

Д. Х.

7-166.

14

ВЫСШИЙ СОВЕТЪ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА.
ОТДЕЛ РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ.

В. П. ПАНТЕЛЕЕВ

инженер-технолог

Заведующий учебной частью химикофармацевтического Отделения
Московского Химического Техