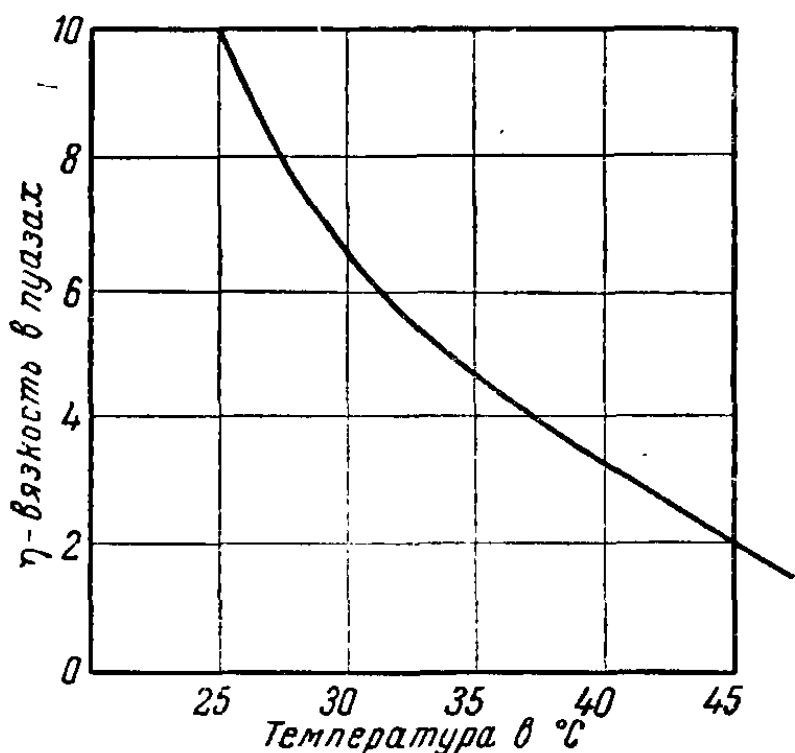


Рис. 22. Вязкость касторового масла при различной температуре.

Эта кривая показывает, что вязкость касторового масла с повышением температуры от 25 до 45° С падает от 10 до 2 пуазов, т. е. в 5 раз.

По некоторым данным (Б. Г. Равич) вязкость пищевого саломаса изменяется с ростом температуры (табл. 40).

Таблица 40

Изменение вязкости пищевого саломаса с ростом температуры

Температура в °С	Вязкость		Температура в °С	Вязкость	
	в градусах Энглера	в сантипуазах		в градусах Энглера	в сантипуазах
50	5,27	33,7	100	1,80	8,3
55	4,25	27,5	105	1,68	7,8
60	3,60	23,9	110	1,61	7,2
65	3,22	20,6	115	—	6,6
70	2,87	17,6	120	1,48	6,1
75	2,57	15,5	125	1,40	5,3
80	2,35	13,4	130	1,37	5,0
85	2,20	11,4	135	1,33	4,6
90	1,99	—	140	1,29	4,3
95	1,90	9,2			

П. Д. Купчинским была предложена следующая эмпирическая формула¹, которая позволяет с большой точностью вычислять динамическую и кинематическую вязкость растительных масел при разных температурах:

$$\eta = \frac{\eta_0}{10^{\frac{t}{a+b}}}$$

где: η — динамическая вязкость масла при заданной температуре;

η_0 — динамическая вязкость масла при 0° С;

t — заданная температура в °С;

$a+b$ — постоянные величины (табл. 41).

Таблица 41

Значение постоянных величин для различных масел

Масло	Динамическая вязкость в сантипуазах при 0°С	Постоянные величины	
		a	b
Оливковое	234,2	0,2975	36,11
Арахидное	222,4	0,3019	36,89
Кунжутное	203,3	0,3021	37,75
Хлопковое	193,6	0,3103	37,56
Подсолнечное	175,1	0,3185	38,68
Соевое	152,0	0,3076	41,54
Льняное	136,4	0,3229	42,33

¹ Купчинский П. Д. Вязкость растительных масел. Труды ВНИИЖа. Вып. XVII, 1957, 183—188.

Для вычисления кинематической вязкости при разных температурах формула имеет следующий вид:

$$\gamma = 10^{10^a + b \lg T}$$

где: γ — кинематическая вязкость масла при заданной температуре;

T — температура в абсолютных градусах.

Вязкость жиров зависит от молекулярного веса жирных кислот, входящих в их состав глицеридов. С увеличением молекулярного веса жирных кислот вязкость жира увеличивается.

Вязкость выше у жиров, содержащих насыщенные кислоты; она уменьшается с увеличением йодного числа. Сильно повышает вязкость присутствие в масле оксикислот, поэтому касторовое масло, содержащее до 80—85% рицинолевой кислоты (оксиолеиновой), имеет наивысшую вязкость, в 10—12 раз превышающую вязкость других масел.

Вязкость некоторых масел в градусах Энглера при 15 °С

Касторовое	203,3
Оливковое	21,6
Рапсовое	17,2
Подсолнечное	12,6
Льняное	9,7

Вязкость натуральных жиров и масел, за исключением касторового и тунгового, колеблется в относительно узких пределах. Тем не менее этот показатель для масел и жирных кислот имеет существенное значение. Изменение вязкости растительных масел с изменением температуры при маслодобытии имеет важное значение. Кроме того, знание вязкости жиров и масел необходимо при различных гидродинамических и тепловых расчетах, связанных с проектированием аппаратуры, например, трубопроводов для перекачки жиров, теплообменников и пр. Важное значение имеет определение вязкости в лакокрасочной и олифоваренной промышленности.

Определение вязкости в приборе Энглера. Вискозиметр Энглера (рис. 23) принят в СССР в качестве стандартного прибора для определения условной вязкости многих продуктов. Вискозиметр Энглера состоит из двух вставленных один в другой латунных сосудов.

Внутренний сосуд предназначен для помещения исследуемой жидкости. Наружный представляет водяную баню. Внутренний сосуд закрывается латунной крышкой с двумя отверстиями, предназначенными — одно для термометра, а другое для запорного стержня. Дно внутреннего цилиндра имеет вид шарового сегмента, и вся внутренняя поверхность резервуара отполирована и позолочена. В отверстие дна припаяна латунная

трубка, в которую, в свою очередь, вставлена платиновая трубочка с отполированной поверхностью.

Во внутреннем сосуде, на равном расстоянии от дна, к стенкам прикреплены три остроконечных штифтика. Они показывают объем налитой в резервуар жидкости (240 мл) и одновременно служат для проверки горизонтальности положения прибора. Во внешнем сосуде имеется металлическая мешалка и термометр, прикрепленный при помощи зажима к стенкам наружного сосуда. Железный треножник служит штативом для прибора. На нем укрепляют кольцевую горелку для подогревания аппарата. Термометры к вискозиметру Энглера снабжены латунной гильзой, они имеют шкалу от 10 до 110°С с ценой деления 1°С. Измерительные колбы (не менее двух) с чертой на шейке, градуированные при 20°С, имеют емкость 200 мл. Кроме того, к прибору Энглера необходимо иметь стеклянную пипетку емкостью на 5 мл и секундомер.

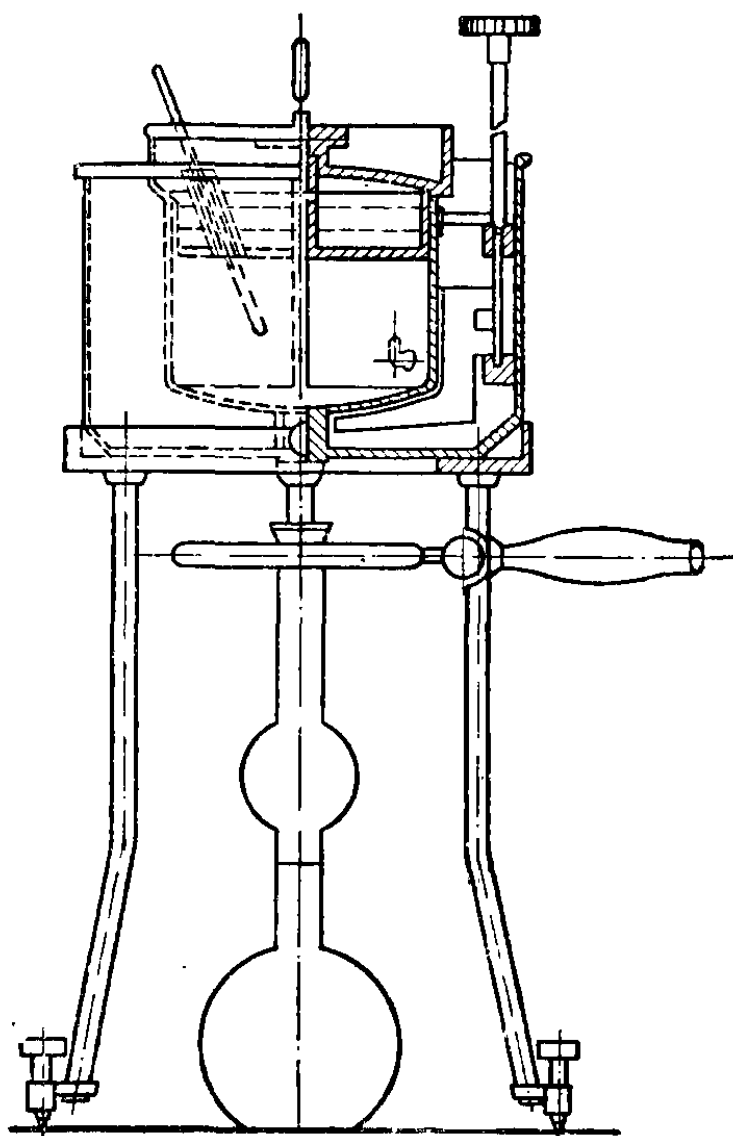


Рис. 23. Вискозиметр Энглера.

Установка прибора производится следующим образом. Прибор устанавливают так, чтобы три острия крючков, служащих указателями уровня жидкости во внутреннем цилиндре, находились в горизонтальной плоскости. Достигается это подвинчиванием регулировочных винтов треножника. Установку можно считать правильной, когда все три острия крючков едва заметны над поверхностью жидкости. Объем последней регулируют прибавлением или отнятием жидкости посредством пипетки. Перед определением внутренний сосуд и его выпускное отверстие должны быть тщательно промыты бензином и высушены продуванием воздуха.

Определение водного числа вискозиметра. Во внутренний резервуар наливают дистиллированную воду температурой 20°С; уровень ее должен быть немного выше остриев штифтиков (250 мл). Температуру воды в наружном резервуаре

поддерживают равной 20°C . По истечении 10 мин излишек воды во внутреннем резервуаре удаляют, приподнимая для этого деревянный стержень или отсасывая воду пипеткой. После этого под выпускное отверстие вискозиметра ставят мерную колбу на 200 мл.

Прибор закрывают крышкой, придерживая при этом рукой стержень, запирающий выпускное отверстие. Еще раз проверяют температуру воды в сосуде и, убедившись, что она равна точно 20°C , быстро, не толкая аппарата, приподнимают рукой стержень и одновременно пускают в ход секундомер, посредством которого замечают время истечения 200 мл воды. Для получения более точных результатов проделывают не менее трех определений и берут среднее из них. Расхождение между определениями не должно превышать $0,5$ сек.

Время истечения 200 мл воды при температуре 20°C называется водным числом вискозиметра. Оно должно быть не менее 50 и не более 52 сек.

Проведение испытания. Определение вязкости растительных масел чаще всего производят при температуре 20°C . Однако она может быть установлена и при другой температуре, например при 20 , 50 , 60 и 100°C .

Испытания производят следующим образом. В резервуар наливают испытуемое масло в количестве несколько большем 240 мл так, чтобы уровень его бы немного выше остриев крючков во внутреннем цилиндре. Масло предварительно должно быть нагрето и охлаждено до температуры, при которой желают проводить испытание. При наливке масла в прибор нужно следить за тем, чтобы не образовалось пузырьков воздуха. В наружную баню наливают воду той же температуры, как и испытуемое масло, и поддерживают ее в течение всего определения, для чего воду перемешивают специально приспособленной мешалкой и слегка подогревают баню горелкой. При необходимости снизить температуру в баню добавляют холодную воду. Температуру испытуемого масла регулируют перемешиванием термометром, для чего вращают крышку вискозиметра вокруг стержня. Когда масло примет нужную температуру его выдерживают при этой температуре 5 мин. Затем, немного подняв стержень, дают маслу стечь настолько, чтобы уровень его совпал с верхними точками остриев крючков и выпускное отверстие было заполнено маслом.

После этого прибор закрывают крышкой и под выпускное отверстие ставят измерительную колбу. Правой рукой быстро вынимают стержень, закрывающий сточное отверстие, а левой одновременно пускают в ход секундомер. Секундомер останавливают, когда уровень масла в мерной колбе точно соответствует метке, т. е. 200 мл (пена не считается). Для вычисления условной вязкости в градусах Энглера делят время истечения

200 мл масла в секундах на водное число (время истечения воды), а именно:

$$E = \frac{T_t}{T_{20}(\text{H}_2\text{O})},$$

где: E_t — условная вязкость испытуемого масла в градусах Энглера;
 T_t — время истечения 200 мл испытуемого масла в секундах при температуре t° ;
 $T_{20}(\text{H}_2\text{O})$ — время истечения 200 мл дистиллированной воды в секундах.

В вискозиметре Энглера определяют условную вязкость. При этом пересчет условной вязкости в абсолютную становится практически невозможным, когда жидкость обладает очень малой вязкостью (ниже 1°E) или, что то же самое, высокой текучестью.

При более точных работах (при научных исследованиях) предпочтительнее измерять вязкость по протеканию жидкости через капилляр, используя для этого капиллярные вискозиметры различных систем. Наиболее употребительным из них является вискозиметр Оствальда.

Вискозиметр Оствальда (рис. 24) представляет собой V-образную трубочку, одна из частей которой имеет вверху расширение, переходящее внизу в капилляр. Другая, более широкая часть трубки, имеет расширение внизу. Выше и ниже грушевидного расширения, в левой части трубки, имеются метки, определяющие объем заполнения данной части вискозиметра.

Испытуемую жидкость наливают в широкую часть трубки (правую), а затем давлением на жидкость в широкой части или высасыванием из узкой (левой) части переводят ее в грушевидную часть так, чтобы жидкость поднялась немного выше верхней метки.

После этого жидкость свободно вытекает в широкую (правую) часть вискозиметра, а по секундомеру замечают время протекания от верхней до нижней меток прибора.

Сравнивая вязкость исследуемой жидкости с вязкостью воды при температуре $20,2^\circ \text{C}$ по времени вытекания одинакового объема из данного прибора, можно подсчитать абсолютную вязкость, учитывая, что вязкость воды при этой температуре равна 0,01 пуаза.

В настоящее время получил широкое распространение очень удобный в работе вискозиметр Гепплера (рис. 25).

Этот прибор позволяет получать результаты с большой точностью при минимальной затрате времени. Поэтому им пользуются при контроле производства и при научных исследованиях.

Вискозиметром Гепплера определяют абсолютную вязкость в сантипуазах. Основан он на принципе измерения скорости падения шарика в испытуемой жидкости. Время падения шарика измеряют в стеклянной трубке, установленной наклонно — под постоянным углом ($79,5^\circ$) — и наполненной испытуемой



Рис. 24. Вискозиметр Оствальда.

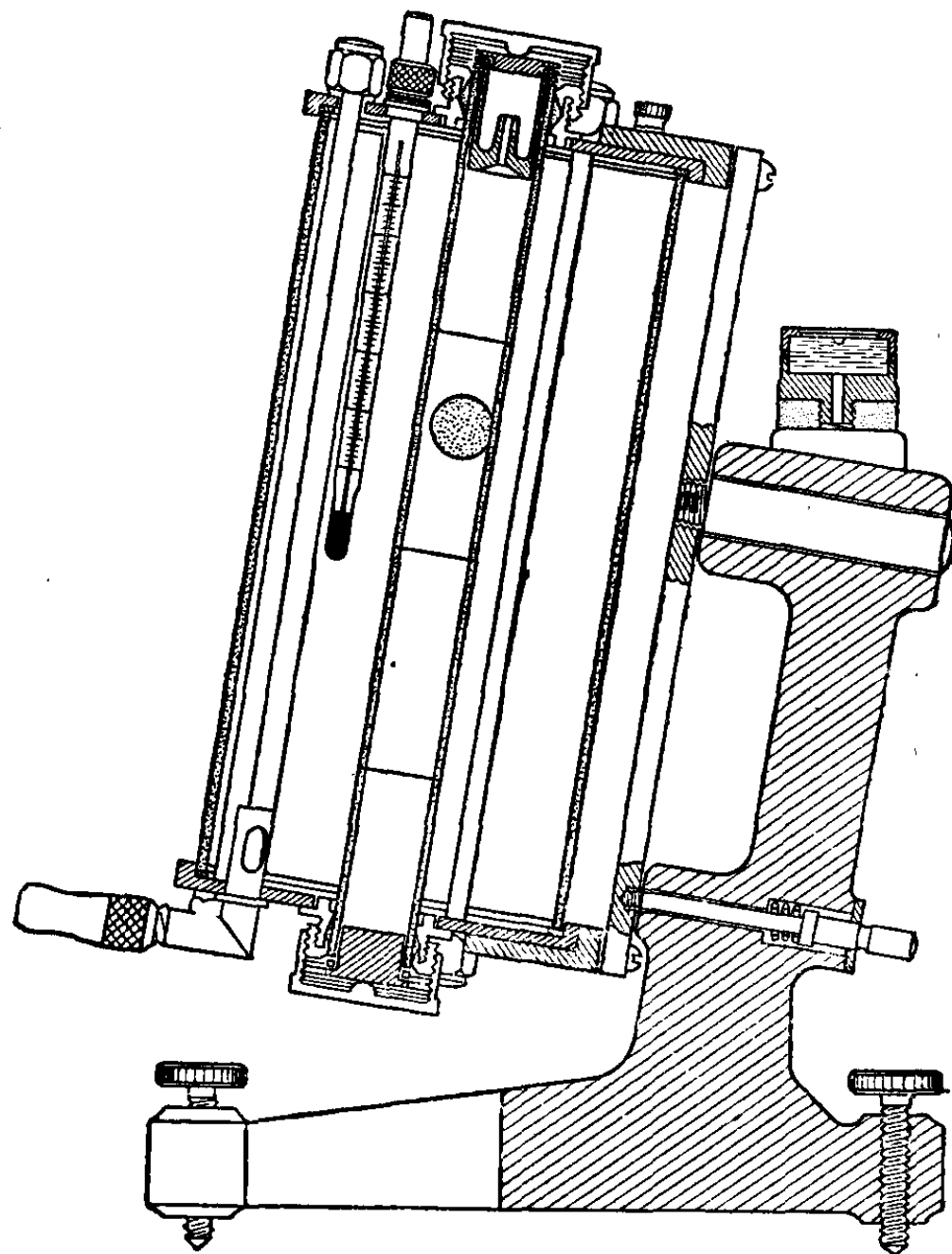


Рис. 25. Вискозиметр Гепплера.

жидкостью. Путь падения шарика в 100 мм ограничен двумя кольцевыми метками на трубке. При темных и непрозрачных жидкостях падающий шарик заметен в виде блестящей точки. Трубка помещена в ванну с патрубками для притока и стока жидкости, регулирующей температуру в приборе.

Опрокидыванием прибора шарик приводится в исходное положение, после чего можно приступить к повторению опыта, т. е. к повторному определению времени падения шарика.

В вискозиметре Гепплера вязкость можно определять в широких температурных пределах (от -60 до $+150^{\circ}\text{C}$).

Температурную ванну прибора заполняют следующими жидкостями:

для температуры от $+1$ до $+98^{\circ}\text{C}$ — дистиллированной водой
до 102°C — дистиллированной водой, содержащей 20% глицерина
до 150°C — глицерином
о $+20$ до -60°C — метиловым спиртом.

Ванну наполняют через отверстие для термометра. Температуру измеряемой жидкости регулируют при помощи ультратермостата, который подключается к патрубкам вискозиметра и автоматически поддерживает заданную температуру с большой точностью.

Вискозиметры Гепплера выпускаются различных моделей. Одним из наиболее распространенных и точных приборов является модель с пределом измерения от 0,01 и свыше 1 000 000 сантипуазов. Прибор имеет шесть различных по размеру и весу шариков.

При проведении испытаний следует иметь в виду область применения каждого шарика (табл. 42).

Т а б л и ц а 42

Номер шарика	Ожидаемая вязкость в сантипуазах	Номер шарика	Ожидаемая вязкость в сантипуазах
1	0,5—5,0	4	3000—4000
2	3—25	5	2500—25000
3	250—2000	6	8000—80000

Минимально допустимое время падения шарика в трубке между рисками, отстоящими одна от другой на расстоянии 100 мм, 25 сек.

При более быстром падении шарика возникает турбулентное (вихревое) движение жидкости, вследствие чего получаются несколько завышенные результаты.

Опыт повторяют 3—5 раз; при этом результаты должны получиться одинаковыми, если при испытании соблюдено постоянство температуры.

Абсолютную вязкость испытуемой жидкости вычисляют по следующей формуле:

$$\eta = F(S_K - S_F)K,$$

где: η — абсолютная вязкость в сантипуазах;
 F — время падения шарика в секундах;
 S_K — удельный вес шарика;
 S_F — удельный вес жидкости при температуре опыта;
 K — константа шарика.

Удельный вес шарика S_K и константу шарика K берут из паспорта, прилагаемого к каждому прибору.

Температура вспышки и воспламенения

Температурой вспышки жира называется та температура, при которой выделяющиеся из жира пары при строго установленных условиях нагревания образуют с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени.

Температурой воспламенения жира называется температура, при которой нагреваемый в строго установленных условиях жир загорается при поднесении к нему пламени и горит не менее 5 сек.

При определении температуры вспышки выделившиеся из жира пары представляют собою продукты его разложения, а в некоторых случаях — остатки летучих растворителей. При наличии последних значительно понижается температура вспышки.

По действующим в настоящее время стандартам на растительные масла температура вспышки для большинства масел должна быть не менее 225—240° С. Температура вспышки жирных кислот ниже примерно на 100—150° С температуры вспышки нерасщепленных жиров.

Температура воспламенения растительного масла обычно бывает на 20—60° С выше температуры вспышки.

Температура воспламенения жиров и растительных масел ГОСТами не нормируется.

Определение температуры вспышки и воспламенения жиров производится в специальных приборах двумя методами: 1) по методу Бренкена в открытом тигле и 2) по методу Мартенс — Пенского в закрытом приборе.

Метод Бренкена более простой, но менее точный, так как воздушные течения над поверхностью тигля рассеивают испаряющиеся легколетучие соединения и результаты параллельных определений могут отличаться на несколько градусов. Максимальный предел этих расхождений должен быть не больше 6° С. На столько же допустимы расхождения и при определении температуры воспламенения.

Более точные результаты получаются при работе в аппарате Мартенс — Пенского.

Для испытания по тому и другому методу берут обезвоженный продукт. Обезвоживание масла производят прокаленными сульфатом натрия или хлористым кальцием при подогреве масла до 80° . Для испытания берут верхний слой масла.

Определение температуры вспышки и воспламенения в открытом тигле по методу Бренкена. Прибор Бренкена (рис. 26) состоит из песочной бани, фарфорового или железного тигля, зажигательной лампочки, электроплитки или газовой горелки, штатива и термометра на 360°C .

Испытуемое масло наливают в тигель так, чтобы уровень его отстоял от края на 12—18 мм, и ставят тигель с маслом на песочную баню. Между дном тигля и песочной баней должен быть слой песка толщиной 5—8 мм.

В тигель с маслом устанавливают термометр в строго вертикальном положении, подвешивая его за верхний конец к кольцу или к зажиму, которые укреплены в штативе.

Необходимо обратить внимание на то, чтобы ртутный шарик находился в центре тигля, приблизительно на одинаковом расстоянии от дна тигля и до уровня масла.

Песочную баню нагревают на электрической плитке или газовой горелке так, чтобы температура масла повышалась не менее чем на 2 и не более чем на 5°C в минуту.

За 10°C до ожидаемой температуры вспышки проводят поперек тигля пламенем длиной в 3—4 мм на расстоянии 10—14 мм от поверхности масла с такой быстротой, чтобы весь путь по диаметру тигля был пройден в 2—3 сек.

При анализе растительных масел такие испытания производят через каждые 5°C при нагревании масла до 200°C , при температуре выше 200°C — через 2°C .

За температуру вспышки принимают температуру, при которой смесь горючих паров над поверхностью масла при приближении пламени вспыхивает и затем быстро гаснет. В случае

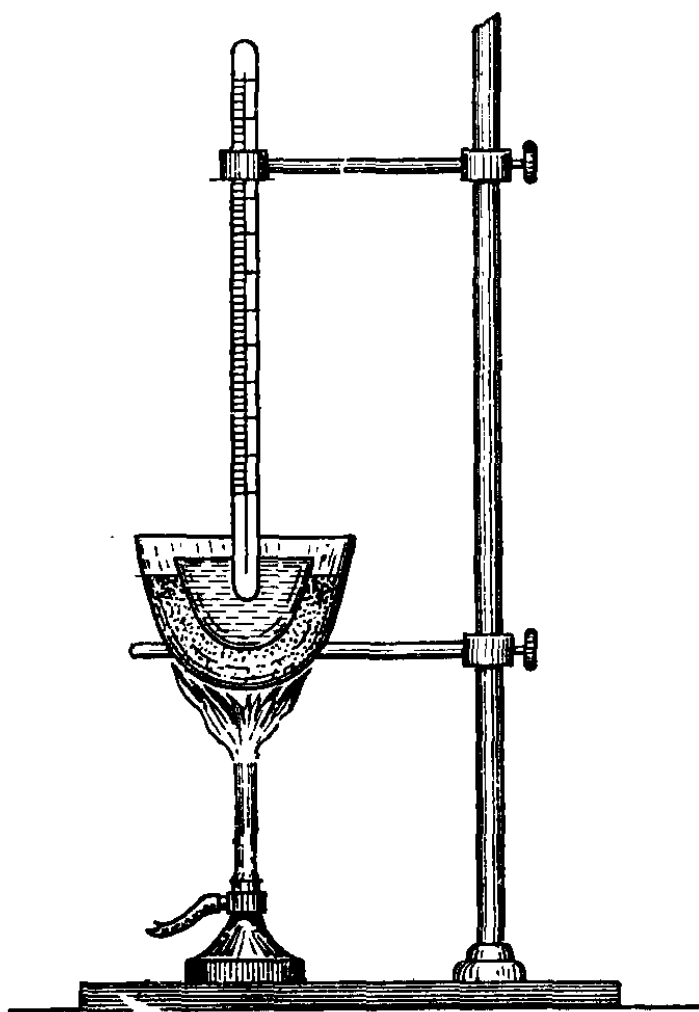


Рис. 26. Прибор Бренкена.

появления неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой через 2°C .

После определения температуры вспышки масла, если требуется определить температуру его воспламенения, продолжают нагревание песочной бани так, чтобы масло нагревалось со скоростью 4°C в минуту, и повторяют зажигание через каждые 2°C подъема температуры. Если масло загорится и будет продолжать гореть не менее 5 сек, то замечают температуру, показываемую термометром, которая и будет температурой воспламенения испытуемого масла.

Определение температуры вспышки в приборе Мартенс—Пенского. Прибор (рис. 27) состоит из следующих частей:

1) воздушной ванны — чугунного сосуда с цилиндрической железной камерой и латунной рубашкой, предохраняющей от излишнего теплоизлучения;

2) цилиндрического резервуара для испытуемого масла с плоским дном, помещенным в воздушную ванну. Внутри сосуда сделана метка для указания уровня заполнения пробирки маслом. Резервуар имеет диаметр 51 ± 1 мм, внутреннюю высоту 56 ± 1 мм.

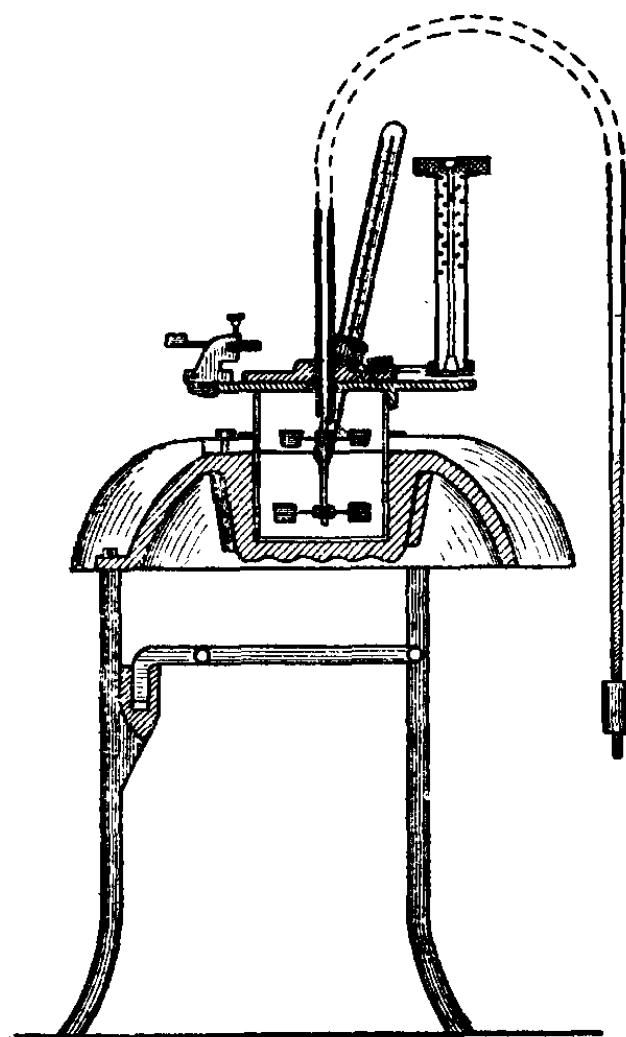


Рис. 27. Прибор Мартенс—Пенского.

На резервуаре имеется хорошо пригнанная крышка с тремя отверстиями, снабженная заслонкой с двумя отверстиями, тубусом для термометра, зажигательным приспособлением, пружинным рычагом, открывающим заслонку и наклоняющим зажигательное приспособление к отверстию в крышке. Здесь же имеется лопастная мешалка с гибкой передачей для перемешивания масла во время испытания;

3) двух термометров с гильзами с ценой деления 1°C .

Перед испытанием прибор тщательно очищают и высушивают. Исследуемое масло заливают при комнатной температуре в цилиндрический резервуар до метки, закрывают крышкой и осторожно помещают в воздушную баню.

Зажигательную лампочку заправляют машинным или суреп-

ным маслом. Ширина ее пламени должна быть 3—4 мм и иметь шаровидную форму.

Прибор нагревают горелкой или электрической плиткой с таким расчетом, чтобы температура масла повышалась со скоростью 10—12° С в минуту. Когда масло нагреется до температуры 170° С, нагрев уменьшают настолько, чтобы подъем температуры не превышал 2° С в минуту.

При температуре 180° С производят испытание на зажигание через каждые 2° С, открывая отверстие крышки на 1 сек. Вращением пружинной мешалки масло все время перемешивают, но в момент испытания на зажигание перемешивание прекращают.

Температурой вспышки считают ту, при которой произойдет вспышка газов над поверхностью масла. Продолжая в тех же условиях повторное зажигание через 2° С, получают вторичную вспышку.

Если же при повторном зажигании вспышки не произойдет, то все испытания начинают заново.

За температуру вспышки принимают ту температуру, при которой была замечена первая вспышка. Расхождение при параллельных определениях не должно превышать 2° С.

При определении температуры вспышки удобнее пользоваться прибором Мартенс—Пенского с электрическим нагревом.

В комплект такого прибора входят: металлический стакан с электронагревательным элементом, металлический кожух на треноге, заполненный изнутри асбестом, тигель и крышка с укрепленными на ней деталями и фитильной зажигательной лампочкой, ртутные термометры и регулятор напряжения или реостат. Скорость подъема температуры регулируют реостатом или регулятором напряжения.

Определение температуры вспышки в приборе Мартенс—Пенского принято в Советском Союзе для растительных масел как стандартный метод.

Весовой и объемный отстой в растительных маслах

Весовым отстоем масла называется процент содержания твердых веществ, нерастворимых в петролейном эфире и находящихся в масле в виде осадка или взвешенных частиц.

Объемным отстоем масла называется процентное количество по объему осадка в масле, образующегося после отстаивания его в течение 24 ч.

Результаты того и другого определения совершенно не соизмеримы. Весовой отстой масла обычно бывает незначительным. Государственными стандартами предусмотрено наличие весового отстоя в технических сортах масел не более 0,2—0,3%. Отстой по объему в технических растительных маслах часто

составляет несколько процентов. Объемный отстой в масле образуется при хранении масла вследствие выпадения из него фосфатидов и других нежировых веществ.

Весовой метод определения отстоя. В коническую колбу отвешивают 50—100 г испытуемого масла. Навеску масла, взятую с точностью до 0,01 г, растворяют в 100 мл петролейного эфира или экстракционного бензина и фильтруют через фильтр, предварительно высушенный до постоянного веса.

Остатки жира в колбе смывают на тот же фильтр добавочной порцией растворителя. Затем фильтр несколько раз промывают эфиром или бензином до полного удаления масла. Конец отмывки определяют по отсутствию масляных пятен на верхнем крае фильтра. На растворение и промывание рекомендуется расходовать не более 250 мл растворителя. Для ускорения фильтрации ее можно вести под вакуумом в специальной воронке.

Промытый остаток вместе с фильтром помещают в сушильный стаканчик и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100—105° С до постоянного веса. Взвешивание проводят на аналитических весах. Весовой отстой (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(G_2 - G_1) \cdot 100}{G},$$

где: G_2 — вес стаканчика с фильтром и отстоем после высушивания в г;

G_1 — вес стаканчика с чистым сухим фильтром в г;

G — навеска масла в г.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,04%.

Объемный метод определения отстоя. Перед испытанием после тщательного перемешивания пробу масла подогревают на водяной бане до 50° С, а затем медленно охлаждают до 20° С.

Приготовленную таким способом пробу масла наливают в мерный цилиндр на 100 мл точно до метки и оставляют в покое при комнатной температуре 15—20° С в течение 24 ч.

По истечении этого срока отсчитывают объем осадка (в мл), который соответствует отстою по объему в процентах.

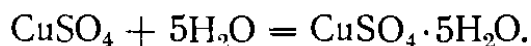
При испытании касторового масла проба в цилиндре отстаивается в течение 48 ч.

Допустимые расхождения между параллельными определениями 0,5%.

Под влажностью жира понимают количество воды (в %), содержащейся в нем.

Качественное определение. 1. При нагревании жира, содержащего влагу, происходит превращение воды в пар, сопровождающееся выделением пены и брызг. При полном испарении влаги пенообразование прекращается.

2. Прокаленный медный купорос (безводный) белого цвета при соприкосновении с влагой масла окрашивается в синий цвет, присоединяя кристаллизационную воду:



Количественное определение. Определение влаги в жирах и в некоторых продуктах их переработки по действующим стандартам производится по двум методам — весовому и объемному.

Весовой метод. По этому методу определяется суммарное содержание влаги и летучих веществ в процентах.

Определение ведется при температуре 105° С. При этих условиях наряду с влагой испаряются и летучие примеси жиров, а высоконепредельные соединения могут окисляться. Тем не менее действующие стандарты на растительные масла и животные жиры рекомендуют применять именно этот метод.

Определение производят следующим образом. Чистый сушильный стаканчик диаметром 4,5—5 см и высотой не более 3,5 см высушивают в течение 0,5 ч в сушильном шкафу при температуре 105° С. Затем охлаждают его в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах.

В предварительно высушенный стаканчик отвешивают около 5 г жира с точностью до 0,0002 г и высушивают в сушильном шкафу при 105° С в течение одного часа. После охлаждения в эксикаторе стаканчик с жиром взвешивают. Затем высушивание в сушильном шкафу повторяют в течение 15—20 мин и охлажденный в эксикаторе стаканчик с жиром снова взвешивают. Высушивание жира повторяют несколько раз до получения постоянного веса, но в общей сумме не более 3 ч. Постоянный вес считается достигнутым, если разница в весе не превышает 0,0005 г.

Содержание влаги и летучих веществ в жире вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a - b) \cdot 100}{G},$$

где: x — содержание влаги и летучих веществ в жире в %;
 a — вес сушильного стаканчика с жиром до высушивания в г;

b — вес сушильного стаканчика с жиром после высушивания в г;

G — навеска жира в г.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,06%.

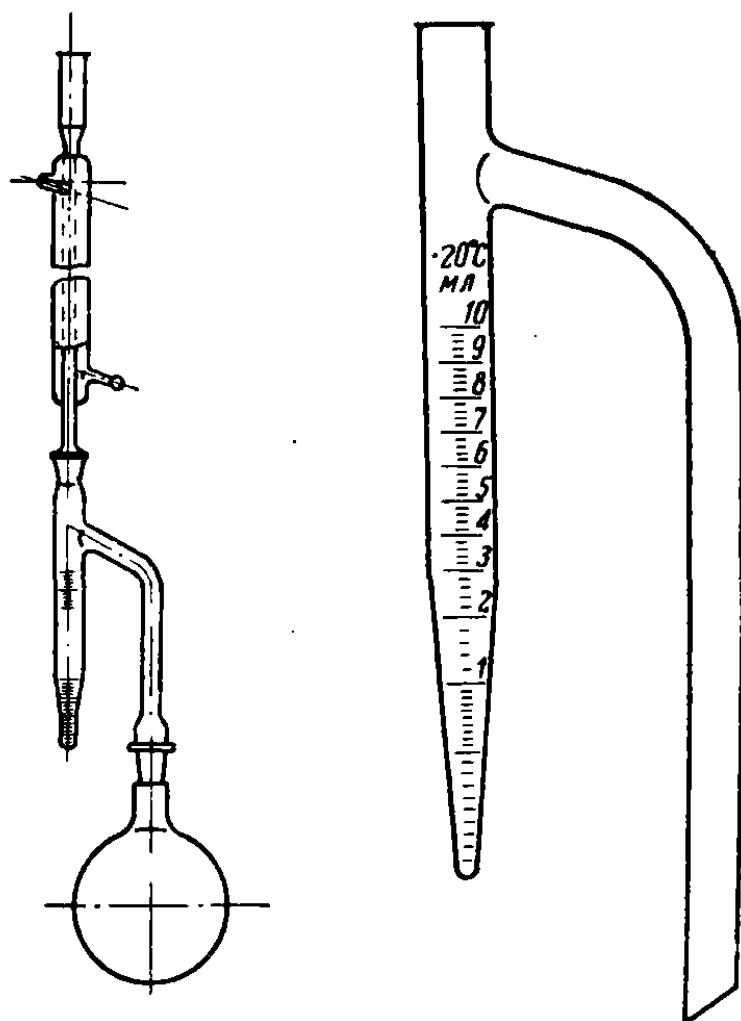


Рис. 28. Прибор Дина и Старка.

Объемный метод. Объемный метод заключается в отгонке влаги, содержащейся в исследуемом материале, с парами не смешивающегося с водой растворителя.

Определение влаги объемным методом дает хорошие результаты при анализе самых разнообразных материалов. Этот метод весьма удобен из-за скорости выполнения и дает представление о содержании собственно влаги в маслах и жирах.

Определение ведется в приборе Дина и Старка (рис. 28), состоящем из стеклянной или медной круглодонной колбы емкостью 500 мл, обратного холодильника и градуированного приемника на 10 мл. Градуировка делается от 0 до 1 мл через 0,05 мл, а от 1 до 10 мл через 0,2 мл.

На расстоянии 3—4 см от верхнего края в приемнике под углом 60° припаяна отводная трубка, отогнутая вниз параллельно цилиндрической его части. Конец трубки срезан наискось.

В качестве растворителя употребляют бензин любой марки с температурным интервалом кипения от 100 до 200° С. Можно употреблять также и другие растворители: бензол (C₆H₆), толуол (C₆H₅CH₃) и ксилол [C₆H₄(CH₃)₂].

Общие свойства, какими должен обладать растворитель при определении влаги в приборе Дина и Старка, следующие:

- 1) он не должен смешиваться с водой;
- 2) удельный вес его при температуре 20° С должен быть меньше единицы;
- 3) растворитель не должен химически реагировать с исследуемым веществом.

Смесь из двух не смешивающихся между собой жидкостей закипает при температуре более низкой, чем температура кипения более легкокипящего компонента, входящего в эту смесь. В качестве примера можно привести смесь бензола и воды. Чистый бензол кипит при температуре 80,4° С, а вода — при 100° С. Температура кипения смеси воды и бензола 69,13° С. При температуре кипения этой смеси упругость пара бензола равна 53,43 см, а упругость воды 22,57 см. Упругость пара обеих жидкостей при температуре их кипения становится равной атмосферному давлению, т. е. 76 см рт. ст. (53,43 + 22,57 = 76 см рт. ст.)

Пользуясь способностью двух несмешивающихся жидкостей перегоняться вместе при более низкой температуре, чем температура кипения воды, в промышленной технике широко применяют перегонку некоторых жидкостей с помощью водяного пара. Этот метод применяется для перегонки разлагающихся при высокой температуре веществ, например таких, как высокомолекулярные жирные кислоты.

В приборе Дина и Старка влажность жира определяют следующим образом: в стеклянную или медную круглодонную колбу прибора на технических весах берут навеску жира. Величина навески зависит от примерного содержания в жире влаги:

Влажность в %	Навеска в г
менее 1	200
от 1 до 5	100
более 5	25—50

К навеске жира приливают из мерного цилиндра 100 мл бензина или другого растворителя (толуола или ксилола).

Смесь жира и растворителя хорошо перемешивают и кладут в колбу несколько кусочков неглазированного фарфора или пемзы для предохранения от толчков во время кипения. Нижний конец трубки приемника вставляют через пробку в горлышко колбы так, чтобы он прошел в колбу не более чем на 20 мм. В верхнем конце приемника укрепляют конец форштоса обратного холодильника. Колбу устанавливают на электрический колбонагреватель закрытого типа.

Собрав прибор, в холодильник пускают воду и одновременно включают электрический нагрев. С поднятием температуры начинается отгонка смеси воды и растворителя. Конденсирующиеся в холодильнике пары стекают в приемник со скоростью 2—4 капли в секунду. В приемнике вода собирается в нижней части, а избыток растворителя из верхней части приемника стекает обратно по отводной трубке в колбу. Перегонку заканчивают, когда уровень воды в приемнике перестанет изменяться.

После остывания прибора капельки воды, приставшие к стенкам холодильника и приемника, стаскивают медной проволокой. В случае образования в приемнике эмульсии приемник выдерживают несколько минут в стакане с горячей водой до полного просветления растворителя. После охлаждения производят отсчет количества воды в приемнике.

При двух параллельных определениях разница не должна превышать одного деления приемника.

Содержание воды в объекте в весовых % (x) вычисляют по формуле

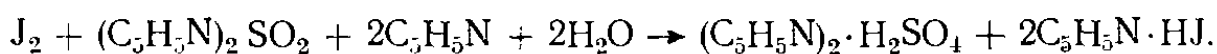
$$x = \frac{a \cdot 100}{G},$$

где: a — объем воды в приемнике в мл, соответствующий приблизительно весу воды в г;

G — навеска жира в г.

Метод Фишера. По этому способу можно быстро и с большой точностью определить содержание собственно влаги в жирах и других материалах.

Определение содержания влаги в жире при помощи реактива Фишера основано на способности йода и двуокиси серы в присутствии пиридина количественно взаимодействовать с водой по следующему уравнению:



Количество йода, вступившего в реакцию, определяют прямым титрованием.

Для проведения анализа готовят два раствора:

Раствор А. В трехлитровой склянке из темного стекла с пришлифованной пробкой смешивают 1 л метилового спирта (безводного) с 1 л безводного пиридина. Смесь охлаждают, погружая склянку в сосуд со льдом. В охлажденную смесь пропускают высушенный (через концентрированную серную кислоту) сернистый газ (SO_2) до прибавления веса содержимого склянки на 240 г. Приготовленный раствор перемешивают встряхиванием и хранят в темном месте.

Раствор Б. В трехлитровой склянке из темного стекла с пришлифованной пробкой растворяют 250 г возогнанного йода в 2 л безводного метилового спирта при энергичном встряхивании.

До проведения испытаний на определение влажности в жире производят установку титра раствора Б. Для этого в мерную колбу емкостью 250 мл отвешивают 1—1,3 г с точностью до 0,005 г дистиллированной воды и доливают колбу до метки безводным метиловым спиртом.

После тщательного перемешивания берут пипеткой 20 мл приготовленной смеси и переносят ее в колбу на 100 мл с пришлифованной пробкой. Из бюретки в эту же колбу отмеривают 20 мл раствора А.

После легкого перемешивания смесь титруют из другой бюретки раствором Б до перехода желтого цвета смеси в красно-коричневый.

Параллельно проводят контрольное определение.

В колбу на 100 мл с пришлифованной пробкой отбирают 20 мл безводного метилового спирта и сюда же добавляют из бюретки 20 мл раствора А.

Затем производят титрование раствором Б до перехода цвета смеси в красно-коричневый.

Титр раствора Б определяют по формуле:

$$T = \frac{80p}{V_1 - V_2} \text{ мг } \text{H}_2\text{O},$$

где: p — навеска воды в г;

V_1 — количество раствора Б, пошедшее на титрование основного определения, в мл;

V_2 — количество раствора Б, пошедшее на титрование контрольного определения, в мл;

80 — коэффициент.

Для определения влажности берут навеску в зависимости от предполагаемого содержания воды в жире. Если жир содержит небольшое количество влаги, навеска должна составлять 25—40 г, а продукты с большей влажностью (маргарин, сливочное масло, мыло и пр.) — 0,5—2,5 г. Навеску помещают в коническую колбу емкостью 100 мл с притертой пробкой. Пипеткой добавляют 20 мл раствора А и из бюретки титруют раствором Б до получения красно-коричневой окраски.

Параллельно проводят контрольный опыт без навески жира.

Содержание воды в % (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T}{10p},$$

где: V_1 — количество раствора Б, пошедшее на титрование основного опыта, в мл;

- V_2 — количество раствора Б, пошедшее на титрование контрольного опыта, в *мл*;
 T — титр раствора Б, выраженный в *мг* H_2O ;
 p — навеска жира в *г*;
10— коэффициент.

Определение содержания влаги в жире по этому методу можно провести с точностью до 0,01% при затрате времени не более 10 *мин.*

ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЯ ЖИРОВ

Кислотное число

Кислотным числом называется количество миллиграммов едкого кали (КОН), необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 *г* жира.

Кислотное число характеризует содержание свободных жирных кислот и тем самым качество жира. В жирах всегда имеется некоторое количество свободных жирных кислот. Содержание их может увеличиваться при неправильном хранении жиров. Увеличение содержания свободных жирных кислот, т. е. рост кислотного числа, наблюдается при хранении влажного жира, при хранении жира в плохо вычищенных емкостях, особенно при повышенной температуре, и т. п.

Кислотное число растительных масел зависит не только от продолжительности и условий их хранения, но и от качества семян, из которых получены масла, а также от наличия примесей и технологических условий переработки маслосемян на маслодобывающих заводах.

Жиры, предназначаемые в пищу, должны иметь небольшое кислотное число. Присутствие свободных жирных кислот нежелательно не только в пищевых жирах, но также и в технических. Свободные жирные кислоты удаляют из масел щелочной рафинацией.

Государственные стандарты ограничивают содержание свободных жирных кислот в животных жирах и растительных маслах (табл. 43 и 44).

Определение кислотного числа. Перед испытанием пробу жира хорошо перемешивают и профильтровывают. Существует несколько методов определения кислотного числа, наиболее употребительны следующие.

Арбитражный, или стандартный метод. В коническую колбу на 250 *мл* берут навеску жира 3—5 *г*, приливают 50 *мл* нейтрализованной смеси растворителей, состоящей из двух частей этилового эфира и одной части этилового спирта-ректификата.

Предельно допустимые кислотные числа растительных масел

Масло	Кислотное число в мг КОН	Масло	Кислотное число в мг КОН
Арахидное		Подсолнечное	
рафинированное	0,4	рафинированное	0,4
нерафинированное, высший сорт	1,0	гидратированное, I сорт	1,5
то же, I сорт	2,25	то же, II сорт	2,25
„ (техническое)	4,0	нерафинированное, высший сорт	1,5
Конопляное		то же, I сорт	2,25
рафинированное	0,4	„ , II сорт	6,0
нерафинированное (пищевое)	2,25	Кокосовое	
то же (техническое)	6,0	рафинированное (пищевое)	0,56
Горчичное		нерафинированное (техническое)	8,0
высший сорт	1,5	Хлопковое	
I сорт	2,25	рафинированное, высший сорт	0,2
II сорт	6,0	то же, I сорт	0,3
Льняное		„ , II сорт	0,5
рафинированное	0,7	рафинированное, высший сорт	4,0
нерафинированное, I сорт	2,5	то же, I сорт	7,0
то же, II сорт	5,0	„ , II сорт	14,0
Кориандровое		Соевое	
нерафинированное	60,0	рафинированное	0,8
Рапсовое		гидратированное, I сорт	1,0
рафинированное	0,4	то же, II сорт	1,5
не рафинированное, I сорт	4,0	нерафинированное, I сорт	2,0
то же, II сорт	6,0	то же, II сорт	4,0

При кислотном числе выше 6 навеску жира берут в пределах 1—2 г и растворителя 40 мл. При анализе касторового масла допускается применение только одного нейтрализованного спирта без прибавления к нему эфира. Нейтрализацию растворителя ведут в присутствии 5 капель 1%-ного раствора фенолфталеина.

После смешивания жира с растворителем содержимое колбы хорошо взбалтывают до полного растворения жира. Если при этом жир полностью не растворится, то его слегка нагревают на водяной бане и затем охлаждают до комнатной температуры. Полученный раствор при постоянном помешивании быстро титруют 0,1 н. водным раствором едкого кали до изменения окраски индикатора. Во избежание гидролиза при титровании смеси водным раствором едкого кали количество спирта

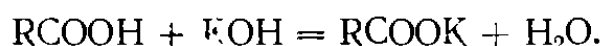
**Предельно допустимые кислотные числа животных жиров
и некоторых твердых жировых продуктов**

Жиры	Кислотное число в мг КОН	Жиры	Кислотное число в мг КОН
Жиры технические животные		Жиры пищевые (говяжий, бараний, свиной и костный)	
I сорт	10	высший сорт	1,2
II сорт	25	I сорт	2,2
III сорт	Не нормируется	Саломас	
Саломас из растительных масел		иерафинированный, для маргариновой промышленности из растительных масел	1,5
для туалетного мыла	5	из жиров рыб и морских животных	3,5
» хозяйственного мыла	7	Маргарин	
» стеарина	9	молочный и сливочный	3,0
Жиры технические морских млекопитающих и рыб		безмолочный	2,0
высший сорт	3,0—5,0	Жиры кондитерские и кулинарные	
I сорт	4,0—10,0	гидрожир	0,6
II сорт	6,0—20,0	комбижир	0,8
		для пищевых концентратов	0,5
		кондитерские	0,4—0,5

в колбочке должно превышать в 5 раз количество израсходованного водного раствора щелочи.

Упрощенный метод для полуфабрикатов. В конической колбе емкостью 250 мл отвешивают 2—5 г жира и прибавляют 25 мл нейтрализованного горячего спирта. Нейтрализацию спирта проводят после нагревания его до кипения в присутствии индикатора фенолфталеина (3—4 капли) 0,1 н. раствором КОН.

Спиртовой раствор жира нагревают до кипения на закрытой электрической плитке и немедленно титруют 0,1 н. водным раствором едкого кали до слабо-розового окрашивания. При этом происходит реакция



Результаты определения по данному методу получаются близкими к результатам стандартного метода.

В заводских лабораториях скапливается обычно большое количество спиртовых растворов мыла, остающихся после определения кислотных чисел. Спирт из этих растворов следует отогнать на водяной бане для его повторного использования.

Кислотное число (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{5,611 \cdot FV}{G},$$

где: V — количество 0,1 н. раствора КОН, израсходованное на титрование, в мг;

F — поправка к титру 0,1 н. раствора КОН;

G — навеска жира в г;

5,611 — титр в мг КОН точно 0,1 н. раствора.

Расхождение между параллельными определениями кислотных чисел допускаются: для сырых масел — до 0,1 мг, для рафинированных — не более 0,6 мг.

Для некоторых целей важно знать не кислотное число масла в мг КОН, а процентное содержание свободных жирных кислот. Вычисление процента свободных жирных кислот (в % олеиновой кислоты) производят по формуле:

$$x_1 = \frac{VF \cdot 0,0282 \cdot 100}{G},$$

где: V — количество 0,1 н. раствора КОН, израсходованное на титрование, в мл;

F — поправки к титру 0,1 н. раствора КОН;

0,0282 — количество олеиновой кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора КОН, в г;

G — навеска жира в г.

Определение кислотности x_1 по второй формуле используется в производстве с целью установления процента расщепления жиров.

Если в первой формуле разделить обе части уравнения на x , а во второй части — на x_1 , то получим следующее соотношение:

$$1 = \frac{VF \cdot 5,611}{xG}; \quad 1 = \frac{VF \cdot 0,0282 \cdot 100}{x_1G} \quad (1)$$

или

$$\frac{VF \cdot 5,611}{xG} = \frac{VF \cdot 0,0282 \cdot 100}{x_1G} \quad (2)$$

Произведя соответствующие сокращения, получим приближенно

$$\frac{2}{x} = \frac{1}{x_1}, \quad \text{откуда} \quad x_1 = \frac{x}{2},$$

т. е. процентное содержание свободных жирных кислот равно половине кислотного числа.

Если средний молекулярный вес жирных кислот анализируемого жира не соответствует 282, как например у кокосового масла, то расчет на олеиновую кислоту вести нельзя. Тогда вместо 282 в формулу (2) подставляют другую величину, соответствующую среднему молекулярному весу жирных кислот данного жира, например, для кокосового масла 200, для рапсового — 312 и т. д.

Кислотное число выделенных после омыления жира жирных кислот (без неомыляемых) называется числом нейтрализации.

По числу нейтрализации вычисляют средний молекулярный вес жирных кислот, пользуясь формулой

$$M = \frac{56,1 \cdot 1000}{K},$$

где: M — средний молекулярный вес жирных кислот;
 K — число нейтрализации.

Значение кислотного числа. Кроме оценки качества жира, в заводской практике по кислотному числу рассчитывают расход каустической соды на нейтрализацию свободных жирных кислот в жирах при щелочной рафинации.

Нейтрализацию свободных жирных кислот обычно проводят раствором едкого натра, поэтому расчет потребного количества щелочи следует вести с учетом эквивалентов едкого кали и едкого натра.

Пример. Найти необходимое количество каустической соды, содержащей 92% NaOH, для нейтрализации 1 т хлопкового масла с кислотным числом 5.

Для нейтрализации свободных жирных кислот в 1 т масла КОН требуется (в кг) столько же, сколько мг его расходуется на 1 г масла.

В данном примере расход этот будет 5 кг на 1 т масла. Молекулярный вес КОН равен 56,1 и NaOH — 40,0. Содержание едкого натра в твердой каустической соде в данном примере составляет 92%.

Теоретический расход этой соды на нейтрализацию жирных кислот (без избытка) в 1 т масла составит:

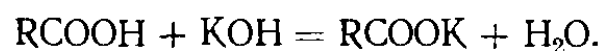
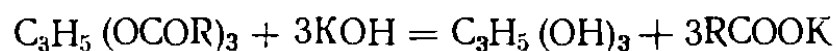
$$x = \frac{5 \cdot 40 \cdot 100}{56,1 \cdot 92} = 3,87 \text{ кг}.$$

При щелочной рафинации жиров и масел в производственных условиях обычно берут избыток щелочи от 20 до 200% против теоретически необходимого в зависимости от качества исходного масла.

Число омыления

Число, или коэффициент, омыления жира (ч. о.) представляет собой количество миллиграммов едкого кали, необходимое для омыления глицеридов и для нейтрализации свободных жирных кислот, входящих в состав 1 г жира.

Определение числа омыления, или коэффициента, омыления производят следующим образом. В две конические колбочки на 250 мл с пришлифованными обратными холодильниками берут навески жира по 1—2 г с точностью до 0,001 г. В каждую колбочку наливают из бюретки по 25 мл спиртового 0,5 н. раствора КОН. Одновременно берут третью колбочку для контрольного опыта без навески жира и в нее также наливают из бюретки 25 мл КОН. Все три колбочки ставят на водяную сильно кипящую электрическую баню и нагревают с обратным холодильником в течение 1 ч. При этом происходит омыление жира и нейтрализация свободных жирных кислот по схеме



Избыток щелочи во всех трех колбах оттитровывают в теплом состоянии 0,5 н. раствором соляной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина.

Число омыления жира вычисляют по формуле:

$$x = \frac{28,055F(V - V_1)}{G},$$

где: 28,055 — количество КОН, соответствующее 1 мл 0,5 н. раствора соляной кислоты, в мг;

F — фактор пересчета на строго 0,5 н. раствор соляной кислоты;

V — количество 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование контрольной пробы (без навески масла), в мл;

V_1 — количество 0,5 н. раствора соляной кислоты, израсходованное на нейтрализацию избытка щелочи в основных пробах (с навесками масла), в мл;

G — навеска жира в г.

Конечный результат выражается как среднее арифметическое из двух определений, причем расхождение между параллельными определениями не должно превышать 1 мг.

Число омыления характеризует средний молекулярный вес глицеридов жира и зависит в первую очередь от молекулярного веса жирных кислот, входящих в состав этого жира.

На величину числа омыления оказывают также влияние неомыляемые вещества, свободные жирные кислоты, моно- и диглицериды, а также посторонние примеси.

Неомыляемые вещества понижают число омыления. У большинства жиров 1% неомыляемых веществ снижает число омыления на 1,5—2 единицы. Свободные жирные кислоты увеличивают число омыления.

Число омыления моно- и диглицеридов ниже числа омыления соответствующих триглицеридов. Это видно из примера глицеридов стеариновой кислоты: число омыления тристеарина — 189,1; дистеарина — 180,0; моностеарина — 156,0.

Значение числа омыления. По числу омыления определяют необходимое количество каустической соды (или едкого кали) для омыления жира.

Пример. Подсчитать теоретически необходимое количество каустической соды на омыление 1 т кокосового масла с числом омыления 254.

Число омыления показывает требуемое количество КОН (в мг) на омыление 1 г жира или соответственно количество кг КОН на 1 т жира.

В данном примере необходимое количество КОН равно 254 кг на 1 т жира. При пересчете на NaOH молекулярный вес NaOH принимают равным 40,0, а молекулярный вес КОН — 56,1.

Расход каустической соды определяют из пропорции

$$\frac{254}{56,1} = \frac{x}{40}, \quad x = \frac{254 \cdot 40}{56,1} = 181,1 \text{ кг.}$$

В производстве пользуются технической каустической содой с содержанием NaOH 92%, поэтому расход его на омыление будет несколько больше:

$$\frac{181,1}{0,92} = 196,8 \text{ кг.}$$

Для мыловаренного производства число омыления жиров является важнейшим показателем, так как дает возможность контролировать правильность расхода щелочи на варку мыла. По числу омыления, кроме того, определяют чистоту жира.

Пример. По стандарту соевое масло должно иметь число омыления не менее 186. Из-за посторонних примесей и повышенного количества неомыляемых веществ число омыления данного масла составило 172. Определить степень чистоты данного образца соевого масла.

Результат определения вытекает из пропорции

$$\frac{186}{100} = \frac{172}{x}; \quad x = \frac{172 \cdot 100}{186} = 92,5\%.$$

Число омыления имеет важное значение также в аналитической практике при распознавании природы жира.

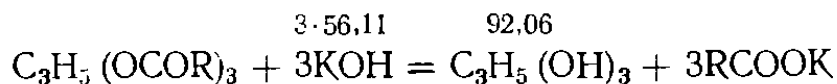
Эфирное число

Эфирным числом (э. ч.) называется количество миллиграммов едкого кали, необходимое для омыления сложных эфиров (глицеридов), входящих в 1 г жира.

Оно представляет собой разность между числом омыления (ч. о.) и кислотным числом (к. ч.), его находят из этих двух показателей:

$$\text{Э. ч.} = \text{Ч. о.} - \text{К. ч.}$$

По эфирному числу определяют теоретический выход глицерина из того или иного жира на основании реакции



Из реакции видно, что на образование одной молекулы глицерина расходуется три молекулы едкого кали. Отсюда можно определить выход глицерина в миллиграммах из 1 г жира (триглицерида) в соответствии с пропорцией

$$x:92,06 = \text{э. ч.} : 3 \cdot 56,11,$$

откуда

$$x = \frac{92,06 \cdot \text{э. ч.}}{3 \cdot 56,11} = 0,546 \cdot \text{э. ч. мг.}$$

Для подсчета выхода глицерина не в миллиграммах на 1 г жира, а в процентах (x_1) следует полученный результат (x) уменьшить в 10 раз, т. е. отнести не к 1000 мг жира, а к 100 мг.

$$x_1 = 0,0546 \cdot \text{э. ч.} \%.$$

Йодное число

Йодным числом называют количество граммов йода, эквивалентное галоиду, присоединяющемуся к 100 г жира. Таким образом, йодное число выражается в процентах йода.

Йодное число является важнейшим химическим показателем жиров. Оно позволяет судить о степени ненасыщенности жирных кислот, входящих в состав жира. По йодному числу может быть определена также природа жира и его чистота. Во многих государственных стандартах на жиры и продукты их переработки этот показатель фигурирует как важнейший. При гидрогенизации жиров и масел йодное число используют с целью вычисления необходимого количества водорода для насыщения им непредельных жирных кислот, входящих в состав жира.

Вычисление производят по уменьшению йодного числа исходного жира

$$\frac{J_1 - J_2}{127 \cdot 100} \text{ кг H}_2 \text{ на 1 кг жира; } \frac{J_1 - J_2}{12,7} \text{ кг H}_2 \text{ на 1 т жира,}$$

где: J_1 — йодное число исходного жира;
 J_2 — йодное число гидрогенизированного жира.

В производстве расход водорода обычно подсчитывают не по весу, а по объему в кубических метрах. Для этого в приведенную выше формулу нужно ввести удельный вес водорода, равный при 760 мм рт. ст. 0,0894 кг/м³;

$$\frac{J_1 - J_2}{12,7 \cdot 0,0894} = \frac{J_1 - J_2}{1,135} = 0,88(J_1 - J_2) \text{ м}^3.$$

Теоретически необходимое количество водорода для полного насыщения непредельных жирных кислот, входящих в состав жира, может быть подсчитано по следующей формуле:

$$x = \frac{J}{127}.$$

Эту величину называют числом гидрирования.

Определение йодного числа основано на свойстве ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав жира, присоединять галоиды по месту двойных связей. При этом каждая двойная связь в них может присоединять лишь два атома галоида.

Наиболее энергично действует хлор. Наряду с присоединением к двойным связям он может замещать водород в молекулах жирных кислот. Такое же действие оказывает и бром, но реакция замещения водорода протекает в этом случае менее энергично. Йод реагирует очень медленно и не присоединяется количественно по месту двойных связей ненасыщенных жирных кислот.

Таким образом, для количественного определения степени ненасыщенности жирных кислот, входящих в состав жира, ни один галоид сам по себе не может быть использован. Поэтому в аналитической практике употребляют соединения галоидов, например, хлористый йод (JCl), бромистый йод (BrJ), соединение NaBr · Br₂, в которых галоиды способны в определенных условиях количественно присоединяться по месту двойных связей.

При пользовании такими соединениями непредельные кислоты ряда C_nH_{2n-2}O₂ и C_nH_{2n-2}O₃ присоединяют на одну молекулу два атома галоида, кислоты ряда C_nH_{2n-4}O₂ присоединяют 4 атома галоида и т. д.

Изоолеиновые кислоты, у которых двойные связи близки к карбоксилу, присоединяют галоиды неполностью. Так, изоолеиновая кислота 2:3 присоединяет только 10% теоретически возможного количества галоидов, изоолеиновая кислота 3:4 присоединяет только 20% и т. д.

Йодные числа различных жирных кислот приведены в табл. 45.

Йодные числа ненасыщенных жирных кислот

Кислоты	Формула	Молекулярный вес	Йодное число
Олеиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	282	89,96
Эруковая	$C_{22}H_{42}O_2$	338	75,01
Рицинолевая	$C_{18}H_{34}O_3$	298	85,14
Линоленовая	$C_{18}H_{30}O_2$	278	273,8
Линолевая	$C_{18}H_{32}O_2$	280	181,2

Йодные числа некоторых растительных масел приведены ниже:

кокосовое	8—12
арахидное	83—105
горчичное	92—120
хлопковое	101—116
кунжутное	103—117
подсолнечное	119—144
соевое	120—140
сафлоровое	126—151
кедровое	143—165
конопляное	150—170
льняное	170—205

Для определения йодных чисел существует несколько методов, отличающихся составом галоидных растворов, применяемыми растворителями и длительностью реакции.

Метод Гюбля (йодно-ртутный). Метод определения йодных чисел был предложен Гюблем, до сих пор его считают наиболее точным и надежным. Он принят в Советском Союзе как стандартный для определения йодного числа жиров, масел и многих продуктов их переработки.

Раствор Гюбля представляет собой смесь спиртового раствора сулемы $HgCl_2$ и спиртового раствора йода. Он готовится следующим образом: растворяют 25 г йода в 500 мл спирта-ректификата и отдельно 30 г сулемы в 500 мл спирта. Оба раствора смешивают за сутки до работы, так как реакция образования хлористого йода идет очень медленно.



Определение выполняют в конических колбочках или простых склянках на 500 мл с хорошо пришлифованными пробками. Склянки или колбы должны быть чистыми и абсолютно сухими.

В две склянки берут навески исследуемого жира, а одну оставляют для контрольного опыта. Навески для высушающих

масел берут около 0,1 г, для полувысыхающих 0,2 г и для твердых жиров 0,5—1,0 г.

Затем во все три колбы вливают по 10—15 мл хлороформа для растворения жира, отмеривают бюреткой точно по 25 мл приготовленного йодно-ртутного раствора и склянки оставляют в покое в темном месте в течение одних суток.

Реакция присоединения хлористого йода по месту двойных связей протекает по схеме.



Растворитель и раствор Гюбля наливают одновременно и в третью склянку (без навески жира). Это делается для того, чтобы выдержать йодно-ртутный раствор с растворителем в условиях опыта, а затем определяют его титр (содержание галоидов), чего нельзя сделать заранее вследствие возможного изменения титра йодного раствора. Если раствор Гюбля в склянках с жиром быстро обесцветится, это указывает на то, что раствора взяли недостаточно, тогда немедленно следует добавить во все три склянки еще по 10—20 мл раствора.

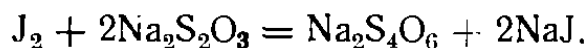
Через сутки к содержимому всех трех сосудов приливают по 15 мл 10%-ного раствора йодистого калия и по 100 мл дистиллированной воды. При этом происходит реакция



Выделившийся йод оттитровывают 0,1 н. раствором гипосульфита в присутствии растворимого крахмала как индикатора.

Прибавление гипосульфита производят медленно, закрывая по временам склянку пробкой и встряхивая ее. Когда жидкость примет соломенно-желтый цвет, прибавляют крахмал, а после этого продолжают добавлять по каплям гипосульфит до исчезновения синей окраски раствора.

При титровании происходит следующая реакция:



Йодное число (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{1,269F \cdot (V - V_1)}{G},$$

где: F — поправка к титру 0,1 н. раствора серноватистокислого натрия (гипосульфита);

V — количество 0,1 н. раствора гипосульфита, израсходованного на контрольный (холостой) опыт, в мл;

V_1 — количество того же раствора гипосульфита, израсходованное на основной опыт, в мл;

G — навеска жира в г.

Результаты двух параллельных определений считаются правильными, если они отличаются

для йодных чисел	до 50	не более чем	на 0,4
"	"	от 50 до 100	" на 0,8
"	"	выше 100	" " на 1,0

За окончательный результат принимают среднее арифметическое из двух определений.

Нужно иметь в виду, что йодно-ртутный раствор при хранении не стоек, о чем можно судить по уменьшению его титра. Для анализа можно пользоваться только таким раствором Гюбля, на титрование 25 мл которого идет не меньше 35 мл 0,1 н. раствора гипосульфита.

При хранении в растворе Гюбля протекают различные побочные реакции, которые приводят к уменьшению титра. Эти реакции могут идти в следующих направлениях:

1) вода, находящаяся в спирте в количестве 4—5%, вступает в реакцию с хлористым йодом, образуя соляную и йодноватистую кислоты $JCl + HON \rightarrow HCl + HJO$;

2) йодноватистая кислота как неустойчивая разлагается на йодноватую кислоту, свободный йод и воду $5HJO \rightarrow HJO_3 + 2J_2 + 2H_2O$;

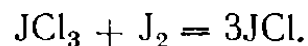
3) йодноватая кислота в присутствии свободного йода и соляной кислоты образует вновь хлористый йод и воду



Реакции в растворе Гюбля находятся в равновесном состоянии, которое более или менее стабилизируется через сутки после приготовления раствора.

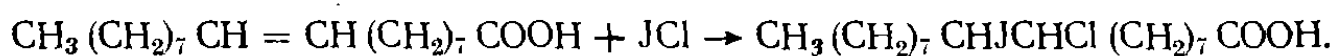
Метод Вийса. Для устранения побочных реакций Вийс предложил растворять хлористый йод не в спирте, а в безводной уксусной кислоте. Такой раствор более устойчив еще и потому, что в данном случае исключена возможность окисления растворителя.

Реактив Вийса готовится растворением 9 г треххлористого йода (JCl_3) в 1 л смеси, состоящей из 700 мл ледяной уксусной кислоты и 300 мл четыреххлористого углерода. Затем в этот раствор прибавляют 10 г растертого в порошок йода. Растворение йода производится встряхиванием колбы до полного исчезновения остатка треххлористого йода, так как последний делает раствор нестойким



Прозрачную жидкость отделяют декантацией и добавляют ледяную уксусную кислоту до тех пор, пока 5 мл раствора не будут точно соответствовать 10 мл 0,1 н. раствора гипосульфита.

Для проведения испытания навеску жира растворяют в 15 мл четыреххлористого углерода в чистой, сухой колбе с притертой пробкой емкостью 500 мл. Затем из бюретки точно прибавляют 25 мл реактива Вийса. Колбу закрывают пробкой, слегка встряхивают и оставляют в темном месте на 1 ч (в редких случаях на 2 ч). Присоединение хлористого йода идет по схеме



Затем в колбу добавляют 20 мл 10%-ного раствора йодистого калия и 150 мл дистиллированной воды. Раствор встряхивают и титруют гипосульфитом натрия в присутствии индикатора крахмала.

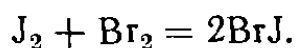
Для определения соотношения между раствором Вийса и гипосульфитом одновременно ставят слепой опыт (без навески жира).

Результат подсчитывают так же, как и по методу Гюбля. По сравнению с методом Гюбля этот метод дает несколько завышенный результат (на 1—2%).

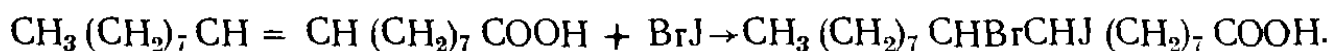
Метод Гануса. Реактивом Гануса является бромистый йод (BrJ), растворенный в ледяной уксусной кислоте. Бромистый йод реагирует с непредельными соединениями быстрее хлористого йода в условиях метода Вийса. Реакция присоединения заканчивается в течение 30—45 мин.

Для приготовления раствора Гануса растворяют 13 г растертого в порошок йода в 1 л ледяной уксусной кислоты. К этому раствору приливают 8,2 г брома. После тщательного перемешивания через 10—15 мин избыток брома удаляют током углекислоты, так как бром при реакции может вызвать замещение водорода в молекулах жирных кислот.

Титр готового раствора Гануса должен быть несколько меньше удвоенного титра раствора йода. При смешении брома с йодом происходит следующая реакция:

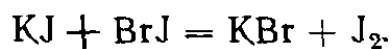


Для анализа берут навеску жира в чистую и хорошо высушенную колбу на 300 мл с притертой пробкой, растворяют ее в 10 мл хлороформа или, еще лучше, в ледяной уксусной кислоте. Из бюретки в колбу наливают 25 мл раствора Гануса и после перемешивания колбу, закрытую пробкой, оставляют в темноте на 30—45 мин. Присоединение бромистого йода к непредельным жирным кислотам идет по схеме



По истечении указанного срока прибавляют 20 мл 10%-ного раствора йодистого калия и 100 мл дистиллированной воды.

При этом выделяется свободный йод в количестве, эквивалентном не вступившему в реакцию BrJ



Выделившийся йод титруется 0,1 н. раствором гипосульфита натрия в присутствии индикатора крахмала. Одновременно проводится слепой опыт (без навески жира) таким же образом.

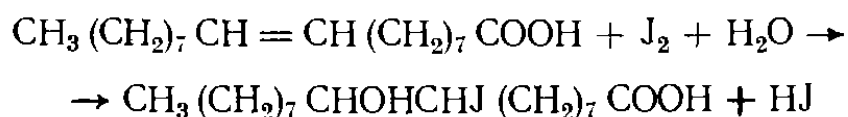
Титрование и расчет результатов ведут так же, как при методах Гюбля и Вийса.

Метод Маргошеса. Этот метод отличается от других своей простотой и быстротой выполнения анализа. Однако по точности и воспроизводимости результатов он уступает остальным методам. Способ основан на присоединении по месту двойных связей йодноватистой кислоты, образующейся из йода в присутствии воды и непредельных соединений. Для приготовления раствора Маргошеса 25 г йода растворяют в 1 л 96%-ного спирта.

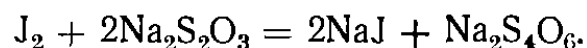
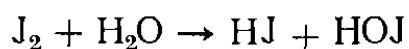
Анализ производится по следующей схеме. К навеске жира в склянке с притертой пробкой прибавляют 10—15 мл безводного спирта для растворения жира, 25 мл приготовленного раствора йода, 200 мл дистиллированной воды и все сильно взбалтывают.

После пятиминутного стояния избыток йода титруют без прибавления йодистого калия гипосульфитом. В качестве индикатора в конце титрования прибавляют раствор крахмала.

При проведении анализа имеют место следующие реакции:



или



Образование йодноватистой кислоты HOJ в присутствии воды происходит тогда, когда она расходуется на насыщение непредельных соединений. При этом реакция идет количественно.

После титрования содержимого склянок с навеской жира оттитровывается в одинаковых условиях и проба без навески.

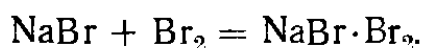
Бромометрический метод Кауфмана. Способ основан на присоединении брома к непредельным соединениям, причем действие брома ослаблено так, что он не замещает водорода в жирных кислотах.

Раствор Кауфмана — это раствор брома в безводном метиловом спирте, насыщенном бромистым натрием. Готовится он следующим образом: в 1 л свежеперегнанного метилового спирта при взбалтывании растворяют 120—130 г бромистого натрия (NaBr), который перед растворением высушивают при 130° С.

Бромистый натрий берут в таком избытке, чтобы часть его осталась в нерастворенном состоянии. Раствор сливают с осадка NaBr, прибавляют к нему бром (из расчета 5,2 мл на 1 л раствора), и смесь энергично взбалтывают до полного растворения брома. После этого раствор готов к употреблению. Он устойчив и может сохраняться продолжительное время.

Раствор имеет желтый цвет со слабо-оранжевым оттенком. Запах брома совершенно отсутствует. Бром в растворе бромистого натрия находится в связанном состоянии.

Предполагается, что в этой смеси образуется комплексное соединение



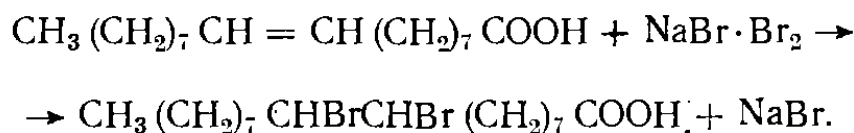
Связь между бромистым натрием и бромом в комплексном соединении непрочная. При наличии двойных связей в жире бром отщепляется от этого соединения и присоединяется к ним, не вызывая замещения водорода в радикалах жирных кислот глицеридов.

Реакция насыщения двойных связей раствором Кауфмана протекает в течение 0,5—2 ч.

Определение йодного числа по методу Кауфмана производится следующим образом: навеску жира от 0,2 до 0,5 г помещают в колбу с пришлифованной пробкой.

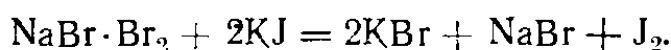
В колбу приливают 10 мл хлороформа или ледяной уксусной кислоты, в которых растворяют жир, затем 30 мл раствора Кауфмана и смесь настаивают в темном месте в течение 0,5—2 ч.

При этом происходит следующая реакция:

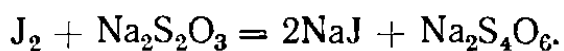


Одновременно при одинаковых условиях настаивают 10 мл растворителя с 30 мл раствора Кауфмана без навески жира (контрольная проба). По окончании настаивания в колбу с жиром и в контрольную колбу приливают 20 мл 10%-ного водного раствора йодистого калия и 100 мл дистиллированной воды.

Йодистый калий взаимодействует с избытком NaBr·Br₂ по следующей реакции:



Эквивалентное количество выделившегося йода титруют гипосульфитом в присутствии индикатора крахмала так же, как при других методах определения йодных чисел:

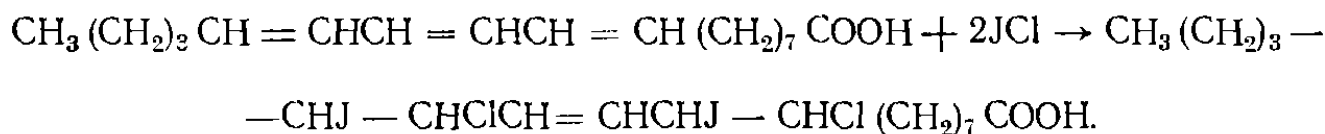
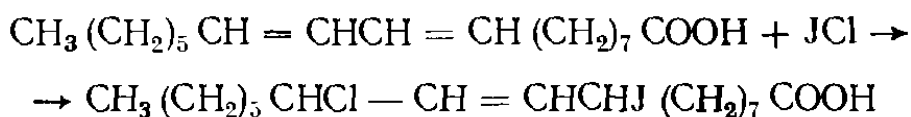


Йодное число вычисляют по формуле, приведенной на стр. 232.

Определение общей ненасыщенности жира (истинного йодного числа). При определении йодных чисел жиров (методами Гюбля, Гануса, Кауфмана и др.), в состав которых входят много ненасыщенные жирные кислоты с сопряженными двойными связями типа элеостеариновой кислоты, галоиды присоединяются не ко всем двойным связям.

При наличии двух сопряженных связей присоединение галоидов происходит только к одной, а при наличии трех сопряженных связей галоиды присоединяются только к двум. В том и другом случае остается свободной по одной двойной связи. Поэтому йодные числа таких масел лишь частично характеризуют степень их ненасыщенности.

Жирные кислоты с сопряженными двойными связями, входящие в состав глицеридов, реагируют с галоидами по следующим уравнениям:



Поэтому у линоленовой кислоты йодное число равно 273,8, а у ее изомера, имеющего также три двойные связи, но в сопряженном положении, йодное число равно 182,0.

Для определения истинного йодного числа масел, структурными элементами которых являются кислоты с сопряженными двойными связями, существуют три метода: Вобурна, Мукхерджи и насыщения парами брома масла, нанесенного на стеклянную пластинку тонким слоем. Лучшие результаты из них дает метод Вобурна.

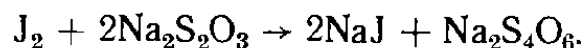
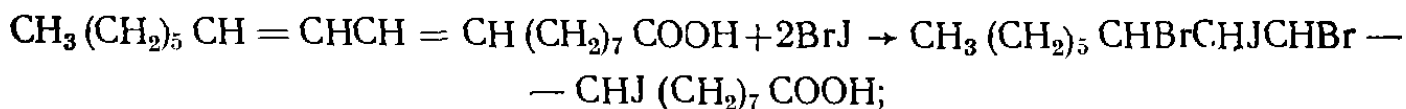
Метод Вобурна. Для определения истинного йодного числа применяют раствор бромистого йода в ледяной уксусной кислоте, имеющей концентрацию в 1,6—2 раза больше раствора Гануса.

Для анализа берут навеску жира 0,06—0,16 г (в зависимости от величины предполагаемого йодного числа) в сухую колбу емкостью 250 мл с притертой пробкой. Жир растворяют в 10 мл хлороформа и в колбу приливают из бюретки точно 25 мл раст-

вора Вобурна (раствор 0,32 н. бромистого йода в ледяной уксусной кислоте).

Раствор перемешивают встряхиванием колбы и ставят на один час в темное место при комнатной температуре. Затем в колбу прибавляют 20 мл 15%-ного раствора йодистого калия. Раствор перемешивают и титруют 0,17 н. раствором гипосульфита в присутствии индикатора 1%-ного раствора крахмала.

При выполнении анализа происходят следующие реакции:



Параллельно ставится контрольный опыт без навески с соблюдением таких же условий.

Истинное йодное число вычисляют по формуле

$$\text{и. ч.} = \frac{100(V_1 - V_2) \cdot F - 0,02157}{G},$$

где: V_1 — количество 0,17 н. раствора гипосульфита, пошедшее на титрование контрольной пробы, в мл;

V_2 — количество 0,17 н. раствора гипосульфита, пошедшее на титрование основной пробы, в мл;

F — поправка к титру 0,17 н. раствора гипосульфита;

0,02157 — титр 0,17 н. раствора гипосульфита, выраженный по йоду;

G — навеска жира в г.

Метод Мукхерджи для определения общей ненасыщенности жиров имеет меньшее практическое применение, так как дает менее надежные результаты, чем метод Вобурна.

Метод Мукхерджи основан на реакции образования хлорокислот ($-\text{CHClCHONCHClCHON}-$) в результате присоединения хлорноватистой кислоты (HOCl) по месту двойных связей.

Ускоренный метод общей ненасыщенности, основанный на присоединении к двойным связям паров брома, нашел применение в контроле олифоваренного производства. Однако он по точности и воспроизводимости результатов также уступает методу Вобурна.

Родановое число

Родановым числом (р. ч.) называется количество граммов йода, эквивалентное родану $(\text{SCN})_2$, присоединившемуся к 100 г исследуемого вещества.

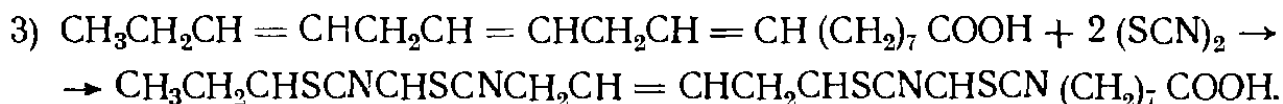
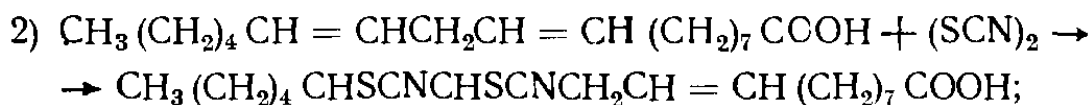
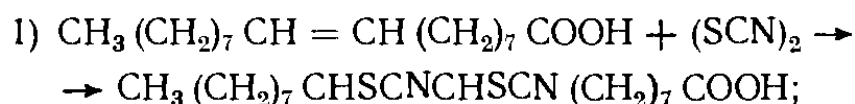
Свободный родан обладает способностью присоединяться к непредельным органическим соединениям по месту двойной связи. Родан $(\text{SCN})_2$ в отличие от галоидов обладает меньшей активностью. Присоединение родана к многоненасыщенным жирным кислотам происходит неполное. Так, линоленовая кислота, имеющая три двойные связи, присоединяет родан только к двум из них.

Линолевая кислота, имеющая две двойные связи, присоединяет родан только к одной из них. У олеиновой кислоты родан присоединяется количественно к одной двойной связи, и родановое число ее равно йодному числу. *Транс*-изомер олеиновой кислоты — элаидиновая кислота — ведет себя точно таким же образом.

Эруковая кислота с одной двойной связью, как и ее *транс*-изомер — брассидиновая кислота, присоединяет родан количественно к двойной связи. К кислотам, имеющим тройные связи, например к стеароловой кислоте $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ родан не присоединяется.

Такое отношение отдельных жирных кислот к родану дает возможность определять по родановому числу состав ненасыщенных жирных кислот или их глицеридов в жире.

До недавнего времени определение состава жирных кислот в жирах по родановому и йодному числам базировалось на том, что родановое число олеиновой кислоты равно ее йодному числу, родановое число линолевой кислоты — $\frac{1}{2}$ ее йодного числа и родановое число линоленовой кислоты — $\frac{2}{3}$ ее йодного числа, а именно:



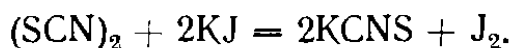
Впоследствии было установлено, что присоединение родана к линолевой и линоленовой кислотам несколько отклоняется от указанного правила. Родановые числа для этих кислот и их глицеридов отличаются от теоретически вычисленных значений.

Поэтому для расчета состава жирных кислот и жиров в формулы вводят эмпирические значения родановых чисел, а не теоретические (см. стр. 243—244). В табл. 46 приведены теоретические и фактические значения родановых чисел некоторых кислот и глицеридов.

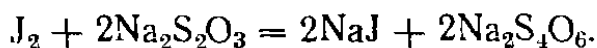
Родановые числа

Кислота	Йодное число		Родановое число			
	жирных кислот	триглицеридов	теоретическое		эмпирическое	
			жирных кислот	триглицеридов	жирных кислот	триглицеридов
Олеиновая	89,9	86,0	89,9	86,0	89,3	85,5
Линолевая	181,2	173,3	90,6	86,7	96,7	92,5
Линоленовая . . .	273,8	261,8	182,5	174,5	167,1	159,8

При определении родановых чисел родан берется в избытке. Избыточное количество родана определяют титрованием, для чего на раствор родана действуют йодистым калием. При этом выделяется эквивалентное количество йода



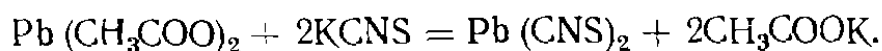
Выделившийся йод оттитровывают гипосульфитом натрия



О количестве израсходованного на присоединение к жиру родана судят так же, как и при определении йодного числа — по расходу на титрование гипосульфита натрия.

Гипосульфитом титруют не родан, а йод, поэтому родановое число выражают не по родану, а по йоду. Определение роданового числа и приготовление необходимых для этого реактивов производят по уточненному во ВНИИЖе способу.

Приготовление реактивов и определение роданового числа. Для приготовления чистого роданового раствора необходимы совершенно сухие и чистые реактивы — роданистый свинец, бром, четыреххлористый углерод и безводная уксусная кислота. Роданистый свинец должен быть приготовлен следующим образом: 100 г химически чистого уксуснокислого свинца (перекристаллизованного) растворяют при нагревании до 60° С в 150 мл дистиллированной воды, и полученный раствор приливают к профильтрованному раствору 62—63 г KCNS (или 47 г NH₄CNS) в 50 мл воды. При этом выпадает в виде мелких кристаллов роданистый свинец по следующей реакции



Осадок оставляют в растворе в течение 12—18 ч. На следующий день осадок отфильтровывают через фильтр Нутча и промывают 3—5 раз дистиллированной водой, а затем 2 раза спиртом. Промывку спиртом производят для ускорения последующей сушки.

Промытый роданистый свинец отсасывают на фильтре Нутча досуха (до исчезновения запаха спирта), отжимают между листами фильтровальной бумаги, растирают в мелкий порошок, сушат в течение 8 дней над P_2O_5 в эксикаторе под вакуумом. Эксикатор должен быть из темного стекла или обернут черной бумагой. Эксикатор с осадком хранят в темном месте.

Первые три-четыре дня с фосфорного ангидрида ежедневно необходимо снимать образующуюся вследствие поглощения воды клейкую массу и добавлять новую порцию P_2O_5 . Через несколько дней образование клейкой массы почти прекращается, но все же ежедневно следует производить осмотр и в случае необходимости добавлять P_2O_5 .

Бром следует употреблять только химически чистый. Четыреххлористый углерод также должен быть химически чистым, с температурой кипения $76-77^\circ C$.

Приготовление ледяной уксусной кислоты и роданового раствора. Уксусную кислоту концентрацией $70-95\%$ смешивают по расчету с соответствующим количеством уксусного ангидрида и оставляют на сутки. По истечении этого срока смесь кипятят $2-3$ ч с обратным холодильником, осторожно нагревая ее. После охлаждения полученную кислоту перегоняют. Для работы отбирают фракцию, перегоняющуюся при температуре $118-120^\circ C$.

Для окончательного обезвоживания применяют перегонку над пятиокисью фосфора (первый способ) или работают в присутствии уксусного ангидрида (второй способ).

Первый способ приготовления ледяной уксусной кислоты и роданового раствора. Для перегонки уксусной кислоты над пятиокисью фосфора применяют круглодонную колбу с длинным горлом и хорошо притертой стеклянной пробкой; к колбе присоединена боковая соединительная трубка, шлифованная к холодильнику. Другой конец холодильника сообщается (также при помощи шлифа) с двухгорлой склянкой Вульфа. Второе горло склянки соединено с хлоркальциевой трубкой, которая должна предохранять перегнанную уксусную кислоту от поглощения ею влаги воздуха. Перегонную колбу следует нагревать медленно на глицериновой бане.

Ледяную уксусную кислоту для перегонки наливают в круглодонную колбу на $\frac{3}{4}$ ее объема. На каждый литр кислоты в колбу вносят 100 г фосфорного ангидрида при помощи длинной воронкообразной трубки таким образом, чтобы фосфорный ангидрид не попадал на стенки горлышка колбы. Следует иметь в виду, что если уксусная кислота при прибавлении пятиокси фосфора сразу окрасится в темно-оранжевый цвет, а не с постепенным переходом от светло-желтого цвета, то такая кислота не удовлетворяет требованиям приготовления роданового раствора.

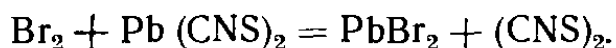
При перегонке ледяной уксусной кислоты над P_2O_5 собирается фракция, кипящая при температуре 118—120° С.

Первый раствор. В склянку с притертой пробкой емкостью 1,5 л вносят 15 г высушенного над P_2O_5 роданистого свинца и приливают 250 мл перегнанной над P_2O_5 уксусной кислоты.

Второй раствор. В совершенно сухую мерную колбу вливают 150 г свежеперегнанной ледяной уксусной кислоты, 100 мл четыреххлористого углерода и 4 г (1,3 мл) брома.

Родановый раствор готовят приливанием второго раствора к первому при продолжительном и сильном встряхивании. Раствор прибавляют очень медленно (вначале по 2—3 мл) и каждый раз встряхивают его до полного обесцвечивания. Первые порции обесцвечиваются особенно медленно.

При смешивании растворов протекает реакция



После смешивания растворов осадку $PbBr_2$ дают отстояться в течение 2—3 ч. Раствор фильтруют через воронку с двойным фильтром, предварительно высушенным при 100° С в течение 1 ч. Фильтрат собирают в сухую склянку с притертой пробкой.

Второй способ приготовления ледяной уксусной кислоты и роданового раствора. Обезоживание ледяной уксусной кислоты производят при этом способе путем применения уксусного ангидрида $(CH_3CO)_2O$. Перегонка кислоты над P_2O_5 здесь исключается.

Первый раствор. В совершенно сухую склянку с притертой пробкой емкостью 1,5 л вносят 15 г роданистого свинца, 225 мл ледяной уксусной кислоты и 25 мл уксусного ангидрида с температурой кипения 138—139° С. Склянку оставляют не менее чем на 8 дней в темном месте.

Второй раствор. В совершенно сухую колбу с притертой пробкой приливают 100 мл четыреххлористого углерода, 135 мл ледяной уксусной кислоты, брома 1,3 мл (4 г) и 15 мл уксусного ангидрида. Смешение растворов и последующее фильтрование полученного роданового раствора производят так же, как описано в первом способе.

Родановый раствор, приготовленный по обоим способам, должен быть совершенно прозрачным и бесцветным. Устойчивость роданового раствора небольшая. Считают, что чистый родановый раствор, приготовленный с соблюдением всех предосторожностей, сохраняется около 14 дней. По прошествии этого времени он приобретает желтоватую окраску, что указывает на проходящую полимеризацию родана.

Определение титра роданового раствора. В мерную колбу на 250 мл с притертой пробкой наливают 25 мл роданового раствора, быстро приливают 20 мл 10%-ного раствора йодисто-

то калия, 50 мл воды и титруют выделившийся йод гипосульфитом до светло-желтой окраски. Затем в колбу приливают несколько капель крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Определение роданового числа. В сухую чистую склянку с притертой пробкой емкостью 200—500 мл помещают 0,1—0,2 г жира, отвешенного на аналитических весах. Затем в склянку приливают 25 мл роданового раствора из бюретки, закрытой пробкой с хлоркальциевой трубкой (для предохранения от попадания влаги из воздуха). В случае определения роданового числа жиров, трудно растворяющихся в родановом растворе, навеску предварительно растворяют в 10 мл четыреххлористого углерода и затем уже приливают родановый раствор. Смесь оставляют в темном месте в течение 24 ч. Затем к ней быстро прибавляют 20 мл 10%-ного раствора КJ и 50 мл воды. Выделившийся йод оттитровывают гипосульфитом натрия. Параллельно ставят два контрольных опыта без навески жира. Родановое число вычисляют так же, как и йодное число, по формуле:

$$\text{р. ч.} = \frac{T(V - V_1) \cdot 100}{G},$$

где: T — титр гипосульфита, выраженный по йоду;

V — количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование контрольной пробы (опыт без навески жира), в мл;

V_1 — количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование основной пробы (с навеской жира), в мл;

G — навеска жира в г.

Для жиров родановое число является не только химическим показателем, но вместе с йодным числом оно может быть использовано для определения жирнокислотного состава жира и состава выделенных из него жирных кислот.

Определение кислотного состава жиров и смеси жирных кислот по йодному и родановому числам

Вычисление состава жирных кислот в смеси, не содержащей линолевою кислоту:

$$Л = 1,194 \text{ й. ч.} - 1,202 \text{ р. ч.};$$

$$\text{Ол} = 2,421 \text{ р. ч.} - 1,293 \text{ й. ч.};$$

$$Н = 100 - (Л + \text{Ол});$$

здесь: $Л$ — содержание линолевой кислоты в процентах;

Ол — содержание олеиновой кислоты в процентах;

$Н$ — содержание насыщенных кислот в процентах;

й. ч — йодное число смеси жирных кислот;

р. ч — родановое число смеси жирных кислот.

Вычисление состава жирных кислот в смеси, содержащей также и линоленовую кислоту:

$$L_e = 1,5902 \text{ р. ч.} - 0,129 \text{ Л й. ч.} + 1,3040N - 130,40;$$

$$L = 1,3565 \text{ й. ч.} - 3,2048 \text{ р. ч.} - 1,6423N + 164,23;$$

$$O_l = 1,6146 \text{ р. ч.} - 1,2275 \text{ й. ч.} - 0,6617N + 66,17;$$

здесь L_e — содержание линоленовой кислоты в процентах.

Содержание насыщенных кислот в данном случае определяется не по расчету, а экспериментально по методу Бертрама.

Вычисление жирнокислотного состава жиров и масел, не содержащих линоленовую кислоту:

$$L = 1,246 \text{ й. ч.} - 1,253 \text{ р. ч.};$$

$$O_l = 2,525 \text{ р. ч.} - 1,348 \text{ й. ч.};$$

$$N = 100 - (L + O_l).$$

Вычисление жирнокислотного состава жиров и масел, содержащих также линоленовую кислоту:

$$L_e = 1,6610 \text{ р. ч.} - 0,1332 \text{ й. ч.} + 1,3056N - 130,56;$$

$$L = 1,4137 \text{ й. ч.} - 3,3449 \text{ р. ч.} - 1,6441N + 164,41;$$

$$O_l = 1,6839 \text{ р. ч.} - 1,2805 \text{ й. ч.} - 0,6615N + 66,15.$$

По приведенным формулам можно определить жирнокислотный состав жиров и масел достаточно точно в том случае, если в них содержится небольшое количество линоленовой кислоты. Для масел же типа льняного с высоким содержанием линоленовой кислоты результаты получаются менее надежными, так как до сих пор неизвестно точное значение роданового числа кислоты.

Приведенные формулы для расчета состава кислот действительны только для тех жиров, в состав которых входят ненасыщенные жирные кислоты ряда C_{18} и не имеющие сопряженных двойных связей.

Ацетильное число

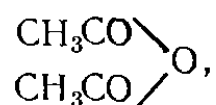
Ацетильным числом называется количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации уксусной кислоты, которая отщепляется при омылении 1 г ацетилированного вещества.

Ацетильное число является условной мерой свободных гид-

роксильных групп (ОН) в жире или в каком-либо другом анализируемом веществе.

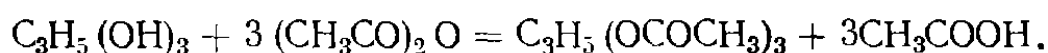
Гидроксильные группы присутствуют в глицерине, жирных спиртах, оксикислотах, моно- и диглицеридах. Природные жиры, за небольшим исключением, имеют небольшое ацетильное число. Обычно этот показатель у них не превышает 10.

Касторовое масло, содержащее в своем составе около 80% рицинолевой (моноокси) кислоты, имеет ацетильное число около 150. При длительном хранении растительных масел ацетильное число их несколько повышается вследствие окисления непредельных жирных кислот с образованием оксикислот, а также за счет частичного расщепления жира и образования моно- и диглицеридов. Для определения ацетильных чисел применяют уксусный ангидрид

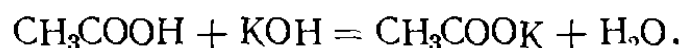


где CH_3CO — радикал, называемый ацетилом.

При действии уксусного ангидрида на гидроксильные группы один ацетил CH_3CO соединяется с гидроксильной группой какого-либо соединения, а другой — дает молекулу уксусной кислоты. Эта реакция называется ацетилированием. Она может быть выражена следующим уравнением:

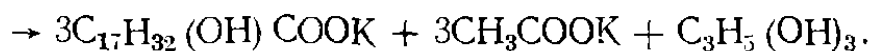
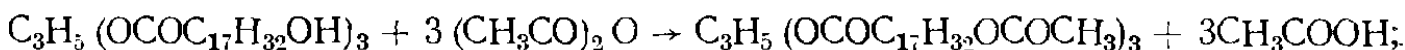


При омылении ацетилированного продукта отщепляется уксусная кислота, которая взаимодействует со щелочью:



Если ацетилировать триглицерид, содержащий оксикислоты (например, рицинолевою кислоту), а затем омылить ацетилированный жир, то число свободных гидроксидов можно определить по разности в расходе щелочи до и после ацетилирования жира.

Реакции идут по уравнениям:



Ацетильное число указывает на наличие свободных гидроксильных групп в веществах, входящих в состав сырого жира. Гидроксильные группы могут принадлежать радикалам оксикислот глицеридов, глицерину моно- и диглицеридов, стеролам, фосфатидам и т. п.

Применяемый в практике ацетиновый метод количественного определения содержания глицерина в водных растворах основан на приведенных выше реакциях. Глицерин ацетируют уксусным ангидридом, после чего омыляют образующийся триацетин и содержание глицерина вычисляют по расходу щелочи.

Определение ацетильного числа. Смесь 10 г обезвоженного исследуемого жира и двойного количества, т. е. 20 г, уксусного ангидрида нагревают при кипении на закрытой электрической плитке в течение 2 ч в плоскодонной колбе на 200 мл с пришлифованным обратным холодильником (длина холодильника 75—100 см).

После этого ацетилованный жир переносят в колбу или стакан емкостью 1 л и кипятят с 500 мл воды в течение 30 мин для освобождения ацетилованного продукта от уксусного ангидрида и уксусной кислоты. По истечении указанного времени смесь отстаивают, кислую воду сливают, наливают такое же количество дистиллированной воды и опять кипятят в течение 10 мин с последующим сливом кислой воды. Нагревание ацетилованного жира со свежими порциями воды повторяют до полного удаления свободной уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Промытый ацетилованный жир растворяют в петролейном эфире, сушат над прокаленным сульфатом натрия, профильтровывают и эфир отгоняют; остатки эфира удаляют в сушильном шкафу. После полного удаления эфира из ацетилованного жира определяют его число омыления. Параллельно определяют число омыления исходного неацетилованного вещества.

Ацетильное число вычисляют по формуле:

$$\text{а. ч.} = \frac{(B' - B)}{1 - 0,00075B}$$

где: B — число омыления исходного вещества;

B' — число омыления ацетилованного вещества;

По ацетильному числу можно вычислить содержание в веществе гидроксильных групп в процентах (x), пользуясь формулой:

$$x = \frac{\text{а. ч. } 17,01 \cdot 100}{56\,110 - \text{а. ч. } 42,02}$$

В табл. 47 приведены ацетильные числа некоторых спиртов, кислот и глицеридов. Ацетильное число спиртов оксикислот, моноглицеридов и диглицеридов уменьшается с увеличением их молекулярного веса.

Ацетильные числа некоторых веществ

Название	Формула	Молекулярный вес	Ацетильное число
Цетиловый спирт	$C_{16}H_{33}OH$	242,3	197,3
Мирициловый спирт	$C_{30}H_{61}OH$	438,5	116,8
Рицинолевая кислота	$C_{17}H_{32}ONCOOH$	298,3	164,9
Монопальмитин	$C_3H_5(OH)_2OCOC_{15}H_{31}$	330,3	270,8
Дипальмитин	$C_3H_5(OH)(OCOC_{15}H_{31})_2$	568,5	91,9
Моностеарин	$C_3H_5(OH)_2OCOC_{17}H_{35}$	358,3	253,7
Дистеарин	$C_3H_5(OH)(OCOC_{17}H_{35})_2$	624,6	81,2
Моноолеин	$C_3H_5(OH)_2OCOC_{17}H_{33}$	356,3	254,8
Диолеин	$C_3H_5(OH)(OCOC_{17}H_{33})_2$	620,6	84,68
Монорицинолеин	$C_3H_5(OH)_2OCOC_{17}H_{32}OH$	372,3	337,7
Дирицинолеин	$C_3H_5(OH)(OCOC_{17}H_{32}OH)_2$	652,6	216,2
Тририцинолеин	$C_3H_5(OCOC_{17}H_{32}OH)_3$	932,8	158,9

Гидроксильное число

Гидроксильным числом называют количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации уксусной кислоты, содержащейся в ацетилованном продукте, полученном из 1 г исследуемого вещества.

Это определение основано на количественной этерификации гидроксильных групп вещества уксусным ангидридом (с температурой кипения 139—140° С) в присутствии пиридина (с температурой кипения 113—115° С).

Для определения гидроксильного числа берут навеску жира от 2,0 до 0,2 г (в зависимости от ожидаемого гидроксильного числа) в круглодонную колбу емкостью 150 мл, с пришлифованным воздушным обратным холодильником.

С помощью автоматической пипетки в колбу приливают 5 мл ацетилирующей смеси, состоящей из 1 части уксусного ангидрида и 9 частей чистого пиридина.

Смесь нагревают в колбе в течение 1 ч на кипящей водяной бане. После этого в колбу приливают 1—2 мл дистиллированной воды для гидролиза уксусного ангидрида. Последний тотчас гидролизуется с образованием пиридинацетата. Для проведения гидролиза колбу держат еще 5 мин на кипящей водяной бане. Затем содержимое колбы охлаждают и ее горлышко промывают 5 мл нейтрализованного спирта. После этого смесь титруют 0,5 н. спиртовым раствором КОН в присутствии индикатора фенолфталеина.

Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт без навески и также титруют раствором КОН.

Гидроксильное число (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 28,05}{P} + \text{к. ч.},$$

где: V_1 — количество 0,5 н. спиртового раствора КОН, пошедшее на титрование смеси в контрольном опыте, в мл;
 V_2 — количество 0,5 н. спиртового раствора КОН, пошедшее на титрование смеси в основном опыте, в мл;
 K — коэффициент нормальности (поправка) к титру 0,5 н. раствора КОН;
 P — навеска вещества в г;
к. ч — кислотное число вещества в мг КОН.

Число Рейхерта-Мейссля и Поленске

Числом Рейхерта-Мейссля называется количество миллилитров 0,1 н. раствора едкого кали, требующееся для нейтрализации летучих, растворимых в воде жирных кислот, отгоняемых в определенных условиях из 5 г жира.

Числом Поленске называется количество миллилитров 0,1 н. раствора едкого кали, требующееся для нейтрализации летучих, нерастворимых в воде жирных кислот, выделенных из 5 г жира.

Точную границу между летучими и нелетучими жирными кислотами установить трудно. Первые члены гомологического ряда предельных жирных кислот $C_nH_{2n}O_2$ легко перегоняются, особенно с водяным паром. Начиная с лауриновой кислоты, летучесть кислот становится очень небольшой, но тем не менее при перегонке с водяным паром в дистиллят переходят следы кислот миристиновой, пальмитиновой и даже стеариновой.

Муравьиная и уксусная кислоты растворяются в воде полностью.

Растворимость капроновой кислоты 0,872 г в 100 мл воды при 15°С, каприловой — 0,19 г. Каприновая кислота в этих условиях растворяется в весьма малом количестве.

Число Рейхерта-Мейссля для большинства жиров невелико, за исключением коровьего масла, жиров кокосовой группы и некоторых ворваней. Значительное количество летучих кислот содержится в окисленных маслах.

Число Поленске дает возможность обнаружить в пробе жира наличие кокосового или пальмоядрового масла. По числу Поленске можно также установить присутствие жирных кислот кокосового масла в мыле.

В табл. 48 приведены указанные числа для некоторых жиров и масел.

Числа Рейхерта-Мейссля и Поленске

Жир	Число Рейхерта-Мейссля	Число Поленске	$\frac{100 \times \text{Поленске}}{\text{число Рейхерта-Мейссля}}$
Коровий	20—33	1,3—3,0	7,5—9,1
Кокосовое масло	5—8	16,8—17,8	223—336
Пальмоядровое масло	4—6	8,5—11,0	183—212

Числа Рейхерта-Мейссля и Поленске определяются следующим образом.

Определение числа Рейхерта-Мейссля. В плоскодонную колбу (рис. 29) емкостью 300 мл точно отвешивают 5 г исследуемого жира. Сюда же прибавляют 20 г глицерина и 2 мл 50%-ного раствора NaOH. Жир омыляется при осторожном нагревании колбы на электрической плитке или на пламени газовой горелки при постоянном взбалтывании колбочки.

Нагревание и перемешивание прекращают тогда, когда содержимое колбы делается совершенно прозрачным. После этого в колбу вливают 90 мл кипящей дистиллированной воды и снова некоторое время кипятят до тех пор, пока мыло полностью растворится и в колбочке получится прозрачный мыльный раствор. Для разложения мыла в колбочку вливают 50 мл разбавленной серной кислоты (25 мл H_2SO_4 в 1 л), бросают несколько кусочков пемзы и колбу тотчас же соединяют с вертикально установленным холодильником. В течение 18—21 мин отгоняют 110 мл жидкости, причем температура дистиллята должна быть 20—23° С. Когда отгонится 110 мл жидкости, нагревание прекращают, а колбу под холодильником заменяют небольшим стаканчиком. Колбу с дистиллятом охлаждают в течение 10 мин в водяной бане с температурой 20° С. Закрыв ее пробкой, жидкость тщательно взбалтывают, затем фильтруют через сухой фильтр (диаметром 8 см) в мерную колбу емкостью 100 мл. Фильтрат переливают в коническую колбу на 250 мл и титруют 0,1 н. раствором KOH в присутствии 3—4 капель индикатора фенолфталеина. Число

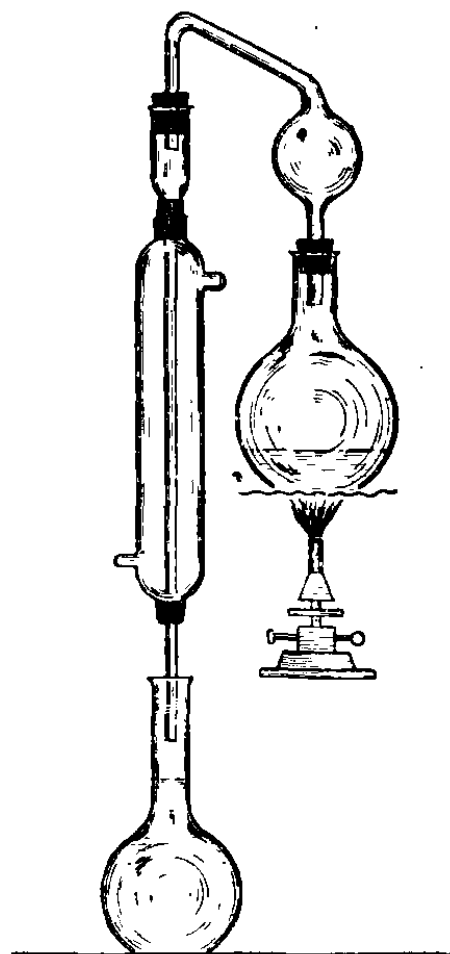


Рис. 29. Прибор Рейхерта-Мейссля.

Рейхерта-Мейссля соответствует количеству миллилитров щелочи, израсходованному на титрование 100 мл профильтрованного дистиллята, умноженному на 1,1 и на коэффициент нормальности раствора щелочи:

$$x = a \cdot 1,1 \cdot K,$$

где: a — количество 0,1 н. раствора КОН, пошедшее на титрование 100 мл профильтрованного дистиллята, в мл;
 K — коэффициент нормальности раствора КОН.

Определение числа Поленске. Определение числа Поленске является продолжением предыдущего определения. При определении числа Рейхерта-Мейссля большая часть летучих, но не растворимых в воде кислот собирается на фильтре; некоторая часть остается в стаканчике, где собирались последние капли дистиллята, и немного их остается в трубке холодильника.

Для определения этих кислот необходимо прежде всего удалить приставшие к стенкам сосудов и к фильтру водорастворимые жирные кислоты. Для этого трубку холодильника, стоящий под ней стаканчик, мерную колбу, а затем фильтр 3 раза промывают дистиллированной водой (по 15 мл). После промывки водой в той же последовательности холодильник, стаканчик и фильтр промывают нейтральным 90%-ным этиловым спиртом. Промывку производят 3 раза и каждый раз для этого берут по 15 мл спирта. Раствор пропускают через фильтр, причем фильтр наполняют только после того, как через него полностью стечет предыдущая порция раствора. Спиртовые фильтраты соединяют вместе в конической колбе и титруют 0,1 н. раствором КОН в присутствии 3—4 капель индикатора фенолфталеина. Количество израсходованных миллилитров раствора КОН, умноженное на коэффициент нормальности этого раствора, является числом Поленске (x_1):

$$x_1 = bK,$$

где: b — количество 0,1 н. раствора КОН, пошедшее на титрование 45 мл спиртового раствора жирных кислот, в мл;
 K — коэффициент нормальности раствора КОН.

Перекисное число

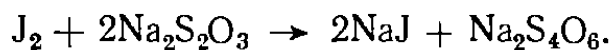
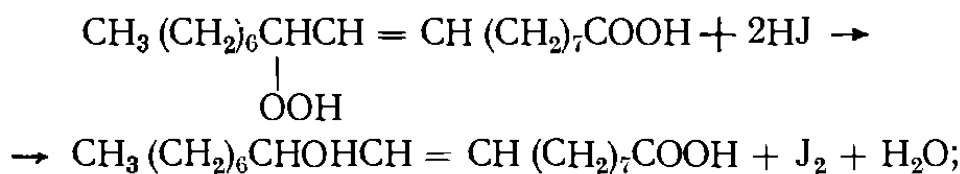
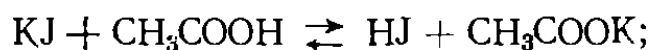
Перекисным числом называют количество граммов йода, выделенного из йодистого калия в ледяной уксусной кислоте перекисями, содержащимися в 100 г жира.

Существует несколько методов определения перекисных чисел, наиболее распространенным является йодометрический метод, по которому анализ протекает следующим образом.

В колбочку с пришифрованной пробкой берут навеску жира 1 г и растворяют ее в 20 мл смеси, состоящей из двух частей ледяной уксусной кислоты и одной части хлороформа. К полученному раствору добавляют 1 мл насыщенного раствора йодистого калия и смесь выдерживают 20 мин без доступа света.

После этого содержимое колбы разбавляют 50 мл дистиллированной воды, прибавляют 3 мл раствора (1%-ного) крахмала и выделившийся йод оттитровывают 0,002 н. раствором гипосульфита. В тех же условиях ставят контрольный опыт.

При наличии в жире гидроперекисей протекают следующие реакции:



Переокисное число (x) в процентах йода вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,02538 \cdot K}{P},$$

где: V_1 — количество 0,002 н. раствора гипосульфита, пошедшее на титрование выделившегося йода в основном опыте, в мл;

V_2 — количество 0,002 н. раствора гипосульфита, пошедшее на титрование выделившегося йода в контрольном опыте, в мл;

0,02538 — титр 0,002 н. раствора гипосульфита, выраженный по йоду и умноженный на 100;

K — коэффициент нормальности (поправка) к титру гипосульфита;

P — навеска жира в г.

Неомыляемые вещества жиров

Неомыляемые вещества, содержащиеся в жире, являются или составными частями природного жира или примесями к нему.

Под неомыляемыми веществами следует понимать вещества, не обладающие способностью реагировать с едкими щелочами, нерастворимые в воде, но растворимые в эфире.

К ним следует отнести:

1) вещества, сопутствующие жирам, — стерины, углеводороды, некоторые красящие вещества, жирные спирты и т. п.;

2) случайные примеси — минеральное масло, парафин и т. д.;

3) продукты, образующиеся при переработке жиров,— кетоны, углеводороды и другие вещества, получающиеся в результате разложения жирных кислот при перегонке или длительном нагревании.

Из перечисленных веществ важнейшей составной частью неомыляемых веществ в жирах являются гидроароматические спирты — стерины.

Большинство природных жиров содержит от 0,5 до 1,5% неомыляемых веществ.

Ворвани и рыбы жиры содержат значительно больше неомыляемых веществ, чем другие жиры. Содержание указанных веществ в них достигает иногда нескольких десятков процентов (например, спермацетовый жир), но состав их резко отличается от неомыляемых веществ растительных масел и жиров наземных животных. В ворванях неомыляемыми веществами являются главным образом высокомолекулярные одноатомные спирты жирного ряда.

Содержание неомыляемых веществ в жирах зависит не только от особенностей вида жиров и масел, но и от способов и глубины их извлечения (табл. 49).

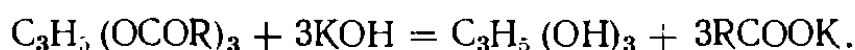
Таблица 49

Предельное содержание неомыляемых веществ в некоторых маслах и жирах

Жир	Неомыляемые вещества в %	Жир	Неомыляемые вещества в %
Хлопковое масло	2,0	Оливковое масло	
Подсолнечное масло	1,25	желтое	0,8
Кокосовое масло	0,8	зеленое	1,5
Конопляное масло	1,1	Пальмовое масло	1,25
Соевое масло	1,0	Сурепное масло	1,3
Льняное масло	1,0	Говяжье сало	0,5
Маковое масло	1,15	Пчелиный воск	52,5
		Кашалотовый жир	28—42

Определение количества неомыляемых веществ в жире производят следующим образом.

Около 5 г обезвоженного и профильтрованного жира омыляют при кипячении на водяной бане в колбе с обратным холодильником в течение 1 ч. Для омыления берут 50 мл 2 н. спиртового раствора КОН. При нагревании жира со щелочью он омыляется по уравнению



К полученному спиртовому мыльному раствору прибавляют 50 мл дистиллированной воды, и смесь нагревают.

Для извлечения неомыляемых веществ мыльный раствор после охлаждения переносят в делительную воронку. Колбу, где производилось омыление, ополаскивают несколько раз петролейным эфиром (общий объем 50 мл) с температурой кипения 45—55° С. Все промывные порции петролейного эфира переносят в ту же делительную воронку, в которую был перенесен мыльный раствор, и содержимое воронки несколько раз энергично взбалтывают. Смеси дают отстояться, при этом в воронке образуются два слоя — раствор мыла и раствор неомыляемых в петролейном эфире. Мыльный раствор переводят в другую делительную воронку и смешивают с новой порцией в 50 мл петролейного эфира. Этой смеси также дают расслоиться, отделяют мыльный слой и в третий раз экстрагируют 50 мл петролейного эфира. В случае образования стойкой эмульсии при смешении мыла с петролейным эфиром в делительную воронку добавляют небольшое количество (5—10 мл) спирта или несколько капель концентрированного раствора КОН.

Все эфирные вытяжки собирают в одну делительную воронку, где их промывают 3 раза 50%-ным раствором спирта, содержащим небольшое количество щелочи. Затем для удаления остатков мыла промывку продолжают 50%-ным раствором чистого спирта (без добавки щелочи) порциями по 25 мл до нейтральной реакции промывной жидкости (проба с фенолфталеином), предварительно разбавленной двойным количеством воды.

Промытый петролейно-эфирный раствор профильтровывают через бумажный фильтр во взвешенную колбу, эфир отгоняют, и остаток в колбе высушивают в сушильном шкафу при температуре 100° С до постоянного веса. За постоянный принимают тот вес, который после 15-минутной сушки изменяется не более чем на 0,002 г.

Содержание неомыляемых веществ в жире в процентах (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{a \cdot 100}{G},$$

где: a — вес остатка после высушивания в г;

G — навеска жира в г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,2%.

МЕТОДЫ АНАЛИЗОВ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРОВ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ

АНАЛИЗ МЫЛА

Определение содержания жирных, смоляных и других органических кислот

Стандартный метод. Навеску мыла 5—7 г растворяют при нагревании в 75 мл дистиллированной воды в конической колбочке емкостью 250 мл. Раствор охлаждают до комнатной температуры и переносят в делительную воронку, в которую предварительно наливают 20 мл 10%-ного раствора серной или соляной кислоты и несколько капель индикатора метилового оранжевого (0,1%-ный раствор). Колбу ополаскивают 2 раза дистиллированной водой (по 25 мл), один раз 10%-ным раствором минеральной кислоты (по 15 мл) и этиловым эфиром (50 мл). Воду, кислоту и эфир после ополаскивания колбы сливают в делительную воронку, где находится мыльный раствор.

Воронку несколько раз встряхивают, водному слою дают отстояться, после чего его сливают в другую делительную воронку, где раствор обрабатывают 30 мл этилового эфира. Отстоявшийся водный слой сливают в третью воронку и раствор вновь обрабатывают 20 мл этилового эфира. Водный слой из третьей воронки сливают в стакан и выбрасывают.

Эфирные вытяжки из второй и третьей воронок сливают в первую делительную воронку. Вторую и третью воронку обмывают из промывалки эфиром и промывные жидкости сливают в первую воронку. В первой воронке эфирные вытяжки промывают несколько раз дистиллированной водой, порциями по 20—25 мл, до прекращения окрашивания промывной водой метилового оранжевого.

Выделившийся на дне воронки слой воды осторожно сливают, а эфирные вытяжки фильтруют во взвешенную колбу через фильтр, на который помещают около 5 г безводного сернокислого натрия (Na_2SO_4).

После окончания фильтрации фильтр промывают этиловым эфиром. Из собранных эфирных вытяжек отгоняют эфир на водяной бане и остаток высушивают в сушильном шкафу при температуре 75° С до тех пор, пока разница в весе будет составлять не более 0,1%. Содержание жирных кислот в процентах (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{a \cdot 100}{G},$$

где: a — остаток в колбе после высушивания в g ;

G — навеска мыла в g .

Качественное число, или содержание жирных кислот в куске мыла в граммах, вычисляют по формуле:

$$K = \frac{xb}{100},$$

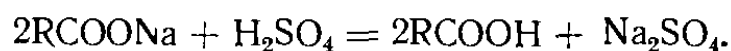
где: x — содержание жирных кислот в %;

b — средний вес куска мыла в g .

Ускоренный метод для контроля полуфабрикатов. На технических весах с точностью до 0,1 g отвешивают 50 g мыла в стакане емкостью 500 $мл$. Навеску мыла растворяют в 100 $мл$ горячей воды (можно недистиллированной) при нагревании на песочной бане и помешивании стеклянной палочкой.

Когда мыло растворится, приливают к нему 100 $мл$ горячего 20%-ного раствора серной кислоты. Для равномерности кипячения в стакан кладут два-три кусочка пористого фарфора или пемзы. Содержимое стакана нагревают при кипении на песочной бане до полного выделения жирных кислот в виде жидкого прозрачного слоя.

При этом мыло разлагается по реакции:



Стакан снимают с плитки, жирным кислотам дают отстояться, и кислую воду из стакана спускают осторожно сифоном, остерегаясь потерь жирных кислот с кислой водой. Из предосторожности из стакана спускают не всю воду — небольшую часть кислой воды оставляют на дне стакана.

На технических весах взвешивают один сушильный стаканчик и одну чистую сухую коническую колбочку емкостью 250 $мл$.

Оставшиеся в стакане расплавленные жирные кислоты сливают по палочке во взвешенный сушильный стаканчик. Жирные кислоты, приставшие к стенкам стакана, смывают струей этилового спирта из промывалки. Эфирные вытяжки собирают в коническую колбочку. Извлечение жирных кислот из стакана проводят 3—4 раза — пока эфир перестанет окрашиваться жирными кислотами. Колбочку с эфирными вытяжками ставят на водяную баню, предварительно нагретую до кипения, соединяют с холодильником, и эфир отгоняют. Остаток в колбе просушивают на песочной бане до удаления запаха эфира (окончанием просушки считается появление очень слабого дымка с поверхности жирных кислот), продувают воздухом и по охлаждении колбу и сушильный стаканчик взвешивают.

Содержание жирных кислот в процентах (x) вычисляют по формуле

$$x = \frac{(a + b) 100}{G},$$

где: a — остаток в колбе после высушивания в г;

b — жирные кислоты в сушильном стаканчике в г;

G — навеска мыла 50 г.

При выполнении анализа по данному методу необходимо следующее:

1) избегать больших объемов жидкостей, так как при этом замедляется нагревание и увеличивается продолжительность анализа;

2) брать этилового эфира возможно меньше, он быстрее отгоняется и тем самым ускоряется выполнение анализа;

3) подсушивание следует проводить осторожно во избежание воспламенения эфира и подгорания жирных кислот;

4) навеску мыла для анализа можно брать и 100 г, но в этом случае нужно пользоваться стаканом емкостью 1000 мл, а кислоты для разложения мыла расходовать в 2 раза больше.

Определение свободной едкой щелочи

Стандартный метод. Навеску мыла около 5 г, взятую с точностью до 0,01 г, растворяют при нагревании на водяной бане в колбе с обратным холодильником в 100 мл 60%-ного, предварительно нейтрализованного спирта и добавляют в раствор не менее 25 мл 10%-ного нейтрализованного раствора хлористого бария.

Не отфильтровывая выпавшего осадка $(RCOO)_2 Ba$ и $BaCO_3$, раствор медленно титруют при взбалтывании 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии 2—3 капель 1%-ного раствора фенолфталеина.

Содержание свободной щелочи в процентах (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{n \cdot 0,4}{G},$$

где: n — количество раствора соляной кислоты, израсходованное на титрование, в пересчете на точно 0,1 н. раствор, в мл;

G — навеска мыла в г.

Водный хлорбариевый метод для контроля полупродуктов

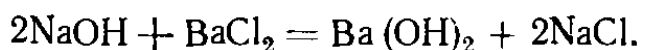
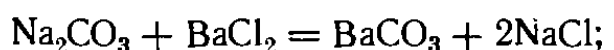
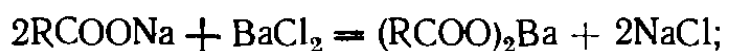
Водный хлорбариевый метод применяют главным образом для контроля щелочности в процессе варки хозяйственного мыла во всех его стадиях. Работа по этому методу не требует рас-

хода этилового спирта, что значительно снижает стоимость анализа при достаточной точности и воспроизводимости результатов. Перед началом работы необходимо приготовить нейтральную воду: в хорошо прокипяченную дистиллированную воду приливают несколько капель индикатора фенолфталеина и горячую воду титруют 0,1 н. водным раствором КОН до слабо-розового окрашивания.

Нейтрализованной водой ополаскивают химический стакан емкостью 250 мл вместе с чистой стеклянной палочкой, вставленной в стакан.

На технических весах отвешивают в стакан 10 г мыла с точностью до 0,01 г. Мыло в стакане обливают 100 мл горячей нейтральной воды и стакан ставят на нагретую песочную баню.

Нагревание продолжают (при периодическом перемешивании) до растворения мыла; затем в стакан приливают при интенсивном помешивании раствора стеклянной палочкой 50 мл нейтрального 10%-ного хлористого бария (BaCl_2). При этом выпадает объемистый осадок баритового мыла и углекислого бария, образующихся по реакциям:

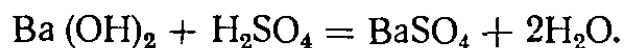


При приливании раствора хлористого бария необходимо наблюдать, насколько хорошо осадок отделяется от раствора. Если происходит недостаточное отделение, нужно добавить некоторое количество хлористого бария до отделения осадка. Иногда отделяющаяся жидкость не имеет должной красной окраски, тогда в стакан добавляют еще 2—3 капли фенолфталеина, все содержимое перемешивают, и, если окрашивание опять не наступает, значит, свободная щелочь отсутствует.

При красном или розовом окрашивании раствора осадок баритового мыла и углекислый барий отфильтровывают в колбу емкостью 0,5 л. В качестве фильтра применяют медицинскую марлю, сложенную в шесть рядов, или гигроскопическую вату. Стакан и осадок на фильтре промывают 3 раза нейтральной горячей водой, беря каждый раз ее по 50 мл. Независимо от степени окраски стекающей промывной воды промывку производят только 3 раза во избежание гидролиза баритового мыла при большем числе промывок.

Осадок на фильтре после промывки отжимают палочкой и дают стечь из воронки возможно полнее всей жидкости. Затем горячий фильтрат немедленно титруют 0,1 н. раствором серной

или соляной кислоты до слабо-розового окрашивания. При этом гидрат окиси бария взаимодействует с H_2SO_4 :



Содержание свободной едкой щелочи в процентах (x) вычисляют по формуле, которая приведена в описании стандартного метода (см. стр. 256).

Определение свободной углекислой щелочи

Около 5 г мыла, отвешенного в колбе с точностью до 0,01 г, растворяют в 50 мл 60%-ного, предварительно нейтрализованного этилового спирта. Растворение ведут при нагревании на водяной бане с применением обратного холодильника. Если при охлаждении раствор застывает, то приливают еще 50 мл 60%-ного спирта и вновь его нагревают. Охлажденный раствор титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты в присутствии 2—3 капель 1%-ного раствора фенолфталеина.

Содержание свободной углекислой щелочи в процентах (x) вычисляют по формуле:

$$x = \left(\frac{n \cdot 0,4}{G} - E \right) 2,65,$$

где: n — количество израсходованного на титрование раствора соляной кислоты в пересчете на точно 0,1 н. раствор в мл;

G — навеска мыла в г;

E — содержание свободной едкой щелочи в %.

Определение поваренной соли

Ртутный (меркурометрический) метод. Навеску 5 г, взятую на технических весах, растворяют при нагревании в возможно меньшем объеме (40—50 мл) дистиллированной воды в конической колбочке на 250 мл.

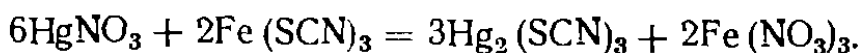
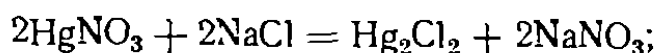
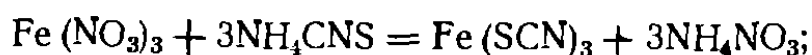
Раствор охлаждают до температуры 35—40° С и переносят в делительную воронку, в которую предварительно вливают 10 мл 20%-ной азотной кислоты. Колбу ополаскивают 20 мл дистиллированной воды, 5—7 мл той же кислоты и 50 мл этилового эфира.

Воду, кислоту и эфир после обмывания колбы сливают в ту же делительную воронку. Делительную воронку встряхивают, дают отделиться водному слою и спускают его в исходную колбочку (где растворялась навеска), а эфирный раствор переносят в другую делительную воронку. Полученный кислый водный слой дважды экстрагируют эфиром по 30 мл, сливая эфирный раствор во вторую делительную воронку, а водный слой в колбу.

Эфирные вытяжки во второй делительной воронке 2 раза промывают дистиллированной водой по 20—25 мл и спускают кислые воды в колбу. В полученных кислых водах производят определение хлористого натрия путем титрования азотнокислой ртутью (закисной). Для этого к кислым водам добавляют 1 мл 50%-ного раствора азотнокислого железа и точно 1 мл 0,5 н. раствора роданистого аммония. При этом проба окрашивается в темно-красный цвет. Окрашенный раствор титруют 0,05 н. раствором одновалентной азотнокислой ртути до исчезновения розовой окраски.

Параллельно проводят контрольный опыт без навески мыла, взяв равный объем дистиллированной воды.

При этом проходят следующие реакции:



Содержание хлористого натрия в мыле в процентах (x) рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 100}{G},$$

где: a — количество 0,05 н. раствора HgNO_3 , пошедшее на титрование пробы с навеской мыла, в мл;

b — количество 0,05 н. раствора HgNO_3 , пошедшее на титрование контрольной пробы без навески мыла, в мл;

T — титр 0,05 н. раствора HgNO_3 по NaCl ;

G — навеска мыла в г.

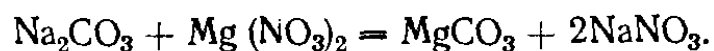
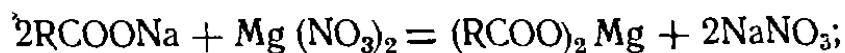
Для проведения данного анализа необходимы растворы следующих реактивов:

- 1) железо азотнокислое окисное (50%-ный раствор в воде);
- 2) роданистый аммоний — 0,05 н. водный раствор;
- 3) азотнокислая ртуть — 0,05 н. водный раствор.

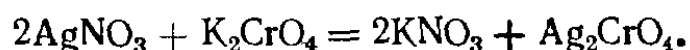
Раствор азотнокислой ртути готовят следующим образом: 14,1 г $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, предварительно слабо подкисленной азотной кислотой. Объем раствора доводят водой до 1 л. В сосуд, в котором хранится раствор, следует налить немного чистой металлической ртути, чтобы избежать изменения титра и окисления одновалентной ртути в двухвалентную. Титр раствора устанавливают по химически чистому хлористому натрию.

Метод Мора. 5 г мыла, отвешенного на технических весах с точностью до 0,01 г, растворяют в 300 мл нагретой до кипения дистиллированной воды. В горячий мыльный раствор прибавляют 25 мл 20%-ного раствора азотнокислого магния

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, не содержащего хлоридов. При этом в осадок выпадают магниевые мыла и углекислый магний



Не отделяя осадка, горячую смесь титруют 0,1 н. раствором азотнокислого серебра, применяя в качестве индикатора хромовокислый калий. Титрование ведут до исчезающего красно-бурого окрашивания. При титровании происходят реакции



Содержание в мыле поваренной соли в процентах (x) вычисляют по следующей формуле:

$$x = \frac{a \cdot 0,585}{G},$$

где: a — количество 0,1 н. раствора азотнокислого серебра в мл;
 G — навеска мыла в г.

АНАЛИЗ ГЛИЦЕРИНА

Определение удельного веса

Удельный вес определяют пикнометром при температуре 20° С и относят к воде этой же температуры. При испытании следует обращать внимание на то, чтобы из пробы были удалены пузырьки воздуха.

Определение содержания чистого глицерина в сыром глицерине

Перед началом анализа глицерина готовят два раствора: 1) основной уксуснокислый свинец и 2) двуххромовокислый калий.

Раствор основного уксуснокислого свинца готовят следующим образом: к 1 л 10%-ного раствора уксуснокислого свинца прибавляют 100 г свинцового глета. Смесь кипятят в течение 1 ч в колбе с обратным холодильником, погруженной в кипящую водяную баню. Горячий раствор фильтруют через складчатый бумажный фильтр.

Раствор двуххромовокислого калия готовят растворением 75 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в дистиллированной воде. К раствору прибавляют 150 мл серной кислоты уд. веса 1,835, и объем раствора доводят дистиллированной водой до 1 л.

Анализ проводят следующим образом. В стаканчик отвешивают на аналитических весах около 2 г глицерина с точностью до 0,0001 г. После предварительного разбавления небольшим количеством дистиллированной воды сливают его в мерную колбу на 250 мл. Стаканчик смывают несколько раз водой и промывную воду сливают в ту же мерную колбу.

Если глицерин имеет щелочную реакцию, то его подкисляют разведенной уксусной кислотой, а затем снова подщелачивают до едва заметной щелочной реакции в присутствии индикатора фенолфталеина. Если раствор глицерина имеет кислую реакцию, то его подщелачивают раствором углекислого натрия до слабощелочной реакции без предварительного прибавления уксусной кислоты.

Затем к раствору глицерина небольшими порциями прибавляют приготовленный раствор основного уксуснокислого свинца до тех пор, пока от дальнейшего прибавления его прекратится выпадение осадка.

После этого мерную колбу наполняют до метки дистиллированной водой. Для компенсации объема, занимаемого введенным в раствор основным уксуснокислым свинцом, прибавляют по 0,15 мл воды на каждые 10 мл введенного раствора основной соли уксуснокислого свинца.

Раствор в мерной колбе сильно взбалтывают и по истечении 10 мин фильтруют через сухой фильтр. Первые мутные порции фильтрата выливают обратно в колбу. Из прозрачного фильтрата отбирают пипеткой 25 мл и переносят в коническую колбу емкостью 250 мл. В колбу прибавляют несколько капель разбавленной серной кислоты для осаждения растворенного свинца, после чего прибавляют 25 мл раствора двуххромовокислого калия и 50 мл серной кислоты уд. веса 1,23. Колбу покрывают часовым стеклом и погружают ее в кипящую водяную баню на 2 ч. Затем раствор охлаждают под водопроводным краном, переводят в мерную колбу емкостью 500 мл и дополняют до метки дистиллированной водой.

Для определения избытка двуххромовокислого калия, не пошедшего на окисление глицерина, в литровую колбу наливают 20 мл 10%-ного раствора йодистого калия, 20 мл 20%-ной соляной кислоты и приливают отмеренные пипеткой 50 мл окисленного раствора. По истечении 3—5 мин содержимое колбы разбавляют водой до 500 мл и титруют 0,1 н. раствором гипосульфита натрия, прибавляя к концу титрования 1%-ный раствор крахмала.

Параллельно проводят контрольный опыт в одних и тех же условиях, но без глицерина. Содержание чистого глицерина в процентах (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{0,065757 (V_1 - V_2) 100}{G},$$

где: 0,065757— количество глицерина, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора гипосульфита натрия, в г;

V_1 — количество точно 0,1 н. раствора гипосульфита натрия, пошедшее на титрование контрольной пробы, в мл;

V_2 — количество точно 0,1 н. раствора гипосульфита натрия, пошедшее на титрование испытуемой пробы, в мл;

G — навеска глицерина в г.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,4% от большей величины.

Определение содержания глицерина в дистиллированном глицерине

Для определения содержания глицерина в дистиллированном продукте применяется пикнометр емкостью 50 мл с капиллярным отверстием в притертой пробке.

Содержание чистого глицерина при этом определяют по удельному весу при температуре 20° С, пользуясь табл. 4 и 5 Приложения.

Определение содержания золы

Для анализа размер навески определяется сортом глицерина:

для сырого глицерина III сорта	около 0,5 г
„ „ „ II „	от 2 до 5 г
„ „ „ I „	около 15 г
„ дистиллированного глицерина	около 40 г

Глицерин отвешивают на аналитических весах (с точностью до 0,0002 г) в фарфоровом или платиновом тигле емкостью 50 мл.

При медленном и осторожном нагревании на электрической плитке глицерин в тигле упаривают до прекращения выделения паров. Затем при поднесении пламени к тиглю глицерин поджигают и дают ему спокойно сгореть. После этого тигель переносят в муфельную печь, где его прокалывают до постоянного веса. Перед взвешиванием тигель охлаждают в эксикаторе. Взвешивание производят через 1 ч. Содержание золы в процентах (x_1) вычисляют по формуле:

$$x_1 = \frac{G \cdot 100}{G_1},$$

где: G — вес золы в г;

G_1 — навеска глицерина в г.

Размер навески определяется сортом глицерина:

для сырого глицерина III сорта	около 3 г
" " " II "	" 10 г
" " " I "	" 20 г
" дистиллированного глицерина	" 10 г

Навеску сырого глицерина помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и растворяют в дистиллированной воде. При кислой реакции глицерина его нейтрализуют 0,1 н. раствором КОН, а при щелочной — 0,1 н. раствором HCl в присутствии индикатора фенолфталеина. Объем раствора доводят в мерной колбе дистиллированной водой до метки.

Из мерной колбочки пипеткой отбирают 10 мл раствора и переносят его на взвешенное часовое стекло диаметром 6—10 см. Навеску дистиллированного глицерина помещают на часовое стекло без предварительного растворения и нейтрализации, но с добавлением 3—5 мл дистиллированной воды.

Часовое стекло с раствором глицерина помещают в сушильный шкаф, нагретый до 105—110° С, на 1 ч. Затем часовое стекло переносят в другой шкаф с температурой 170—180° С. При этой температуре глицерин испаряют до конца. Остаток после охлаждения в эксикаторе растворяют в 1 мл воды, и раствор снова испаряют в сушильных шкафах — сначала при 105° С, а затем при 170—180° С. Операции растворения и высушивания повторяют 2 раза. Охлажденный в эксикаторе осадок взвешивают на аналитических весах. Затем опять повторяют растворение, упаривание и высушивание до тех пор, пока расхождение в весе за час высушивания будет не более 0,0015 г. Сумму золы и нелетучего органического остатка в сыром глицерине в процентах (x_2) вычисляют по следующей формуле:

$$x_2 = \frac{G \cdot 10 \cdot 100}{G_1},$$

а в дистиллированном глицерине по формуле:

$$x_2 = \frac{G \cdot 100}{G_1}.$$

В обеих формулах G — вес общего остатка в г, а G_1 — навеска глицерина в г.

Содержание нелетучего органического остатка в процентах (x_3) вычисляют по формуле:

$$x_3 = x_2 - x_1,$$

где: x_2 — содержание общего остатка (сумма золы и нелетучего органического остатка) в глицерине в %;

x_1 — содержание золы в глицерине в %.

Определение коэффициента омыления (сложных эфиров)

В колбу емкостью 250 мл на технических весах отвешивают 50 г глицерина. Прибавляют к нему 50 мл дистиллированной воды и нейтрализуют, в зависимости от реакции глицерина, 0,1 н. раствором КОН или HCl. К нейтрализованному раствору глицерина прибавляют 10 мл 0,1 н. раствора КОН. Смесь нагревают в течение 15 мин на кипящей водяной бане без погружения в воду. Затем раствор в колбочке охлаждают под водопроводным краном струей холодной воды, прибавляют несколько капель фенолфталеина и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты.

Коэффициент омыления (x) в мл КОН вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(V - V_1) \cdot 5,61}{G},$$

- где: V — количество точно 0,1 н. раствора КОН, прибавленное к раствору глицерина, в мл;
 V_1 — количество точно 0,1 н. раствора HCl, израсходованное на титрование раствора глицерина после нагревания, в мл;
 G — навеска глицерина в г;
5,61 — количество миллиграммов КОН, содержащегося в 1 мл 0,1 н. раствора КОН.

Определение акролеина и других восстанавливающих веществ

В совершенно чистую пробирку наливают 1 мл глицерина и 1 мл 2 н. раствора аммиака. Смесь взбалтывают и нагревают в течение 5 мин в водяной бане при 60° С.

Температура бани при этом должна быть не выше 70° С. Вынув пробирку из горячей воды, к смеси прибавляют 4 капли 0,5 н. раствора азотнокислого серебра и взбалтывают.

При отсутствии акролеина и других восстанавливающих веществ содержимое пробирки не должно темнеть в течение 5 мин.

Если глицерин имеет щелочную реакцию, то перед анализом в пробирку прибавляют 2—3 капли 1 н. раствора азотной кислоты.

Определение содержания жирных кислот и смол

В дистиллированном глицерине содержание жирных кислот и смол определяют следующим образом. В чистый стакан наливают 100 мл дистиллированной воды и добавляют несколько кристалликов камфары. Последняя быстро начинает вращаться.

Затем в стакан прибавляют 5 мл испытываемого глицерина, хорошо его перемешивают и оставляют раствор на 10 мин в покое. Снова добавляют несколько кристалликов камфары. Если в течение 10 мин, не произойдет прекращения вращения камфары и слипания кристалликов, то это указывает на отсутствие жирных кислот и смол в глицерине.

Для сырого глицерина это определение проводят так: в пробирку наливают 2 мл глицерина и разбавляют 10 мл дистиллированной воды. Помутнение раствора считают признаком присутствия жирных кислот и смол.

Определение содержания кальция

2 мл глицерина разбавляют 4 мл воды и прибавляют растворы: 1 мл 3%-ного аммиака, 1 мл 5%-ного хлористого аммония и 1 мл 5%-ного щавелевокислого аммония.

Отсутствие осадка в течение первых 5 мин и появление его в пределах 4 ч говорит о наличии следов кальция. Если осадок не появляется в течение 4 ч, делают заключение, что он отсутствует. Опалесценция раствора без выпадения осадка не является признаком наличия кальция.

Определение содержания магния

Выпавшему в предыдущем определении осадку дают отстояться 4 ч, после чего его отфильтровывают. К фильтрату прибавляют 1 мл 5%-ного раствора фосфорнокислого натрия. Отсутствие осадка в течение 5 мин и появление его в течение 4 ч показывает наличие следов магния. При невыпадении осадка после 4 ч делают заключение об отсутствии магния.

АНАЛИЗ СОАПСТОКА

Соапсток, отгружаемый в пределах одного города в различной таре, должен содержать жира не менее 20%, а при отгрузке на дальние расстояния в железнодорожных цистернах — не меньше 30%.

Пробу соапстока отбирают в момент наполнения железнодорожных цистерн, автоцистерн и бочек с помощью пробоотборного крана, установленного на нагнетательной трубе насоса. Струя соапстока из пробного краника отводится в чистый и сухой бачок с мешалкой. Содержимое бачка по окончании наполнения цистерн представляет собой среднюю пробу.

Среднюю пробу соапстока хорошо перемешивают и из нее отбирают лабораторную пробу в количестве 1,5 л. Лабораторную пробу делят на три равные части — по 0,5 кг каждая. Одну из них отправляют в заводскую лабораторию для анализа, вторую получателю, а третью сохраняют на случай арбитражного анализа в лаборатории завода-отправителя в течение двух месяцев.

Определение общего содержания жира

В колбу емкостью 250 мл берут навеску 5—6 г соапстока и растворяют в 50 мл горячей воды. К раствору добавляют 10%-ную H_2SO_4 или HCl до кислой реакции по метиловому оранжевому. Содержимое колбы нагревают на кипящей водяной бане до полного осветления выделившихся жирных кислот и масла. Смесь охлаждают и переносят в делительную воронку емкостью 500 мл. Колбу тщательно ополаскивают 2—3 раза этиловым эфиром по 20 мл и ополоски сливают в ту же делительную воронку. После растворения жирных кислот в эфире при легком перемешивании раствору дают отстояться в течение 20 мин.

Водный слой спускают во вторую делительную воронку и после прибавления в нее 20 мл этилового эфира энергично встряхивают. После отстаивания водный слой сливают в колбочку, в которой производилось разложение соапстока. Эфирную вытяжку присоединяют к основному эфирному раствору, а кислый раствор снова подвергают обработке этиловым эфиром в делительной воронке.

Операцию извлечения жира из кислого раствора повторяют до получения бесцветных эфирных вытяжек, после чего этот раствор отбрасывают, а соединенные эфирные вытяжки промывают водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому.

Промытые эфирные вытяжки фильтруют через воронку с фильтром и вложенным в него кусочком гигроскопической обезжиренной ваты в высушенную до постоянного веса коническую колбу емкостью 250 мл. Воронку и фильтр несколько раз промывают эфиром. Эфир отгоняют, а остаток сушат до постоянного веса при температуре 70—80° С.

Общее содержание жира в процентах (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{A \cdot 100}{G},$$

где: A — вес жирных кислот и масла в г;

G — навеска соапстока в г.

Определение жирных кислот

В колбу емкостью 250 мл берут 5—6 г соапстока и 7 мл 0,5 н. спиртового раствора КОН. Смесь кипятят на водяной бане с обратным холодильником в течение 30 мин. После окончания омыления спирт выпаривают из мыла на песочной бане. Затем мыло растворяют в 50 мл горячей воды при нагревании и к раствору добавляют 10%-ной соляной или серной кислоты до кислой реакции по метиловому оранжевому. Содержимое колбы

нагревают на кипящей водяной бане или на песочной бане до полного разложения мыла.

Кислый раствор вместе с жирными кислотами переносят количественно в делительную воронку и последние извлекают этиловым эфиром, применяя те же приемы работы, какие описаны при определении общего содержания жира.

Результаты анализов по общему содержанию жира в соап-стоке используют при составлении жирового баланса щелочной рафинации, а данные по содержанию жирных кислот используют при расчетах расхода жиров на варку мыла.

АНАЛИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Определение содержания влаги

Навеску порошкообразного вещества в количестве 1—2 г, а пасты 3—4 г, отвешенную с точностью до 0,02 г, помещают в высушенный и взвешенный сушильный стаканчик со стеклянной палочкой и сушат в сушильном шкафу при температуре 100—105° С до постоянного веса.

Во время сушки пробу периодически перемешивают стеклянной палочкой. Первое взвешивание производят через 2 ч после начала сушки, а последующие через 1 ч.

Высушивание навески прекращают, когда разница между двумя последующими взвешиваниями будет меньше 0,002 г.

Содержание влаги в процентах (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{(a - b) \cdot 100}{a},$$

где: a — вес порошка до высушивания в г;

b — вес порошка после высушивания в г.

Определение содержания активных веществ

Активными веществами в моющем препарате называются органические соединения, растворимые в 96%-ном этиловом спирте, за вычетом несulfированных соединений.

Высушенную в предыдущем определении навеску моющего препарата в количестве 1—2 г, взвешенную с точностью до 0,002 г, обрабатывают 100 мл этилового спирта (крепостью не ниже 95,5%) в конической колбе емкостью 250 мл с обратным воздушным холодильником на водяной бане при кипячении в течение 30 мин. Затем содержимому колбы дают отстояться и раствор декантируют через взвешенный фильтр в тарированную колбу. Осадок в колбе экстрагируют еще 2 раза спиртом по 75 мл при 10-минутном кипячении под холодильником и перено-

сят его на тот же фильтр. Осадок на фильтре еще 2—3 раза промывают горячим спиртом.

Спиртовые вытяжки и промывной спирт соединяют вместе. Спирт отгоняют на водяной бане, и остаток, содержащий активные вещества и несульфированные соединения, высушивают в сушильном шкафу при температуре 90—100° С до постоянного веса.

Первые два взвешивания производят через 1 ч сушки, а последующие — через 30 мин.

Содержание активных веществ в процентах (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{b \cdot 100}{a} - x_2,$$

где: a — навеска моющего препарата (сухого) в г;

b — вес растворимого в спирте остатка в г;

x_2 — содержание несульфированных соединений во взятой навеске в % в пересчете на сухое вещество.

Определение содержания органических несульфированных соединений

Около 25 г синтетического моющего вещества, взвешенного с точностью до 0,001 г, растворяют в 25 мл 50%-ного этилового спирта. Нерастворившийся сульфат натрия в виде осадка отфильтровывают и промывают 50%-ным спиртом, собирая фильтрат непосредственно в делительную воронку.

Из спиртового раствора в делительной воронке несульфированные соединения извлекают петролейным эфиром (т. кип. до 55° С) 3 раза порциями по 25 мл.

Фильтр с осадком в химической воронке подсушивают в сушильном шкафу при 80° С в течение двух часов. Затем воронку с фильтром вставляют в горлышко делительной воронки, в которой собраны все эфирные вытяжки, и промывают осадок 25—30 мл петролейного эфира.

Петролейноэфирные вытяжки промывают 50%-ным этиловым спиртом порциями по 15 мл. Полноту промывки проверяют действием 10%-ного раствора BaCl_2 на промывные жидкости. Промывные вытяжки фильтруют во взвешенную колбу через двойной бумажный фильтр, в который предварительно насыпают небольшое количество прокаленного сульфата натрия. Воронку и фильтр промывают петролейным эфиром. Эфир отгоняют, а остаток в колбе высушивают в сушильном шкафу при температуре 60° С до постоянного веса.

Первое взвешивание производят через 1 ч, а последнее — через 30 мин.

Содержание несulfированных органических соединений в % (x) определяют по формуле:

$$x = \frac{a \cdot 100}{P},$$

где: a — вес остатка после высушивания в г;
 P — навеска моющего вещества в г.

Содержание несulfированных органических веществ в % (x_1) в пересчете на сухое моющее вещество находят по формуле:

$$x_1 = \frac{x \cdot 100}{100 - b},$$

где b — содержание влаги в пробе в %.

Содержание несulfированных соединений в % по отношению к активным веществам (x_2) вычисляют по формуле:

$$x_2 = \frac{x \cdot 100}{A},$$

где A — содержание активного вещества в исследуемой пробе в %.

Определение глубины sulfатирования жирных спиртов

Из пробы нейтрализованного продукта sulfатирования жирных спиртов берут навеску около 3 г с точностью до 0,02 г с таким расчетом, чтобы в ней было не менее 0,5 г спиртов. Навеску, растворяют в 30 мл дистиллированной воды в колбе емкостью 250 мл с пришлифованным обратным холодильником.

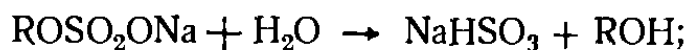
Растворение производят при кратковременном нагревании на закрытой электрической плитке. Полученный раствор нейтрализуют в зависимости от реакции среды или 0,5 н. раствором HCl, или 0,5 н. раствором KOH в присутствии индикатора фенолфталеина.

В колбу с нейтрализованным раствором приливают из бюретки 25 мл 0,5 н. раствора HCl, соединяют ее с холодильником и нагревают на закрытом колбонагревателе в течение 2 ч до полного выделения прозрачного слоя (вверху) жирных спиртов.

После конца нагревания холодильник ополаскивают 10 мл дистиллированной воды и содержимое колбы титруют 0,5 н. раствором KOH или NaOH в присутствии индикатора фенолфталеина до розового окрашивания.

Точно в тех же условиях проводят контрольный опыт без на-

вески исследуемого продукта. В ходе анализа идут следующие реакции:



Содержимое колбы с навеской после титрования 0,5 н. раствором щелочи подкисляют из пипетки 1 мл 0,5 н. раствора HCl и прибавляют в нее приблизительно 30 г сухой химически чистой поваренной соли (NaCl) до получения насыщенного раствора. Раствор из колбы количественно переносят в делительную воронку и в ней экстраируют жирные спирты этиловым спиртом 3 раза: первый раз 50 мл, а затем 2 раза по 25 мл.

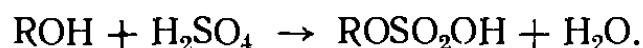
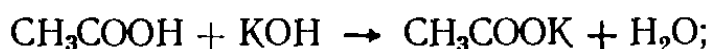
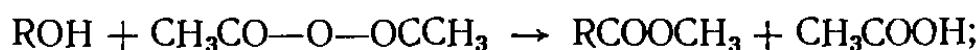
Эфирные вытяжки собирают вместе, промывают дистиллированной водой 3 раза, беря на каждую промывку по 20 мл воды, и фильтруют во взвешенную колбу через двойной фильтр.

В фильтр предварительно насыпают небольшое количество прокаленного сульфата натрия (Na₂SO₄).

После конца фильтрования фильтр тщательно промывают из промывалки этиловым эфиром, соединяя эту промывку с эфирным экстрактом во взвешенной колбе.

Эфир отгоняют из колбы на водяной бане и остаток высушивают в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 60° С. Первое взвешивание производят через полчаса, а последующие — через 15—20 мин.

Соотношения между гидроксильным числом и количеством SO₃, которое может быть теоретически присоединено при полной этерификации всех гидроксильных групп, могут быть найдены на основании следующих реакций:



По этим реакциям можно подсчитать количество присоединяемого SO₃:

$$\frac{\text{SO}'_3}{100} = \frac{\text{г. ч.}}{1000}; \quad \text{мол. вес SO}_3 = 80,0; \quad \text{KOH} = 56,11.$$

$$\text{SO}'_3 = \frac{\text{г. ч.} \cdot 80 \cdot 100}{1000 \cdot 56,11} = \frac{8 \text{ г. ч.}}{56,11}$$

Если при анализе в навеске найденное количество SO'₃ равно $\frac{4(V-V_1)K}{100}$, а количество исходных спиртов в граммах —

H , то количество SO_3' , присоединенного к спиртам, в процентах составит:

$$SO_3' = \frac{4(V - V_1) \cdot K}{H}$$

Отнеся фактическое количество присоединенного SO_3' в процентах к теоретически возможному, получают глубину сульфатирования спиртов:

$$\text{Глубина сульфатирования} = \frac{SO_3'}{SO_3} \cdot 100 = \frac{28,05 \cdot (V - V_1) \cdot K \cdot 100}{H \cdot \text{г. ч.}}$$

где: г. ч. — гидроксильное число исходных спиртов до сульфатирования;

V — количество 0,5 н. раствора КОН, пошедшее на титрование сульфопродукта, в *мл*;

V_1 — количество 0,5 н. раствора КОН, пошедшее на титрование контрольной пробы, в *мл*;

K — поправка к титру 0,5 н. раствора КОН.

Определение рН растворов моющих средств

При определении реакции среды водных растворов моющих средств важное значение имеет приготовление буферных растворов.

Буферные растворы готовят на дважды дистиллированной воде, перегнанной над $KMnO_4$. Пользуются для этого химически чистыми или специально приготовленными реактивами.

Буру и борную кислоту трижды перекристаллизовывают и тщательно высушивают. Углекислый натрий готовят нагреванием двууглекислого натрия или щавелевокислого натрия при $360^\circ C$ в течение 30 *мин*.

В качестве буферных растворов при испытании реакции среды водных растворов моющих средств рекомендуются растворы, приведенные в табл. 50.

Т а б л и ц а 50

Буферные растворы

Состав	рН
Смесь из 94 <i>мл</i> 0,2 н. борной кислоты и 6 <i>мл</i> 0,05 н. буры	7,09
0,05 н. раствор буры х. ч. безводной	9,24
Смесь из 50 <i>мл</i> 0,1 н. раствора Na_2CO_3 , 20 <i>мл</i> 0,1 н. раствора HCl и 30 <i>мл</i> воды	10,17
0,1 н. раствор Na_2CO_3	11,36

Для определения реакции среды растворов синтетических моющих средств применяют потенциометр ЛП-5 (рис. 30), имеющий следующие детали:

- 1) индикаторную лампочку 1, сигнализирующую о подаче напряжения на усилитель;
- 2) кнопку 2 в центре ручки измерительного реохорда;
- 3) ручку измерительного реохорда 3;

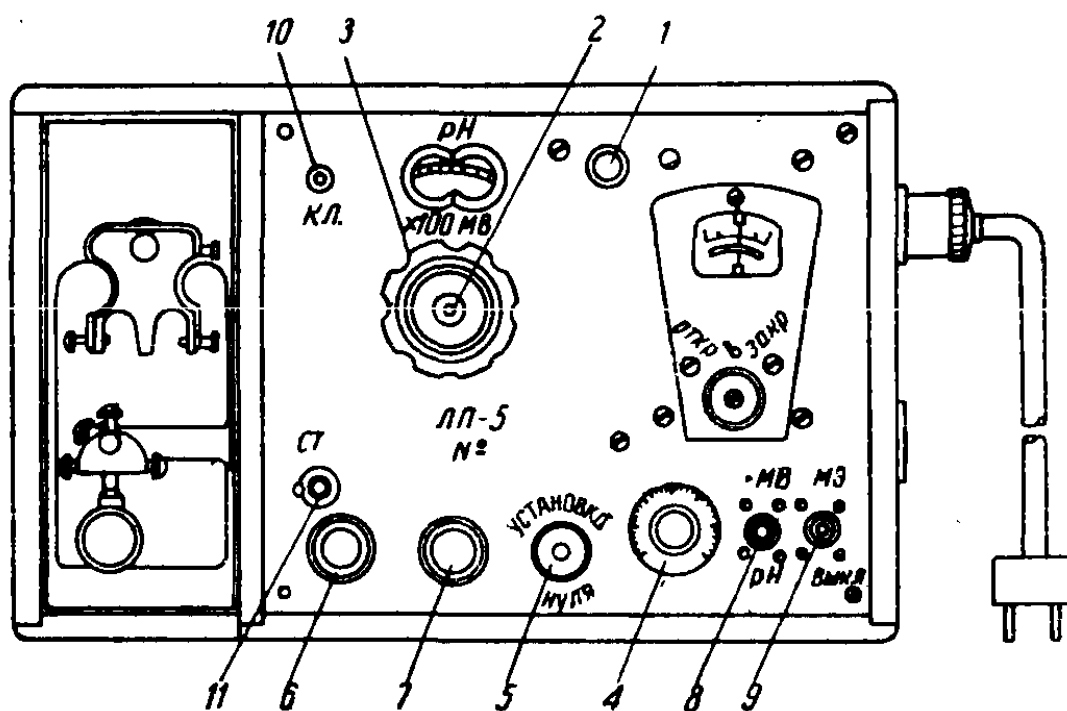


Рис. 30. Потенциометр ЛП-5.

- 4) ручку температурного компенсатора 4;
- 5) ручку реостата «установка нуля» 5 для введения поправки на асимметрию стеклянного электрода при измерении рН;
- 6) реостат 6 для настройки усилителя;
- 7) реостат 7 для настройки потенциометрической цепи по нормальному элементу;
- 8) ключ 8, переключающий потенциометрическую схему на измерение в единицах рН;
- 9) ключ 9, предназначенный для включения в потенциометрическую цепь сухого элемента, для включения потенциометрической цепи на настройку по нормальному элементу и для выключения сухого элемента из потенциометрической цепи;
- 10) гнездо 10 для подключения каломельного электрода;
- 11) гнездо 11 для подключения стеклянного электрода.

Перед началом испытаний на потенциометре ЛП-5 следует проверить состояние электродов.

Сосудик каломельного электрода заполняют насыщенным раствором хлористого калия. Его уровень должен быть выше уровня испытуемого раствора.

Резиновую пробочку, закупоривающую сосудик каломельного электрода, при измерениях следует открывать. Электрод дол-

жен храниться в дистиллированной воде, которую периодически следует менять.

Настройка прибора заключается в настройке усилителя и потенциометрической части по нормальному элементу.

Кроме этого, производят корректировку шкалы рН по буферному раствору.

Для определения рН моющих веществ берут навеску 1—2 г с точностью 0,02 г, растворяют ее в таком количестве дистиллированной воды, чтобы получить концентрацию активного вещества $\sim 0,25\%$. Растворение ведут в воде, имеющей рН 6,7—7,0 при температуре 40—50° С. Раствор затем охлаждают до температуры 20° С.

Перед началом определения рН производят корректировку шкалы прибора по буферному раствору. Затем электроды тщательно промывают дистиллированной водой, споласкивают испытуемым раствором, наливают в стаканчик новую порцию испытуемого раствора и опускают в него электроды. Устанавливают температурный компенсатор 4 на температуру испытуемого раствора. Нажимают кнопку 2 и вращают ручку реохорда 3 до тех пор, пока стрелка гальванометра не возвратится к нулю.

Определение рН повторяют 3 раза с новыми порциями испытуемого раствора. За окончательный результат принимают среднее из трех определений.

рН водных растворов можно измерять также с помощью иономера ИМ-2М.

Иономер не требует внешних источников питания, очень прост в пользовании и дает возможность отсчета непосредственно в величинах рН. Он позволяет работать при температурах от +10 до +35° С.

Диапазон измерений рН в указанном приборе от 1 до 12, рабочая емкость 20—70 мл раствора.

Однако при работе с иономером ИМ-2М необходимо иметь в виду, что он дает погрешности в присутствии лимонной и винной кислот, а также при испытании растворов, содержащих ионы меди, свинца и серебра.

ГЛАВА XVI

АНАЛИЗ ВОДЫ И ТОПЛИВА

АНАЛИЗ ВОДЫ

В жировой промышленности вода расходуется на разнообразные цели, и контролю качества ее следует придавать особое значение.

Много воды потребляется в технологических процессах жи-

роперерабатывающей промышленности — при расщеплении жиров, для варки мыла, для растворения щелочей и т. д.

Большое количество воды идет на питание паровых котлов для охлаждения мыла в холодильных машинах, для охлаждения глицерина и жирных кислот в поверхностных конденсаторах при дистилляции.

Лабораторный контроль воды ведут для установления химического состава растворенных в ней примесей, и в первую очередь наличия солей щелочноземельных металлов, обуславливающих ее жесткость.

Определение физико-химических свойств

Прозрачность и цвет воды зависит главным образом от взвешенных в ней веществ органического и минерального происхождения. По этим признакам вода может быть прозрачная, опалесцирующая, мутноватая, мутная и сильно мутная.

Запах воды может быть вызван загрязнениями. Для его определения берут 50 мл исследуемой воды в длинногорлую колбу, закупоривают ее пробкой и хорошо взбалтывают. Затем, откупорив пробку, исследуют запах. Различают воду без запаха, с землистым, илистым, гнилостным и сероводородным запахами.

Вкус воды обуславливается содержанием минеральных солей и органических веществ.

Химическое исследование

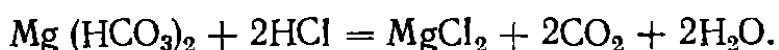
Определение плотного, или сухого, остатка. Плотный, или сухой, остаток в воде представляет собой суммарное содержание растворенных в ней минеральных и органических веществ и определяется выпариванием профильтрованной пробы воды.

Стекланную или фарфоровую чашку на 100 мл просушивают в сушильном шкафу при температуре 150° С до постоянного веса и по охлаждении в эксикаторе взвешивают. Исследуемую воду, предварительно отфильтрованную, отмеривают мерным цилиндром в количестве 100 мл и сливают в приготовленную чашку. Для осторожного выпаривания последнюю помещают на водяную баню. По удалении всей воды чашку с осадком переносят в сушильный шкаф, имеющий температуру 110° С. Высушивание при этой температуре продолжается не менее 2—3 ч, после чего температуру в сушильном шкафу поднимают до 150° С и сухой остаток дополнительно просушивают в течение 1 ч. После этого чашку с осадком переносят в эксикатор для охлаждения и затем взвешивают. Результат определения выражают в миллиграммах на 1 л воды. Одновременно замечают цвет полученного сухого (плотного) остатка.

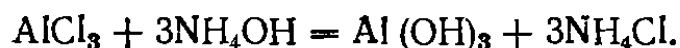
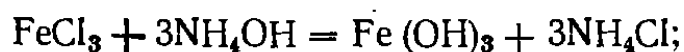
Определение окиси кальция (CaO). В химический стакан отмеривают 400 мл отфильтрованной исследуемой воды и, немного подкислив ее концентрированной соляной или азотной кислотой, доводят выпариванием на водяной бане до объема 60—100 мл. Подкисляют воду крепкими кислотами, чтобы предотвратить выпадение в осадок углекислых солей кальция и магния при последующем кипячении



При прибавлении кислоты образуются легко растворимые соли, не выпадающие в осадок даже при длительном кипячении:

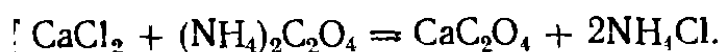


К нагретой до кипения в стакане жидкости прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого и нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции (перехода розового цвета жидкости в желтый и появления запаха аммиака). В стакан добавляют также 2—3 мл раствора хлористого аммония. При наличии железа и алюминия выпадает осадок их гидратов:



Осадок отфильтровывают, промывают несколько раз горячей водой и промывные воды присоединяют к фильтрату. Следует избегать большого избытка аммиака, так как в осадок может выпасть гидрат окиси магния. При небольшом избытке аммиака магний не выпадает, так как соляная кислота, прибавленная перед выпариванием к воде для подкисления, дает при нейтрализации аммиаком хлористый аммоний, препятствующий осаждению магния и способствующий в то же время осаждению алюминия. Эту же роль играет и специально добавленный раствор хлористого аммония.

Осадок гидрата окиси железа и алюминия выбрасывают. К фильтрату добавляют 5 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19), нагревают до кипения и, не прекращая нагрева, при интенсивном перемешивании вводят в него тонкой струей 10 мл кипящего насыщенного раствора шавелевокислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и раствор аммиака (10%-ный) до слабощелочной реакции, что узнают по появлению слабого запаха аммиака или по изменению окраски индикатора метилового оранжевого, 2—3 капли которого прибавляют в стакан перед добавлением аммиака:

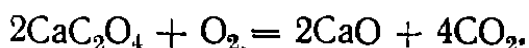


Если при осаждении образовалось значительное количество щавелевокислого кальция, то в осветлившуюся жидкость над осадком вводят еще 1 мл раствора щавелевокислого аммония. Отсутствие помутнения указывает на полноту осаждения. Стакан с осадком оставляют до следующего дня для отстаивания и роста кристаллов щавелевокислого кальция.

На следующий день кристаллический осадок отфильтровывают сначала сливанием прозрачной, отстоявшейся от осадка жидкости через фильтр (с известным весом золы), смоченный предварительно горячей водой. Далее промывают осадок в стакане горячей дистиллированной водой сначала декантацией, а затем, по перенесении его на фильтр, до исчезновения хлора в промывных водах (проба на реакцию с AgNO_3). Фильтрат и промывные воды собирают вместе для определения магния.

Осадок щавелевокислого кальция в воронке на фильтре высушивают в сушильном шкафу. Высушенный осадок переносят в тигель и прокаливают в муфельной электрической печи не менее 3 ч.

Сжигание фильтра с известным весом золы производят отдельно перед прокаливанием осадка на платиновой проволоке. После прокаливания щавелевокислый кальций переходит в окись кальция:



Для определения количества окиси кальция тигель переносят в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры (иначе осадок легко поглощает влагу) и взвешивают на аналитических весах. Прокаливание и взвешивание повторяют до получения постоянного веса.

Содержание окиси кальция в миллиграммах (x) на 1 л исследуемой воды вычисляют по формуле:

$$x = p \cdot 2,5 \cdot 1000,$$

где: p — вес осадка CaO в г;

2,5 — коэффициент пересчета с 400 мл на 1 л воды.

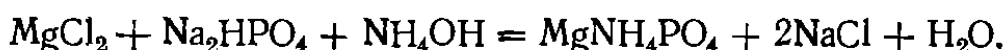
Определение окиси магния (MgO). Фильтрат и промывные воды после отделения щавелевокислого кальция сливают вместе в один стакан, подкисляют несколькими каплями крепкой соляной или азотной кислоты до ясно кислой реакции и упаривают при слабом нагревании до объема около 100 мл. Затем из пипетки при температуре воды 40—50° С по каплям приливают 15 мл насыщенного раствора фосфорнокислого натрия (Na_2HPO_4). При этом не должен появляться осадок.

Осаждение производят концентрированным аммиаком, который прибавляют очень медленно, по каплям. Вначале, пока раствор кислый, прибавление аммиака не вызывает образования

осадка. Затем образуется осадок в виде небольшой мути; он быстро растворяется при помешивании. Наконец наступает момент, когда от прибавления капли аммиака образующаяся муть уже не растворяется при помешивании. В этот момент нужно прекратить прибавление аммиака и стараться вызвать выпадение осадка энергичным помешиванием, быстро вращая стеклянной палочкой то в одном, то в другом (противоположном) направлении, но не касаться стенок стакана, так как в местах прикосновения образуются гнезда кристаллизации. Если после 2—3 мин помешивания осадок не появляется, прибавляют еще одну-две капли аммиака и опять помешивают 2—3 мин. Если осадок появляется, то помешивают до тех пор, пока осадок по внешнему виду не перестанет увеличиваться.

При падении капли аммиака осадок выделяется вначале в виде аморфной мути, быстро превращающейся при помешивании в кристаллический порошок. Осадок после взмучивания (от помешивания) быстро опускается на дно. По окончании осаждения прибавляют избыток концентрированного аммиака в количестве 1,5 мл.

В результате взаимодействия введенных реагентов на соли магния происходит образование осадка фосфорнокислой аммониево-магниевой соли:

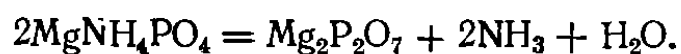


Осадок фосфорнокислой аммониево-магниевой соли отфильтровывают на следующий день через беззольный фильтр.

При фильтровании сначала сливают прозрачную жидкость, а затем переносят на фильтр осадок, смывая его со стенок 2,5%-ным раствором аммиака.

На фильтре осадок промывают таким же раствором аммиака до исчезновения реакции на хлориды (проба с азотнокислым серебром при подкислении азотной кислотой).

После этого фильтр с осадком высушивают вместе с воронкой в сушильном шкафу. Затем фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель для сжигания и прокаливания в муфельной печи до получения белого осадка. При прокаливании фосфорно-аммониево-магниевая соль разлагается и превращается в пирофосфорную соль магния



Нужно иметь в виду, что осадок лучше прокаливается, если его сначала высушить. Прокаливание заканчивают при температуре примерно 900—1000° С. Если осадок не чисто белый, то его обрабатывают 2—3 каплями крепкой азотной кислоты и снова прокаливают.

После конца прокаливания тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и затем взвешивают. Прокаливание осадка производят до постоянного веса. Полученный вес осадка после вычитания веса тигля представляет собой количество пиррофосфорнокислого магния ($Mg_2P_2O_7$), которое надо умножить на 0,36 для получения количества окиси магния (MgO). Это число показывает содержание MgO в 400 мл воды

$$\frac{Mg_2P_2O_7 - 2MgO}{222,7 - 80,6} \quad x = \frac{80,6 \cdot 1}{222,7} = 0,36$$

$$1 - x$$

Чтобы узнать содержание MgO в 1 л воды, полученное количество нужно умножить на 2,5. Результат выражают в миллиграммах на 1 л воды.

По результатам весового определения окиси кальция (CaO) и окиси магния (MgO) можно определить общую жесткость воды. Для этого нужно перевести полученный вес окиси магния (в 1 л воды) в эквивалентное количество окиси кальция.

Последнее достигается умножением веса MgO в 1 л воды на 1,4.

Общая жесткость будет равняться сумме весовых количеств окиси кальция и окиси магния, пересчитанной на окись кальция.

Пример. Определено в 1 л воды: окиси кальция (CaO) 90 мг, окиси магния (MgO) в пересчете на окись кальция — 25 мг. Общая жесткость $90 + 25 = 115$ мг = 11,5°, в пересчете на новую единицу измерения жесткости

$$\frac{11,5}{2,8} = 4,1 \text{ мг-экв/л.}$$

Жесткость воды

Основным техническим показателем воды служит жесткость. Общая жесткость воды обуславливается содержанием в ней растворимых солей щелочноземельных металлов — кальция и магния.

В составе общей жесткости различают карбонатную, или временную, жесткость, обусловленную присутствием бикарбонатов кальция и магния, переходящих при кипячении воды в карбонаты и выпадающих в осадок:



и некарбонатную, или постоянную, жесткость, обусловленную присутствием в воде хлоридов, сульфатов, нитратов и всех дру-

гих солей кальция и магния, за исключением двууглекислых солей этих металлов. При кипячении воды содержание солей, обуславливающих постоянную жесткость, не изменяется.

Таким образом, карбонатную жесткость принято обозначать термином временная жесткость, а некарбонатную — постоянная жесткость.

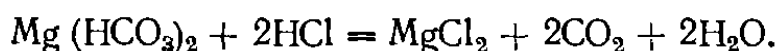
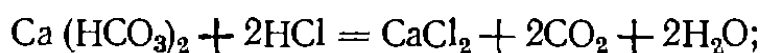
Ранее жесткость воды выражали в градусах. За один градус жесткости принимали содержание солей кальция и магния, эквивалентное 10 мг СаО в 1 л воды.

В настоящее время для измерения жесткости принята новая единица — миллиграмм-эквивалент (мг-экв) ионов кальция и магния, содержащихся в 1 л воды, для воды с высокой жесткостью и микрограмм-эквивалент (мкг-экв) для воды с малой жесткостью.

В переводе на современные единицы жесткости 1 градус жесткости равен 0,357 мг-экв ионов кальция и магния или 1 мг-экв = 1000 мкг-экв = 2,8° жесткости.

Объемное определение жесткости

Определение временной жесткости. Для исследования в коническую колбу берут 100 мл воды, приливают 1—2 капли индикатора метилового оранжевого, чтобы жидкость имела желтоватый цвет. Затем из бюретки, наполненной до нуля, прибавляют столько 0,1 н. соляной кислоты, чтобы окраска жидкости перешла в светло-розовую. По делениям бюретки замечают объем израсходованной кислоты. При титровании происходит перевод всех бикарбонатов кальция и магния в хлористые соединения



Количество 0,1 н. соляной кислоты в миллилитрах, израсходованное на титрование, умноженное на 2,8, даст временную жесткость воды в градусах.

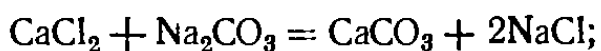
Если соляная кислота не точно децинормальная, то в расчетную формулу вводится поправка (коэффициент нормальности): число миллилитров HCl умножают на коэффициент нормальности и получают временную жесткость в мг-экв/л.

1 мл 0,1 н. HCl соответствует 2,8 мг СаО и составляет 0,1 мг-экв.

Пример. На титрование воды пошло 3,5 мл 0,1 н. HCl, коэффициент нормальной соляной кислоты равен 1,01, тогда временная жесткость составляет $3,5 \cdot 1,01 = 3,54$ мг-экв/л, в градусах жесткости $3,5 \cdot 2,8 \cdot 1,01 = 9,9^\circ$.

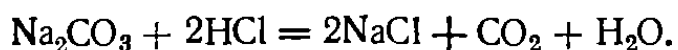
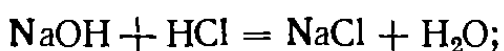
Определение общей жесткости по методу Пфейфера. Обработанную соляной кислотой воду (при определении временной

жесткости) кипятят в течение 3 мин и прибавляют в нее пипеткой 20 мл реактива Пфейфера, состоящего из равных объемов 0,1 н. раствора едкого натра и 0,1 н. раствора углекислого натрия (сода). Смесь снова доводят до кипения. При кипячении все присутствующие в воде соли кальция и магния осаждаются:



Таким образом, часть щелочной смеси Пфейфера расходуется на осаждение солей кальция и магния. Затем жидкость охлаждают до комнатной температуры (колбу с жидкостью охлаждают водой из водопроводного крана). Охлажденную жидкость переводят в мерную колбу емкостью 200 мл, а колбу несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и ополоски сливают в эту же мерную колбу, заполняя ее до метки. Мерную колбу закрывают пробкой и тщательно взбалтывают, затем дают отстояться и фильтруют через сухой складчатый фильтр. Первые порции фильтрата (25—30 мл) выливают, а затем в мерную колбочку отбирают 100 мл этого фильтрата. Жидкость из мерной колбы переливают в коническую колбу и титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски в розовую.

При титровании NaOH и Na₂CO₃ взаимодействуют с HCl по схемам:



Отсчитывая по бюретке количество израсходованной соляной кислоты, вычисляют общую жесткость. Титрованием с индикатором метиловым оранжевым предварительно определяют соотношение реактива Пфейфера и соляной кислоты. Для этого берут 20 мл реактива Пфейфера.

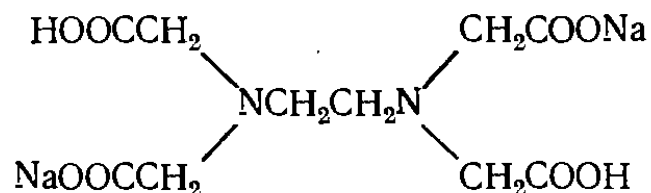
Пример. 20 мл реактива Пфейфера соответствуют 20,15 мл 0,1 н. соляной кислоты. На 100 мл жидкости пошло 8 мл HCl, т. е. щелочноземельным солям, содержащимся в 100 мл воды, соответствует 20,15 — (8 · 2) = 4,15 мл 0,1 н. HCl, что отвечает общей жесткости воды 4,15 · 1,01 = 4,19 мг-экв/л.

Здесь 1,01 коэффициент нормальности соляной кислоты. Общая жесткость в градусах составляет 4,15 · 2,8 · 1,01 = 11,74°.

Определение общей жесткости комплексометрическим (трилоновым) методом

В 1948 г. предложен быстрый и сравнительно простой по выполнению трилонометрический метод определения суммы кальция и магния в воде, т. е. жесткости воды.

Метод основан на способности трилона Б (двухзамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты)



образовывать с ионами магния и кальция весьма прочные комплексы. В качестве индикатора могут служить следующие вещества:

- 1) хромоген черный специальный ET=00;
- 2) кислотный хром синий К;
- 3) кислотный хром темно-синий.

Если в раствор, содержащий ионы кальция и магния, ввести какой-нибудь из этих индикаторов, то при добавлении трилона Б к такому раствору произойдет изменение окраски, когда с трилоном будут связаны все ионы кальция и магния. Индикатор меняет свою окраску не только от изменения ионов щелочноземельных металлов, но и в зависимости от реакции среды. Поэтому при титровании добавляют буфер из смеси NH_4OH и NH_4Cl , поддерживая слабощелочную реакцию.

Трилометрическим методом можно определить жесткость воды при различных значениях этой величины.

Для определения общей жесткости воды, свободной от содержания меди, цинка и марганца и имеющей жесткость, превышающую $0,5 \text{ мг-экв/л}$ ($1,4^\circ$), поступают следующим образом: в коническую колбу емкостью 250 мл отмеривают пипеткой такое количество воды, чтобы содержание ионов кальция и магния в пробе не превысило $0,5 \text{ мг-экв/л}$ (табл. 51).

Таблица 51

Объем проб воды для анализа

Жесткость воды		Объем воды для титрования в мл
в мг-экв/л	в °	
0,5—5	1,4—14	100
5—10	14—30	50
10—20	30—56	25
20—50	56—140	10

Объем отобранной пробы анализируемой воды доводят катионированной дистиллированной водой до 100 мл , добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и $7—8$ капель раствора одного из индикаторов. После этого медленно титруют $0,1 \text{ н.}$ раствором трилона Б при интенсивном перемешивании до изменения окраски жидкости, свойственной индикатору.

Если жесткость воды ниже 0,5 мг-экв/л, то в этом случае применяют 0,01 н. раствор трилона Б и пользуются микробюреткой.

Каждый миллилитр точно 0,1 н. раствора трилона Б соответствует 0,1 мг-экв/л. Если коэффициент нормальности 0,1 н. раствора трилона Б обозначить через K , то жесткость анализируемой воды в мг-экв/л может быть вычислена по формуле

$$x = \frac{aK \cdot 1000}{10V} = 100 \frac{aK}{V},$$

где: V — объем пробы анализируемой воды, отобранной для титрования, в мл;

a — расход 0,1 н. раствора трилона Б в мл.

Применяемые растворы:

1) титрованный раствор трилона Б 0,1 н. и 0,01 н. концентрации;

2) буферный раствор — растворяют 20 г химически чистого NH_4Cl в дистиллированной и катионированной воде, добавляют 100 мл концентрированного (20%-ного) раствора NH_4OH и доводят дистиллированной и катионированной водой объем до 1 л;

3) раствор индикатора хромоген черный (ЕТ-00) — растворяют 0,5 г химически чистого препарата в 10 мл буферного раствора и доводят до 100 мл этиловым спиртом,

Пример. Для титрования было взято 50 мл воды; расход 0,1 н. раствора трилона Б составляет 2,45 мл, коэффициент нормальности этого раствора равен 0,9806.

Жесткость анализируемой воды равна

$$x = 100 \frac{2,45 \cdot 0,9806}{50} = 4,81 \text{ мг-экв/л.}$$

Определение окисляемости воды

Окисляемость воды характеризуется количеством миллиграммов кислорода, идущего на окисление органических веществ, растворенных в 1 л воды, при строго установленных условиях окисления.

Органические вещества, содержащиеся в воде, образуются путем распада растительных и животных организмов. Прямое определение органических веществ, находящихся в воде, практически осуществить очень трудно, а поэтому содержание их определяется косвенным путем — на основании количества расходуемого на их окисление перманганата калия.

Марганцовокислый калий в присутствии серной кислоты окисляет органические вещества. При этом сам он превращается

в сернистый марганец. Количество разложившегося марганцовокислого калия пропорционально содержанию органических веществ в воде. Реакция протекает по уравнению:



Выделившийся атомарный кислород расходуется на окисление органических веществ, содержащихся в воде. Избыток перманганата, оставшийся в растворе по окончании окисления органических веществ, оттитровывают щавелевой кислотой, окисляющейся при этом до CO_2 и H_2O , что позволяет определить количество перманганата, затраченного на окисление органических веществ воды. Окисление щавелевой кислоты идет по уравнению:



Для определения окисляемости воды растворяют 0,2 г марганцовокислого калия в 500 мл дистиллированной воды. Этот раствор должен выделить приблизительно 0,1 мг кислорода на каждый миллилитр. Для определения титра раствора марганцовокислого калия по кислороду им оттитровывают раствор щавелевой кислоты известной концентрации. Молекулярный вес щавелевой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126,0$, молекулярный вес перманганата калия $\text{KMnO}_4 = 157,8$. Раствор щавелевой кислоты, поглощающий на 1 мл 0,1 мг кислорода, должен содержать в 1 л 0,7875 г кристаллической щавелевой кислоты, а при изготовлении 0,5 л — в 2 раза меньше, т. е. 0,3938 г.

Это соотношение определяется из пропорции

$$\frac{0,1 \cdot 126}{16} = 0,7875 \text{ г.}$$

Определение соотношения (титра) марганцовокислого калия и щавелевой кислоты

Важное значение при выполнении этой работы имеет определение точного соотношения между количествами марганцовокислого калия и щавелевой кислоты.

Для этого в чистую коническую колбу или фарфоровую чашку емкостью на 200 мл наливают 100 мл дистиллированной воды и 5 мл разбавленной серной кислоты (1 : 3). Прибавляют несколько капель марганцовокислого калия и кипятят всю эту смесь в течение 10 мин, не допуская при этом обесцвечивания раствора. Затем в кипящую смесь по каплям вливают раствор щавелевой кислоты до полного обесцвечивания избыточного количества марганцовокислого калия.

Израсходованное количество перманганата и щавелевой кислоты в расчет не принимают.

К приготовленной таким образом воде для определения соотношения прибавляют точно 10 мл щавелевой кислоты и затем из бюретки, наполненной до нуля, по каплям — раствор марганцовокислого калия до розового окрашивания.

Пример. На 10 мл щавелевой кислоты пошло 10,1 мл раствора марганцовокислого калия. Следовательно, 10,1 мл марганцовокислого калия эквивалентны 1 мг кислорода и титр перманганата равен 10,1.

Определение окисляемости воды. В коническую колбу или фарфоровую чашку берут 100 мл исследуемой воды и 5 мл серной кислоты. Смесь нагревают до кипения. Затем из бюретки приливают избыток раствора марганцовокислого калия до ярко-розового окрашивания и всю смесь кипятят в течение 10 мин.

По истечении указанного времени чашку снимают с нагревательного прибора и вливают в нее из бюретки 10 мл щавелевой кислоты, которая должна совершенно обесцветить раствор. Затем жидкость титруют перманганатом калия до розового окрашивания и записывают общее количество израсходованного раствора марганцовокислого калия.

Пример. Общее количество марганцовокислого калия, прилитого к 100 мл воды и пошедшего на титрование 10 мл щавелевой кислоты, составило 19,8 мл. Каждые 10 мл щавелевой кислоты соответствуют 10,1 мл марганцовокислого калия. Следовательно, на окисление 100 мл воды было израсходовано KMnO_4 : $19,8 - 10,1 = 9,7$ мл.

10,1 мл раствора марганцовокислого калия равны, как было указано выше, 1 мг кислорода, поэтому 9,7 мл этого раствора соответствует x мг кислорода, т. е.

$$x = \frac{9,7}{10,1} = 0,96 \text{ мг } \text{O}_2.$$

Отсюда на окисление содержащихся в 100 мл воды органических соединений потребовалось 0,96 мг кислорода, а на окисление органических соединений, содержащихся в 1 л воды, будет израсходовано 9,6 мг кислорода.

Определение содержания хлоридов

Метод Мора. Для проведения анализа готовят раствор азотнокислого серебра, 1 мл которого соответствует точно 1 мг ионов хлора (Cl'). Такой раствор получается при растворении 4,7910 г AgNO_3 в 1 л дистиллированной воды.

Для анализа в две конические колбы емкостью на 250 мл отмеривают по 100 мл испытуемой воды. В каждую из них прибавляют по 1 мл 10%-ного раствора хромовокислого калия (K_2CrO_4). Затем одну из них титруют приготовленным раствором азотнокислого серебра до перехода желтого цвета в оранжево-бурый.

Вторая колба является контрольной; при титровании первой она служит для сравнения окрасок. Титрование и сравнение

окраски с контрольной колбой производят на белом фоне, подложив под колбы лист белой бумаги.

Результаты выражают в миллиграммах ионов хлора (Cl') в 1 л воды. Вычисление результатов производят по формуле:

$$x = AK \cdot 10,$$

где: A — количество раствора азотнокислого серебра, израсходованное на титрование 100 мл исследуемой воды, в мл;
 K — поправка к титру раствора AgNO_3 , приводящая 1 мл раствора к 1 мг ионов хлора.

Примечание. Титр азотнокислого серебра устанавливают по NaCl , растворяя 0,0330 г химически чистого хлористого натрия в 20 мл воды.

Ртутный метод. В коническую колбу емкостью на 250 мл отбирают 100 мл испытуемой воды. В эту же колбу вводят 10 мл 5%-ного раствора азотной кислоты (55 мл HNO_3 уд. веса 1,4 в 1 л раствора) и 1 мл 10%-ного нитропруссиды натрия $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$.

Полученную смесь титруют из бюретки раствором азотнокислой ртути, приготовленного растворением 4,705 г HgNO_3 в 100 мл 5%-ной азотной кислоты с добавлением дистиллированной воды до 1 л. 1 мл такого раствора эквивалентен 1 мг ионов хлора.

При титровании за состоянием жидкости наблюдают на черном фоне при боковом освещении. Признаком окончания титрования служит появление отчетливой исчезающей опалесценции.

Если в испытуемой воде содержится много хлора, то для титрования берут меньшие объемы, например 50, 25, 10 мл, и взятый объем разбавляют дистиллированной водой, в которой отсутствуют ионы хлора, до объема 100 мл. Иногда определению хлоридов этим методом мешает наличие в воде сульфитов. Устранение влияния их на результат анализа производят путем окисления сульфитов до сульфатов. С этой целью в отобранную для анализа пробу воды прибавляют 10 мл азотной кислоты и смесь кипятят в течение 2 мин, охлаждают ее под краном, разбавляют водой до 100 мл и титруют так, как указано выше.

Вычисление содержания хлоридов (в миллиграммах ионов хлора в 1 л воды) ведут по следующей формуле:

$$x = AK \cdot 10,$$

где: A — количество раствора азотнокислой ртути, израсходованное на титрование 100 мл исследуемой воды, в мл;
 K — поправка к титру раствора азотнокислой ртути, приводящая 1 мл раствора к 1 мг ионов хлора.

Растворы азотнокислой ртути и нитропруссиды натрия ядовиты, поэтому при работе с ними необходимо соблюдать большие предосторожности.

АНАЛИЗ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Для получения водяного газа при газогенераторном процессе в большинстве случаев применяется антрацит марок АП (плита) и АК (крупный орех). При этом имеет большое значение величина кусков антрацита: лучшими считаются куски размером 100—200 мм. Более мелкие куски отсеивают, а более крупные разбивают.

Донецкие антрациты по размерам кусков различаются по маркам (табл. 52).

Таблица 52

Донецкие антрациты

Название сортов	Марка	Размеры кусков в мм
Плитный	АП	Более 100
Крупный орех	АК	100—25
Мелкий орех	АМ	25—13
Семечко	АС	13—6
Семечко со штыбом	АСШ	13—0
Штыб	АШ	6—0
Рядовой без плиты	АРШ	100—0

Кроме величины кусков, имеет большое значение содержание в антраците влаги, золы и серы. Особенно вредна сера, находящаяся в антраците в виде элементарной серы или в виде пирита (FeS_2). Эта примесь является источником загрязнения водяного газа сероводородом, который в свою очередь загрязняет водород, употребляемый для гидрогенизации жиров. Сероводород отравляет катализатор и разрушает металлическую аппаратуру.

Влага не является вредной примесью, но она вызывает лишней расход топлива на испарение.

Повышенная зольность вызывает большие неудобства от накопления ее на колосниковой решетке, затрудняя ведение газогенераторного процесса. При некоторых условиях зола, спекаясь, образует весьма вязкий шлак. Чистка газогенератора от шлака — операция весьма трудоемкая и приводит к простоям аппаратуры.

Примеси к антрациту (влага, зола и сера) нормируются существующими стандартами.

Так, стандартный донецкий антрацит марки АП может содержать (в %) не более:

влаги (в рабочем топливе)	6,5
зола	5—7
серы	2—3

В донецком антраците марки АК допускается содержание примесей (в %):

влаги (в рабочем топливе)	6,5
зола	9
серы	3

Кроме антрацитов, для получения водяного газа пригодны древесный уголь, торфяной и каменноугольный кокс.

Определение общей влажности

Общее содержание влаги в топливе складывается из влаги внешней (удаляемой при приведении топлива к воздушносухому состоянию) и влаги гигроскопической.

Общую влажность твердого топлива определяют по потере веса пробой после ее высушивания при температуре 105—110° С.

В предварительно высушенный при 105° С до постоянного веса сушильный стаканчик емкостью на 25—30 мл отвешивают с точностью до 0,001 г 10—15 г измельченного антрацита (величина кусочков 1—3 мм). Измельчение топлива следует производить быстро, чтобы часть воды при этом не испарилась. При взвешивании необходимо стремиться, чтобы высота слоя кусочков антрацита в бюксе была не более 10 мм. Навеску топлива высушивают в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 105—110° С. Первое взвешивание производят через 2 ч, последующие через 1 ч. За постоянный вес принимают тот, который отличается от предыдущего на 0,01 г. Сушильный стаканчик с топливом перед взвешиванием охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры. Если при последовательном высушивании происходит увеличение веса по сравнению с предыдущим, то для вычисления влажности принимают предпоследний вес, так как увеличение веса указывает на начало окисления материала. Высушивание следует вести при температуре не выше 110° С во избежание разложения некоторых веществ топлива.

Во время сушки в шкафу бюксы с навесками должны быть с полукрытыми крышками, а при охлаждении в эксикаторе и взвешивании — с закрытыми.

Вычисление общей влажности x в процентах производится по формуле:

$$x = \frac{(A - B) \cdot 100}{A},$$

где: *A* — навеска топлива до просушивания в г;

B — навеска топлива после просушивания в г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений содержания влаги в одной лабораторной пробе не должно превышать (в %):

в одной лаборатории 0,4

в разных лабораториях 0,5

Обычно определение содержания влаги проводят одновременно в двух навесках.

Определение зольности

Твердое топливо содержит различные примеси негорючих минеральных веществ, которые при сгорании топлива образуют золу. Минеральные примеси представляют собой сложную смесь, в большинстве состоящую из силикатов (алюминия, железа, кальция, магния, натрия и калия).

В минеральную часть топлива входят сульфиды железа, карбонаты кальция, магния и железа, сульфаты кальция и т. д.

При сжигании топлива минеральные примеси подвергаются ряду превращений, которые приводят к изменению химического состава этих примесей. Поэтому состав и вес золы никогда не бывает равным составу и весу минеральных примесей в топливе.

Определение зольности топлива производят при соблюдении ряда основных условий:

1) сжигание топлива должно происходить при свободном доступе воздуха, главным образом в открытых тиглях;

2) озоление производят без появления пламени (навеска должна тлеть, а не гореть). Этим предотвращается унос пламенем твердых минеральных примесей;

3) окончательное прокаливание золы должно производиться при строго определенной температуре — для твердого топлива до 800° С, а для мазута до 500° С;

4) прокаливание золы в тигле должно вестись до постоянного веса.

Определение зольности производят в фарфоровых тиглях небольших размеров (№ 3 или № 4), предварительно прокаленных до постоянного веса в муфельной печи при температуре 800° С.

В прокаленный тигель на аналитических весах отвешивают навеску истертого в тонкий порошок твердого топлива в количестве 1—2 г с точностью до 0,01 г. При этом навеска должна занимать не более половины объема тигля. Тигель с навеской вставляют в холодную или нагретую не выше 250—300° С му-

фельную печь. Затем температуру в муфеле поднимают до 800°С и навеску прокаливают в течение 2 ч.

После этого тигель с золой вынимают из муфеля, охлаждают в течение 5 мин на воздухе на асбестовой пластинке, а затем в эксикаторе до комнатной температуры. Тигель с золой взвешивают на аналитических весах. Затем производят прокаливание тигля с золой до постоянного веса, за постоянный принимают вес, который отличается от предыдущего не более чем на 0,001 г. Повторное прокаливание производят в течение 30 мин.

Содержание в топливе золы (x) вычисляют в процентах к первоначальной навеске угля по формуле:

$$x = \frac{A \cdot 100}{G},$$

где: A — вес золы в г;

G — навеска угля до прокаливания в г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений зольности одной аналитической пробы не должно превышать (в %):

для топлива с зольностью до 12%	0,2
” ” ” от 12 до 25%	0,3
” ” ” свыше 25%	0,5

Определение серы

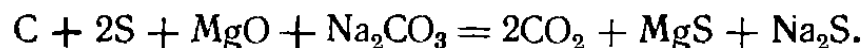
Сера в твердом топливе находится в небольшом количестве в виде элементарной серы, сульфатов, железного колчедана (пирита) и органических соединений. Обычно определяют общее содержание серы.

Основным методом определения общего содержания серы является метод Эшке, предложенный еще в 1874 г. Сущность его заключается в том, что серу переводят в соли серной кислоты и сульфат-ион осаждают в виде сернокислого бария, количество которого определяют весовым путем.

Для анализа берут около 1 г тонко размолотого материала, взвешенного с точностью до 0,001 г, смешивают в фарфоровом тигле платиновой проволокой с 2 г смеси Эшке, состоящей из двух частей прокаленной магнезии и одной части безводной углекислой соды. Затем содержимое тигля закрывают еще 1 г этой смеси. Тигель с содержимым переносят в электрическую муфельную печь, где его постепенно нагревают, а затем прокаливают при температуре 800°С. Чтобы избежать быстрого выделения летучих веществ, нагревание ведут постепенно в течение 2—3 ч, а прокаливание при 800°С не менее 2 ч до полного

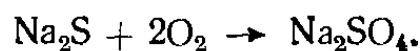
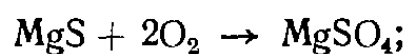
сгорания угля. Конец сгорания угля узнают по переходу серого цвета массы в желтоватый, красноватый или коричневатый.

При нагревании и прокаливании угля со смесью Эшка идет реакция по схеме:



После охлаждения тигель с содержимым переносят в химический стакан, обливают его дистиллированной водой и, не вынимая из стакана, кипятят в течение 15—20 мин. Затем тигель осторожно вынимают щипцами из стакана и обмывают его внутренние стенки горячей водой из промывалки.

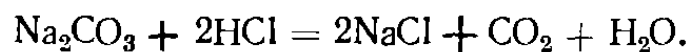
Для окисления сернистых соединений в сернокислые прибавляют 3—4 мл насыщенной бромной воды и раствор нагревают до удаления запаха брома. Окисление MgS и Na_2S идет по схемам:



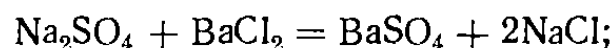
После окисления жидкость фильтруют для того, чтобы удалить не вошедшую в реакцию окись магния (избыточное количество) и золу, образовавшуюся после сгорания угля.

Осадок 3 раза промывают декантацией горячей водой до перенесения его на фильтр и один раз на фильтре из промывалки. В фильтрат переходят растворимые в воде соли Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4 .

Для удаления из раствора углекислой соли натрия фильтрат подкисляют крепкой химически чистой соляной кислотой до слабокислой реакции в присутствии 2—3 капель индикатора метилового оранжевого. При этом происходит реакция



Раствор нагревают до кипения и к нему постепенно приливают 10 мл нагретого до кипения 10%-ного раствора хлористого бария, который, взаимодействуя с Na_2SO_4 и MgSO_4 , образует нерастворимый в воде BaSO_4 :



Стакан с осадком сернокислого бария ставят на 2 ч на кипящую водяную баню, а затем при комнатной температуре оставляют до следующего дня.

При этих условиях образуется крупнокристаллический осадок сернокислого бария, не проходящий через фильтр.

На следующий день осадок сернокислого бария отфильтровывают через плотный беззольный фильтр. Осадок промывают вначале декантацией, а потом на фильтре горячей водой до удаления следов соляной кислоты (проба на выпадение осадка из раствора при прибавлении азотнокислого серебра).

Фильтр с осадком в воронке помещают в сушильный шкаф для подсушивания, а затем, отделив от воронки, помещают его в фарфоровый тигель.

Сжигание фильтра с осадком производят в муфельной печи. Вначале осторожно подогревают тигель так, чтобы бумага, не загораясь, постепенно обугливалась. После этого производят прокаливание осадка при 800°C до постоянного веса.

Тигель с прокаленным осадком взвешивают после предварительного охлаждения на аналитических весах.

Содержание в топливе серы (x) в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{P \cdot 32,06 \cdot 100}{233,5G},$$

где: P — вес осадка сернокислого бария в г;
32,06— атомный вес серы;
233,5— молекулярный вес сернокислого бария;
 G — навеска угля в г.

Расхождение между параллельными определениями серы в одной и той же пробе не должно превышать 0,1%.

Практическими наблюдениями установлено, что при нагревании смеси Эшке с углем соединения серы полностью окисляются до сульфатов без прибавления в дальнейшем бромной воды как окислителя. Поэтому в государственном стандарте на методы испытания ископаемых углей окисление бромной воды при определении серы по Эшке не предусматривается.

Таблица 1

Растворимость насыщенных жирных кислот в 95%-ном этиловом спирте

Кислота	Количество кислоты (в г) в 100 г спирта при температуре в °С			
	0	20	40	60
Каприловая	262		Смешивается	
Каприновая	60,6	440	Смешивается	
Лауриновая	15,2	91,2	1410	Смешивается
Миристиновая	3,86	18,9	238	То же
Пальмитиновая	0,85	4,93	73,4	2280
Стеариновая	0,24	1,13	17,1	365

Таблица 2

Растворимость насыщенных жирных кислот в бензине

Кислота	Количество кислоты (в г) в 100 г бензина при температуре в °С			
	0	20	40	60
Каприловая	770		Смешивается	
Каприновая	145	398	Смешивается	
Лауриновая	32,3	93,6	1390	Смешивается
Миристиновая	6,95	29,2	239	То же
Пальмитиновая	1,04	7,30	105	2170
Стеариновая	0,24	2,46	51,0	468

Таблица 3

Растворимость насыщенных жирных кислот в воде

Кислота	Количество кислоты (в г) в 100 г воды при температуре в °С		
	0	20	60
Капроновая	0,864	0,9680	1,1710
Каприловая	0,044	0,0680	0,1130
Каприновая	0,0037	0,0055	0,0087
Лауриновая	0,0095	0,0150	0,0270
Миристиновая	0,0013	0,0020	0,0034
Пальмитиновая	0,00046	0,00072	0,0012
Стеариновая	0,00018	0,00029	0,0005

Содержание глицерина в водных растворах

Глицерин в %	Удельный вес при температуре в °С				Глицерин в %	Удельный вес при температуре в °С			
	15/4	20/4	25/4	30/4		15/4	20/4	25/4	30/4
0	0,9991	0,9982	0,9971	0,9957	42	1,1068	1,1049	1,1025	1,1001
1	1,0015	1,0006	0,9994	0,9978	43	1,1095	1,1075	1,1052	1,1028
2	1,0040	1,0030	1,0017	0,9999	44	1,1122	1,1102	1,1079	1,1054
3	1,0064	1,0053	1,0041	0,0020					
4	1,0088	1,0077	1,0064	0,0042	45	1,1149	1,1128	1,1106	1,1081
					46	1,1176	1,1155	1,1133	1,1108
5	1,0112	1,0101	1,0088	1,0064	47	1,1203	1,1182	1,1160	1,1135
6	1,0136	1,0125	1,0112	1,0086	48	1,1230	1,1209	1,1187	1,1161
7	1,0161	1,0149	1,0135	1,0109	49	1,1257	1,1236	1,1213	1,1188
8	1,0185	1,0173	1,0159	1,0113					
9	1,0210	1,0197	1,0183	1,0158	50	1,1285	1,1263	1,1239	1,1215
					51	1,1313	1,1290	1,1265	1,1242
10	1,0234	1,0221	1,0207	1,0183	52	1,1341	1,1317	1,1292	1,1269
11	1,0259	1,0246	1,0232	1,0208	53	1,1369	1,1344	1,1319	1,1296
12	1,0284	1,0271	1,0256	1,0232	54	1,1397	1,1371	1,1346	1,1323
13	1,0309	1,0295	1,0280	1,0256					
14	1,0334	1,0320	1,0305	1,0281	55	1,1425	1,1398	1,1374	1,1350
					56	1,1453	1,1425	1,1401	1,1378
15	1,0359	1,0345	1,0329	1,0306	57	1,1481	1,1452	1,1429	1,1406
16	1,0384	1,0370	1,0354	1,0331	58	1,1509	1,1479	1,1457	1,1433
17	1,0409	1,0395	1,0379	1,0356	59	1,1537	1,1506	1,1484	1,1460
18	1,0435	1,0420	1,0404	1,0380					
19	1,0460	1,0445	1,0429	1,0405	60	1,1564	1,1533	1,1511	1,1487
					61	1,1591	1,1560	1,1538	1,1515
20	1,0486	1,0470	1,0453	1,0430	62	1,1619	1,1587	1,1565	1,1543
21	1,0511	1,0495	1,0477	1,0454	63	1,1647	1,1614	1,1592	1,1571
22	1,0536	1,0520	1,0501	1,0479	64	1,1675	1,1642	1,1620	1,1598
23	1,0562	1,0545	1,0525	1,0504					
24	1,0588	1,0571	1,0550	1,0529	65	1,1703	1,1670	1,1647	1,1625
					66	1,1731	1,1697	1,1674	1,1652
25	1,0614	1,0597	1,0575	1,0554	67	1,1759	1,1724	1,1702	1,1680
26	1,0640	1,0622	1,0600	1,0579	68	1,1787	1,1752	1,1729	1,1707
27	1,0666	1,0648	1,0626	1,0605	69	1,1815	1,1780	1,1756	1,1734
28	1,0692	1,0674	1,0652	1,0631					
29	1,0718	1,0700	1,0679	1,0657	70	1,1842	1,1808	1,1784	1,1761
					71	1,1870	1,1836	1,1811	1,1788
30	1,0744	1,0727	1,0706	1,0683	72	1,1897	1,1863	1,1838	1,1814
31	1,0770	1,0753	1,0732	1,0709	73	1,1924	1,1890	1,1865	1,1840
32	1,0797	1,0780	1,0758	1,0735	74	1,1951	1,1917	1,1892	1,1867
33	1,0824	1,0806	1,0785	1,0762					
34	1,0851	1,0833	1,0811	1,0788	75	1,1979	1,1944	1,1919	1,1894
					76	1,2006	1,1971	1,1946	1,1921
35	1,0878	1,0860	1,0837	1,0814	77	1,2033	1,1998	1,1973	1,1948
36	1,0905	1,0887	1,0864	1,0840	78	1,2060	1,2025	1,2000	1,1974
37	1,0932	1,0914	1,0890	1,0867	79	1,2087	1,2052	1,2027	1,2000
38	1,0959	1,0941	1,0917	1,0894					
39	1,0986	1,0968	1,0944	1,0920	80	1,2114	1,2079	1,2054	1,2025
					81	1,2141	1,2106	1,2081	
40	1,1013	1,0995	1,0971	1,0947	82	1,2168	1,2133	1,2108	
41	1,1040	1,1022	1,0998	1,0974	83	1,2195	1,2160	1,2134	

Глицерин в %	Удельный вес при температуре в °С				Глицерин в %	Удельный вес при температуре в °С			
	15/4	20/4	25/4	30/4		15/4	20/4	25/4	30/4
84	1,2222	1,2187	1,2161		93	1,2460	1,2428	1,2398	
85	1,2249	1,2214	1,2187		94	1,2486	1,2455	1,2424	
86	1,2276	1,2241	1,2214		95	1,2512	1,2482	1,2451	
87	1,2303	1,2268	1,2241		96	1,2538	1,2508	1,2477	
88	1,2330	1,2294	1,2268		97	1,2564	1,2534	1,2503	
89	1,2356	1,2320	1,2294		98	1,2590	1,2559	1,2529	
90	1,2382	1,2347	1,2320		99	1,2616	1,2584	1,2555	
91	1,2408	1,2374	1,2346		100	1,2641	1,2609	1,2580	
92	1,2434	1,2401	1,2372						

Таблица 5

Содержание глицерина в водных растворах

Глицерин в %	Удельный вес при температуре в °С			Глицерин в %	Удельный вес при температуре в °С		
	15/15	20/20	25/25		15/15	20/20	25/25
1	1,00240	1,00240	1,00235	26	1,06510	1,06435	1,06370
2	1,00485	1,00480	1,00475	27	1,06770	1,06690	1,06625
3	1,00725	1,00720	1,00710	28	1,07035	1,06950	1,06880
4	1,00965	1,00955	1,00950	29	1,07295	1,07210	1,07135
5	1,01210	1,01195	1,01185	30	1,07560	1,07470	1,07395
6	1,01450	1,01435	1,01425	31	1,07830	1,07735	1,07660
7	1,01690	1,01675	1,01660	32	1,08100	1,08005	1,07925
8	1,01935	1,01915	1,01900	33	1,08365	1,08270	1,08190
9	1,02175	1,02155	1,02135	34	1,08635	1,08535	1,08455
10	1,02415	1,02395	1,02370	35	1,08905	1,08805	1,08715
11	1,02670	1,02640	1,02620	36	1,09175	1,09070	1,08980
12	1,02920	1,02890	1,02865	37	1,09445	1,09335	1,09245
13	1,03175	1,03140	1,03110	38	1,09715	1,09605	1,09510
14	1,03425	1,03390	1,03360	39	1,09985	1,09870	1,09775
15	1,03675	1,03635	1,03605	40	1,10255	1,10135	1,10040
16	1,03930	1,03885	1,03850	41	1,10525	1,10410	1,10310
17	1,04180	1,04135	1,04100	42	1,10800	1,10680	1,10575
18	1,04435	1,04380	1,04345	43	1,11075	1,10950	1,10845
19	1,04685	1,04630	1,04590	44	1,11345	1,11220	1,11115
20	1,04935	1,04880	1,04840	45	1,11620	1,11490	1,11380
21	1,05200	1,05140	1,05095	46	1,11890	1,11760	1,11650
22	1,05460	1,05400	1,05350	47	1,12165	1,12030	1,11915
23	1,05725	1,05655	1,05605	48	1,12440	1,12300	1,12185
24	1,05985	1,05915	1,05860	49	1,12710	1,12570	1,12450
25	1,06250	1,06175	1,06115	50	1,12985	1,12845	1,12720

Глицерин в %	Удельный вес при температуре в °С			Глицерин в %	Удельный вес при температуре в °С		
	15/15	20,20	25/25		15/15	20/20	25/25
51	1,13265	1,13120	1,12995	76	1,20190	1,19995	1,19840
52	1,13540	1,13395	1,13265	77	1,20465	1,20270	1,20110
53	1,13820	1,13670	1,13540	78	1,20740	1,20540	1,20380
54	1,14100	1,13945	1,13815	79	1,21015	1,20815	1,20655
55	1,14375	1,14220	1,14090	80	1,21290	1,21090	1,20925
56	1,14655	1,14500	1,14365	81	1,21555	1,21355	1,21190
57	1,14935	1,14775	1,14640	82	1,21820	1,21620	1,21455
58	1,15210	1,15050	1,14915	83	1,22090	1,21890	1,21720
59	1,15490	1,15325	1,15185	84	1,22355	1,22155	1,21990
60	1,15770	1,15605	1,15460	85	1,22620	1,22420	1,22255
61	1,16045	1,15855	1,15735	86	1,22885	1,22690	1,22520
62	1,16320	1,16155	1,16010	87	1,23150	1,22955	1,22790
63	1,16600	1,16430	1,16285	88	1,23415	1,23220	1,23055
64	1,16875	1,16705	1,16560	89	1,23680	1,23490	1,23320
65	1,17155	1,16980	1,16835	90	1,23950	1,23755	1,23585
66	1,17430	1,17255	1,17110	91	1,24210	1,24020	1,23850
67	1,17705	1,17530	1,17385	92	1,24475	1,24280	1,24115
68	1,17985	1,17805	1,17660	93	1,24740	1,24545	1,24380
69	1,18260	1,18080	1,17935	94	1,25005	1,24810	1,24645
70	1,18540	1,18355	1,18210	95	1,25270	1,25075	1,24910
71	1,18815	1,18630	1,18480	96	1,25525	1,25330	1,25165
72	1,19090	1,18900	1,18755	97	1,25785	1,25585	1,25425
73	1,19365	1,19175	1,19025	98	1,26045	1,25845	1,25685
74	1,19640	1,19450	1,19295	99	1,26300	1,26105	1,25945
75	1,19915	1,19720	1,19565	100	1,26557	1,26362	1,26205

Таблица 6

Растворимость различных веществ в глицерине при 15° С

Вещество	Растворимость в 100 частях глицерина	Вещество	Растворимость в 100 частях глицерина
Аммоний углекислый . . .	20	Натрий борнокислый (бу- ра)	60
Аммоний хлористый . . .	20	Натрий двууглекислый (бикарбонат)	8,0
Барий хлористый	10	Натрий углекислый (сода кристаллическая)	98
Борная кислота	11	Натрий хлористый	20
Железо сернокислое	25	Сера	0,1
Йод	1,9	Свинец уксуснокислый	20
Калий бромистый	25,9	Сулема	75
Калий йодистый	40	Щавелевая кислота	15
Калий хлористый	3,7	Цинк хлористый	50
Калий цианистый	3,2	Цинк йодистый	40
Кальций сернокислый	1,0	Цинк сернокислый	35,2
Кальций сернистый	5,0		
Медь сернокислая	3,0		
Медь уксуснокислая	1,0		

Таблица 7

Растворимость хлористого натрия (NaCl) в водных растворах глицерина при 25°C

Глицерин в растворе в %	NaCl в г на 100 г раствора	Глицерин в растворе в %	NaCl в г на 100 г раствора
10,45	24,5	69,90	12,2
20,30	22,5	75,83	11,1
30,45	20,5	86,22	9,4
40,15	18,4	95,64	8,1
50,82	16,2		
60,10	14,3		

Таблица 8

Коэффициенты преломления n_D^{20} и содержание глицерина в водных растворах

Глицерин в %	Коэффициент преломления	Глицерин в %	Коэффициент преломления	Глицерин в %	Коэффициент преломления
0	1,33303	35	1,37740	70	1,42789
5	1,33880	40	1,38413	75	1,43534
10	1,34481	45	1,38089	80	1,44290
15	1,35106	50	1,39809	85	1,45085
20	1,35749	55	1,40554	90	1,45839
25	1,36404	60	1,41299	95	1,46597
30	1,37070	65	1,42044	100	1,47399

Таблица 9

Вязкость водных растворов глицерина в градусах Энглера

Глицерин в %	Вязкость при 24 °C	Глицерин в %	Вязкость при 24 °C	Глицерин в %	Вязкость при 24 °C	Глицерин в %	Вязкость при 24 °C
100	105,0	92	23,50	84	7,90	76	3,95
99	77,0	91	20,00	83	7,20	75	3,65
98	64,75	90	17,00	82	6,50	74	3,40
97	59,75	89	14,70	81	5,90	73	3,15
96	45,00	88	12,85	80	5,40	72	2,95
95	38,00	87	11,30	79	5,00	71	2,75
94	32,35	86	10,0	78	4,62	70	2,61
93	27,65	85	8,90	77	4,28		

Вязкость водных растворов глицерина в сантипуазах

Глицерин в %	Температура в °С			Глицерин в %	Температура в °С		
	20	25	30		20	25	30
0,00	1,005	0,893	0,800	48,00	5,465	4,571	3,873
1,00	1,029	0,912	0,817	49,00	5,730	4,787	4,051
2,00	1,055	0,935	0,836	50,00	6,050	5,041	4,247
3,00	1,083	0,959	0,856	51,00	6,396	5,319	4,467
4,00	1,112	0,984	0,877	52,00	6,764	5,597	4,709
5,00	1,143	1,010	0,900	53,00	7,158	5,910	4,957
6,00	1,175	1,037	0,924	54,00	7,562	6,230	5,210
7,00	1,207	1,064	0,948	55,00	7,997	6,582	5,494
8,00	1,239	1,092	0,972	56,00	8,482	6,963	5,816
9,00	1,274	1,121	0,997	57,00	9,018	7,394	6,148
10,00	1,311	1,153	1,024	58,00	9,586	7,830	6,495
11,00	1,350	1,186	1,052	59,00	10,2	8,312	6,870
12,00	1,390	1,221	1,082	60,00	10,96	8,823	7,312
13,00	1,431	1,256	1,112	61,00	11,71	9,428	7,740
14,00	1,473	1,292	1,143	62,00	12,52	10,11	8,260
15,00	1,517	1,331	1,174	63,00	13,43	10,83	8,812
16,00	1,565	1,370	1,207	64,00	14,42	11,57	9,886
17,00	1,614	1,411	1,244	65,00	15,54	12,36	10,02
18,00	1,664	1,453	1,281	66,00	16,73	13,22	10,67
19,00	1,715	1,495	1,320	67,00	17,96	14,18	11,45
20,00	1,769	1,542	1,360	68,00	19,40	15,33	12,33
21,00	1,829	1,592	1,403	69,00	21,07	16,62	13,27
22,00	1,892	1,644	1,447	70,00	22,94	17,96	14,32
23,00	1,957	1,699	1,494	71,00	25,17	19,53	15,56
24,00	2,025	1,754	1,541	72,00	27,56	21,29	16,88
25,00	2,095	1,810	1,590	73,00	30,21	23,28	18,34
26,00	2,167	1,870	1,641	74,00	33,04	25,46	19,93
27,00	2,242	1,934	1,695	75,00	36,46	27,73	21,68
28,00	2,324	2,008	1,752	76,00	40,19	30,56	23,60
29,00	2,410	2,082	1,812	77,00	44,53	33,58	25,90
30,00	2,501	2,157	1,876	78,00	49,57	37,18	28,68
31,00	2,597	2,235	1,942	79,00	55,47	41,16	31,62
32,00	2,700	2,318	2,012	80,00	62,00	45,86	34,92
33,00	2,809	2,407	2,088	81,00	69,3	51,02	38,56
34,00	2,921	2,502	2,167	82,00	77,9	59,90	42,92
35,00	3,040	2,600	2,249	83,00	87,9	64,2	47,90
36,00	3,169	2,706	2,335	84,00	99,60	72,2	53,63
37,00	3,300	2,817	2,427	85,00	112,9	81,5	60,05
38,00	3,440	2,932	2,523	86,00	129,6	92,6	68,1
39,00	3,593	3,052	2,624	87,00	150,4	106,1	77,5
40,00	3,750	3,181	2,731	88,00	174,5	122,6	88,8
41,00	3,917	3,319	2,845	89,00	201,4	141,8	101,1
42,00	4,106	3,466	2,966	90,00	234,6	163,6	115,3
43,00	4,307	3,624	3,094	91,00	278,4	189,3	134,4
44,00	4,509	3,787	3,231	92,00	328,4	221,8	156,5
45,00	4,715	3,967	3,380	93,00	387,7	262,9	182,8
46,00	4,952	4,165	3,540	94,00	457,7	308,7	212,0
47,00	5,206	4,367	3,706	94,50	498,5	335,6	229,0

Глицерин в %	Температура в °С			Глицерин в %	Температура в °С		
	20	25	30		20	25	30
95,00	545,0	366,0	248,8	98,00	974,0	629,0	424,0
95,50	601,0	397,8	271,4	98,50	1080,0	698,0	465,3
96,00	661,0	435,0	296,7	99,00	1197,0	775,0	511,0
96,50	731,0	476,8	324,3	99,50	1337,0	856,0	564,0
97,00	805,0	522,9	354,0	100,00	1499,0	945,0	624,0
97,50	885,0	571,0	387,4				

Таблица 11

Показатель преломления растворов глицерина при 20 °С и содержание в них глицерина

Глицерин по весу в %	Коэффициент преломления	Разница для 1%	Глицерин по весу в %	Коэффициент преломления	Разница для 1%
100	1,47399	0,00165	67	1,42342	0,00149
99	1,47234	0,00163	66	1,42193	0,00149
98	1,47071	0,00161	65	1,42044	0,00149
97	1,46909	0,00157	64	1,41895	0,00149
96	1,46752	0,00156	63	1,41746	0,00149
95	1,46597	0,00154	62	1,41597	0,00149
94	1,46443	0,00153	61	1,41448	0,00149
93	1,46290	0,00151	60	1,41299	0,00149
92	1,46139	0,00150	59	1,41150	0,00149
91	1,45989	0,00150	58	1,41001	0,00149
90	1,45839	0,00150	57	1,40852	0,00149
89	1,45689	0,00150	56	1,40703	0,00149
88	1,45539	0,00150	55	1,40554	0,00149
87	1,45389	0,00152	54	1,40405	0,00149
86	1,45237	0,00152	53	1,40256	0,00149
85	1,45085	0,00155	52	1,40107	0,00149
84	1,44930	0,00156	51	1,39958	0,00149
83	1,44770	0,00160	50	1,39809	0,00149
82	1,44612	0,00162	49	1,39660	0,00147
81	1,44450	0,00160	48	1,39513	0,00145
80	1,44290	0,00155	47	1,39368	0,00141
79	1,44135	0,00153	46	1,39227	0,00138
78	1,43982	0,00150	45	1,39089	0,00136
77	1,43832	0,00149	44	1,38953	0,00135
76	1,43683	0,00149	43	1,38818	0,00135
75	1,43534	0,00149	42	1,38683	0,00135
74	1,43385	0,00149	41	1,38548	0,00135
73	1,43236	0,00149	40	1,38413	0,00135
72	1,43087	0,00149	39	1,38278	0,00135
71	1,42938	0,00149	38	1,38143	0,00135
70	1,42789	0,00149	37	1,38008	0,00134
69	1,42640	0,00149	36	1,37874	0,00134
68	1,42491	0,00149	35	1,37740	0,00134

Глицерин по весу в %	Коэффициент преломления	Разница для 1%	Глицерин по весу в %	Коэффициент преломления	Разница для 1%
34	1,37606	0,00134	17	1,35361	0,00128
33	1,37472	0,00134	16	1,35233	0,00127
32	1,37338	0,00134	15	1,35106	0,00126
31	1,37204	0,00134	14	1,34980	0,00126
30	1,37070	0,00134	13	1,34834	0,00125
29	1,36936	0,00134	12	1,34729	0,00125
28	1,36802	0,00133	11	1,34604	0,00123
27	1,36669	0,00132	10	1,34481	0,00122
26	1,36536	0,00132	9	1,34359	0,00121
25	1,36404	0,00132	8	1,34238	0,00120
24	1,36272	0,00131	7	1,34118	0,00119
23	1,36141	0,00131	6	1,33999	0,00119
22	1,36010	0,00131	5	1,33880	0,00118
21	1,35879	0,00130	4	1,33762	0,00117
20	1,35749	0,00130	3	1,33645	0,00115
19	1,35619	0,00129	2	1,33530	0,00114
18	1,35490	0,00129	1	1,33416	0,00113
			0	1,33303	—

Таблица 12

Динамическая вязкость различных масел в сантипуазах

Масло	Температура в °С						
	15	20	25	30	35	40	45
Оливковое	99,7	78,12	62,5	50,8	41,5	31,3	28,9
Арахидное	96,7	75,9	60,5	49,4	40,6	33,9	28,5
Кунжутное	90,2	71,2	57,0	46,6	38,6	31,8	27,0
Хлопковое	85,3	67,2	54,6	44,3	36,6	30,7	25,8
Подсолнечное	79,8	63,3	51,1	42,2	34,9	29,3	24,9
Соевое	72,9	57,8	47,1	38,9	32,5	27,7	23,3
Льняное	65,8	52,7	43,4	36,2	30,4	25,7	22,0

Продолжение табл. 12

Масло	Температура в °С					
	50	60	70	80	90	100
Оливковое	24,5	18,1	13,8	10,8	8,7	7,1
Арахидное	24,2	18,0	13,8	10,9	8,7	7,2
Кунжутное	23,2	17,1	13,2	10,4	8,4	6,9
Хлопковое	22,1	16,5	12,7	10,1	8,2	6,7
Подсолнечное	21,3	16,0	12,5	10,0	8,1	6,7
Соевое	20,2	15,1	11,8	9,4	7,7	6,4
Льняное	19,0	14,5	11,3	9,1	7,5	6,2

Название	Удельный вес	Показатель преломления	Температура плавления в °С	Температура застывания в °С	Вязкость по Энглеру E ₂₀
Кокосовое масло	0,925—0,926 (15°)	1,448—1,450 (40°)	20—28	16—25	3,1 (E ₅₀)
Пальмовое масло	0,921—0,925 (15°)	1,453—1,459 (40°)	27—30	31—41	—
Пальмоядровое масло	0,925—0,935 (15°)	1,444—1,449 (60°)	25—30	19—24	20—28 (E ₄₀)
Японский воск	0,9018 (60°)	—	50—54	5,45—51	— 139—140
Касторовое масло	0,950—0,970 (20°)	1,477—1,479 (20°)	—	—16	17,3 (E ₅₀)
Оливковое масло	0,914—0,918 (15°)	1,469—1,472 (15°)	—	—6, 0	11—13
Кориандровое масло	0,919—0,923 (15°)	1,470—1,472 (20°)	—	2—5	11,3—12,3
Арахидное масло	0,911—0,926 (20°)	1,468—1,472 (20°)	—	—3, +3	10—12
Горчичное масло: черной горчицы	0,914—0,923 (15°)	1,474 (20°)	—	—15	—
белой горчицы	0,912—0,916 (15°)	1,469—1,473 (20°)	—	—8, —17	17—18 (E ₁₅)
Рапсовое масло	0,908—0,915 (15°)	1,472—1,476 (20°)	—	—10	—
Хлопковое масло	0,918—0,932 (15°)	1,470—1,474 (20°)	—	2—4	9
Соевое масло	0,921—0,931 (20°)	1,472—1,475 (25°)	—7, —8	—18	8,5
Кукурузное масло	0,924—0,926 (15°)	1,475—1,476 (20°)	—	—10, —20	10—11
Маковое масло	0,921—0,937 (20°)	1,473—1,475 (25°)	—	—15, —20	8,1
Подсолнечное масло	0,920—0,927 (15°)	1,473—1,476 (20°)	—	—16, —18	8,2
Рыжиковое масло	0,920—0,930 (20°)	1,475—1,476 (20°)	—	—15, —20	13,1
Жоюпьяное масло	0,922—0,932 (20°)	1,475—1,478 (20°)	—	—22, —25	8,3
Льняное масло	0,928—0,936 (20°)	1,482—1,487 (20°)	—	—18, —27	7,14—7,66
Говяжий жир	0,925—0,953 (15°)	1,451—1,454 (60°)	40—50	30—38	3,6 (E ₆₀)
Бараний жир	0,937—0,961 (15°)	1,450—1,452 (60°)	44—55	32—45	—
Свиной жир	0,915—0,938 (15°)	1,458—1,461 (40°)	28—40	28—32	3,56 (E ₅₀)
Жир усатых китов	0,910—0,930 (20°)	1,463—1,474 (40°)	~21	—	—
Кашалотовый жир (туловищный) . . .	0,870—0,900 (25°)	1,464 (20°)	20—23	17—20	—
Спермацетовый жир (полостной) . . .	0,850—0,880 (25°)	1,465—1,466 (20°)	28—30	25—28	—

некоторых жиров и масел

Число омыления	Йодное число	Родановое число	Титр	Жирные кислоты			
				удельный вес	число нейтрализации	йодное число	средний молекулярный вес
254—262	8—12	7,0—9,6	16—25	—	258—270	8—12,5	196—217
196—210	52—58	44—48	35,8—47,6	—	208—212	52—60	264—270
240—257	12—20	11—18	20—25	—	—	—	—
217—237	8—10	—	53—56,5	0,8482 (60°)	211—218	8—12	258—265
176—186	82—88	81—82	3°	0,896 (100°)	188—193	87—88	290—295
185—200	75—88	75—77	17—22	0,951 (15°)	193—197	87—90	280—290
186—190	93—98	—	18—22	0,875 (100°)	190—200	96—102	282—286
187—207	83—105	70—72	22—32,5	0,879 (100°)	195,5—201,6	95,5—103,4	280—285
174—175	96—107	—	—	—	—	98—110	—
170—184	92—120	—	10—15	—	—	95—122	—
167—181	94—103	75—80	10—14	0,8758— —0,8800 (100°)	181—185	100—104	303—312
191—198	101—116	—	29—33	0,920—0,922 (15°)	198—205	106—118	275—285
				0,899—0,900 (50°)			
				0,865—0,868 (100°)			
186—195	120—140	—	14—25,5	0,9006 (15°)	190—198	126—142	280—285
187—190	111—133	77—79	13—19°	—	195—198	116—140	282—286
189—198	128—157	78—82	15—17	—	193—200	130—160	279—290
186—194	119—144	79,5—82	18—23	—	194—198	126—146	282—287
181—190	133—155	—	13—16	—	190—195	140—160	288—295
185—196	150—170	95—97	14—16	—	198—200	155—175	280—282
194—195	170—205	—	13,5—20,6	0,9333 (15,5°)	196—201	170—210	279—290
190—200	32—47	—	38—48	0,8698 (100°)	197—208	34—50	270—285
192—198	31—46	—	43—48	—	198—210	34—48	272—282
193—200	46—66	44—52	34—42	—	200—205	48—68	276—278
175—220	94—145	74—82	10—15	—	198—205	98—150	277—286
125—150	62—92	—	15—18,2	—	186—202	60—80	270—290
125—145	50—68	—	19—23	—	218—230	50—70	240—270

- Голдовский А. М. Теоретические основы производства растительных масел. Пищепромиздат, 1958.
- Baily A. E. Melting and Solidification of Fats, 1950.
- Дринберг Л. Я. Технология пленкообразующих веществ. Госхимиздат, 1955.
- Зиновьев А. А. Химия жиров. Пищепромиздат, 1952.
- Козин Н. И. Химия и товароведение пищевых жиров. Госторгиздат, 1958.
- Marcusson I. Die Untersuchung der Fett and Öle, Halle, 1952.
- «Маслобойно-жировая промышленность», 1951—1961.
- Неволин Ф. В. Химия и технология производства глицерина. Пищепромиздат, 1954.
- Неволин Ф. В. Синтетические моющие средства. Пищепромиздат, 1957.
- Науменко П. В. Синтетические жирозаменители, поверхностноактивные вещества и моющие средства. ГОСИНТИ, 1960.
- Равич Г. Б. и Цуринов Г. Г. Фазовая структура триглицеридов. АН СССР, 1952.
- Тютюников Б. Н., Науменко П. В., Товбин И. М. и Фаниев Г. Г. Технология переработки жиров. Пищепромиздат, 1956.
- Warth A. H. The Chemistry and Technology of Waxes, New York, 1947.
- Шарапов Н. И. Масличные растения и маслообразовательный процесс. АН СССР, 1959.
- Штюпель Г. Синтетические моющие и очищающие средства. Госхимиздат, 1960.
- Шварц А., Перри Д., Берг Дж. Поверхностноактивные вещества и моющие средства. ИЛ, 1960.
- Пути улучшения качества и расширения ассортимента продукции масло-жировой промышленности. ВНИИЖ, 1959.
- Технохимический контроль и учет производства в маслособывающей и жироперерабатывающей промышленности. Т. I, 1958; Т. II, 1959. Пищепромиздат.
- Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров. ВНИИЖ. Т. 1, 1960; Т. 2, 1960; Т. 3, 1961; Т. 4, 1962.
- Труды Всесоюзного научно-исследовательского института жиров. Вып. XVII, 1957; Вып. XVIII, 1958; Вып. XIX, 1959; Вып. XX, 1960; Вып. XXI, 1960; Вып. XXII, 1961.
- Тютюников Б. Н., Юхновский Г. Л., Миркман А. Л. Технология переработки жиров. Пищепромиздат, 1950.
- Леонтьевский К. Е. Производство растительных масел. Пищепромиздат, 1956.
- Ржехин В. П., Вишнепольская Ф. А. и Погонкина Н. И. Технический контроль и учет производства на предприятиях масложировой промышленности. Пищепромиздат, 1961.
- Эмануэль Н. М. и Лясковская Ю. Н. Торможение процессов окисления жиров. Пищепромиздат, 1961.
- Ржехин В. П. и Белова А. Б. Новые способы выведения госсипола из хлопковых семян, масла и шрота. ЦИНТИПищепром, 1961.
- Голанд Б. Я. и Петров Н. А. Повышение стойкости жиров и жирсодержащих продуктов. Пищепромиздат, 1958.
- Кретович В. Л. Основы биохимии растений. Изд-во «Советская наука», 1956.
- Kaufman H. P., Analyse der Fette und Fettprodukte. В. I и II Münster, 1958.

- Канифоль 121, 133
 Капроновая кислота 28, 31, 46
 Каприловая кислота 28, 31
 Каприновая кислота 28, 31
 Капринолеиновая кислота 35, 36
 Каротиноиды 17
 Карбоксил 24
 Касторовое масло 49, 79, 117, 119, 171, 185, 190, 198, 206, 300
 Катионоактивные вещества 137, 148
 Качественные пробы на жиры 169
 Кашалотовый жир 22, 100, 127, 130, 252, 300
 Кефалины 10
 Кислородное число 111
 Кислотное число 222
 Климатическая теория образования масел 103
 Клупанодоновая кислота 48, 99
 Конопляное масло 93, 186, 191, 223, 231, 252, 300
 Кокосовое масло 31, 52, 76, 139, 185, 190, 198, 223, 230, 249, 300, 252
 Кориандровое масло 42, 82, 190, 223, 300
 Ксантофиллы 17
 Ксилит 64
 Кукурузное масло 89, 191, 300
 Ланолин 21, 65
 Лауриловый спирт 65
 Лауриновая кислота 31
 Лауринолеиновая кислота 36
 Лецитины 10, 13
 Лигноцериновая кислота 29, 33
 Линоксин 110
 Линолевая кислота 44, 231, 240
 Липаза 20, 106
 Линоленовая кислота 46, 231, 240
 Льняное масло 12, 14, 44, 46, 93, 104, 115, 139, 185, 191, 206, 223, 231, 252, 300
 Маковое масло 90, 117, 185, 186, 252, 300
 Маслобойное производство 6
 Масляная кислота 28, 66
 Мелисоиловый спирт 23, 66
 Мелиссиновая кислота 22, 28, 29, 33
 Мерзюляты 147
 Метод применения меченых атомов 181
 Миристиловый спирт 65, 247
 Миристиновая кислота 28, 29, 31
 Миристиноленовая 26, 35
 Монтановая кислота 28, 29, 33
 Моющее действие 136
 Мыла карбоновых кислот 137
 — — — анализ 254
 Нафтенновые кислоты 132
 Неионогенные вещества 149
 Неомыляемые вещества 15, 251
 Одноатомные спирты 64
 Озокерит 23
 Окисление жиров 107
 Октиловый спирт 65
 Олеиловый спирт 66, 103
 Олеиновая кислота 35, 36, 231, 240
 Оливковое масло 36, 81, 115, 117, 119, 173, 185, 186, 206, 252, 300
 Олифа 110, 112
 ОП-7 и ОП-10 150
 Определение насыщенных кислот по Бертраму 155
 Отбор проб 161
 — — газов 161
 — — жидкостей 163
 — — жиров 164
 — — саломаса 166
 — — твердых и сыпучих тел 167
 Отделы технического контроля 160
 Отстой весовой и объемный 215
 Пальмитиновая кислота 28, 29, 32, 77
 Пальмовое масло 77, 139, 185, 198, 252, 300
 Пальмовый воск 23
 Пальмоядровое масло 78, 185, 249, 300
 Пентаэритрит 63
 Перекисное число 250
 Переэтерификация глицеридов 70, 97
 Поверхностноактивные вещества 135
 Подсолнечное масло 12, 52, 91, 115, 139, 185, 186, 191, 198, 205, 206, 223, 231, 252, 300
 Показатель преломления 183
 Полиглицерины 62
 Полимеризация жиров 112
 Полиморфизм 73
 Порошок «Новость» 141
 Потенциометр ЛП-5 272
 Предельная концентрация щелочи 139
 Проба Момене 172, 173
 Пчелиный воск 22, 252
 Радикалы жирных кислот 26
 Разделение глицеридов 71
 Разделение кислот по Твитчелю 153
 Рапсовое масло 44, 86, 190, 198, 206, 223, 300
 Расчет состава жиров 243
 Рефрактометры универсальные 187
 — сахариметры 189
 Рицинолевая кислота 49, 80, 231, 247
 Родановое число 238
 Рыжиковое масло 92, 171, 173, 186, 300
 Свиной жир 97, 117, 139, 173, 185, 198, 300.

- Сиккативы 110
Синергисты 108
Синтезы предельных жирных кислот 33
Синтетические жирные кислоты 122
— моющие вещества 140
— — — анализ 267
Ситостерин 15
Скрытая теплота плавления 116
— — парообразования 119
Соапстока анализ 265
Соевое масло 12, 88, 117, 191, 205, 223, 231, 252, 300
Солюбилизация 137
Спектральные методы 174
Спермацет 22, 103
Спермацетовый жир 22, 101, 300
Стеариловый спирт 66
Стеариновая кислота 28, 29, 32
Стерины 15, 252
Сульфатирование 141
Сульфатное мыло 135
Сульфирование 141
Сульфированные жиры 114
Сфингомиелины 13
Талловое масло 135
Твердое топливо 186
— — анализ 186
Температура вспышки и воспламенения 212
— — по Бренкену 213
— — по Мартенс—Пенскому 214
— застывания 197
— плавления 197
Теплоемкость 115
Теплопроводность 119
Теплотворная способность 117
Тиглиновая кислота 35, 36
Типол 144
Титр жира 199
Токоферолы 18, 108
Удельный вес 190
— — определение пикнометром 191
— — — весами Мора-Вестфала 193
— — — ареометром 195
Фактисы 113
Фитостерины 15
Фосфатиды 10
Хаульмуговая кислота 49
Хлопковое масло 12, 16, 19, 52, 87, 116, 139, 169, 185, 186, 191, 198, 205, 223, 231, 252, 300
Хлоргидрины 60
Хлорофилл 16
Холестерин 15
Хроматографические методы 176
Хромогены 18
Церезин 23
Цериловый спирт 66
Церотиновая кислота 28, 29, 33
Цетиловый спирт 66
Число Генера 152
— гидрирования 230
— омыления 226
— Рейхерта-Мейссля и Поленске 248
Шерстяной жир 21
Экстракционное производство 7
Элаидиновая кислота 41
— реакция 172
Эруковая кислота 35, 44, 231
Этиленгликоль 62
Эфирное число 228
Японский воск 6, 79, 300
-

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Часть первая	
ХИМИЯ ЖИРОВ	
Глава I. Общие сведения о жирах	5
Добыча жиров	6
Глава II. Состав природных жиров	9
Глицериды	9
Фосфатиды	10
Стерины	15
Красящие вещества	16
Прочие вещества и примеси	18
Глава III. Воски	20
Глава IV. Жирные кислоты	23
Строение жирных кислот	24
Группы природных жирных кислот	27
Характеристика и общие свойства жирных кислот, встречающихся в жирах	27
Предельные жирные кислоты ряда $C_nH_{2n}O_2$	28
Непредельные жирные кислоты с одной двойной связью ряда $C_nH_{2n-2}O_2$	35
Непредельные жирные кислоты с двумя двойными связями ряда $C_nH_{2n-4}O_2$	44
Непредельные жирные кислоты с тремя двойными связями ряда $C_nH_{2n-6}O_2$	46
Непредельные жирные кислоты с пятью двойными связями ряда $C_nH_{2n-10}O_2$	48
Циклические кислоты ряда $C_nH_{2n-4}O_2$	49
Непредельные оксикислоты с одной двойной связью ряда $C_nH_{2n-2}O_3$	49
Глава V. Алкоголи	50
Глицерин	50
Производные глицерина	61
Заменители глицерина	62
Одноатомные высокомолекулярные жирные спирты	64
Глава VI. Глицериды	67
Глава VII. Обзор природных жиров и масел	74
Классификация жиров	74
Твердые растительные масла	76
Жидкие растительные масла	79
Животные жиры	95

Жиры наземных животных	95
Жиры морских млекопитающих и рыб	98
Климатическая теория образования масел в семенах растений	103
Глава VIII. Химические изменения жиров и масел	105
Гидролиз жиров	105
Окисление жиров	107
Высыхание жиров	109
Полимеризация	112
Изменение масел при действии некоторых химических реагентов	113
Глава IX. Теплотехнические показатели жиров	115
Теплоемкость	115
Скрытая теплота плавления	116
Теплотворная способность	117
Теплопроводность	119
Скрытая теплота парообразования	119
Глава X. Заменители жиров	120
Синтетические жирные кислоты	122
Высшие жирные спирты	126
Нафтеновые кислоты	132
Канифоль	133
Талловое масло	135
Глава XI. Поверхностноактивные и моющие вещества	135
Анионоактивные вещества	137
Катионоактивные вещества	148
Неионогенные поверхностноактивные вещества	149
Алкилоламиды	150
Глава XII. Исследование состава жиров	151
Выделение из жира нерастворимых в воде жирных кислот и не- омыляемых веществ (число Генера)	151
Разделение жирных кислот по методу Твитчеля	153
Определение насыщенных кислот по методу Бертрама	155

Часть вторая

МЕТОДЫ ЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ

Глава XIII. Организация контроля на предприятиях	159
Заводские лаборатории	159
Отделы технического контроля	160
Отбор проб	161
Глава XIV. Физические и химические показатели жиров и методы их исследования	169
Качественные исследования жиров	169
Физические показатели и методы испытания жиров	174
Химические показатели и методы испытания жиров	222
Глава XV. Методы анализов продуктов переработки жиров и синтетиче- ских моющих средств	254
Анализ мыла	254
Анализ глицерина	260
Анализ соапстока	265
Анализ синтетических моющих веществ	267
Глава XVI. Анализ воды и топлива	273
Анализ воды	273
Анализ твердого топлива	286
Приложение	292
Литература	302
Предметный указатель	303

Леонид Павлович Беззубов

ХИМИЯ ЖИРОВ

Переплет художника Ю. И. Матвеева

Редактор Л. С. Беликова

Техн. редактор И. А. Соколова

Корректор С. Л. Федотова

Сдано в набор 7/VII 1962 г.

Подписано к печати 26/X 1962 г.

Т-11888 Бумага 60×90¹/₁₆ Объем 19,25 печ. л.

Уч.-изд. л. 18,76 Тираж 4000 экз. Цена 76 к.

Изд. № 3763 Заказ 335

Московская типография Госгортехиздата.

Москва, Ж-88, Южно-портовый 1-й пр., 17.

Л. П. БЕЗЗУБОВ

ХИМИЯ ЖИРОВ

ВТОРОЕ ИЗДАНИЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

*Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебника
для техникумов
пищевой промышленности*



ПИЩЕПРОМИЗДАТ

Москва • 1962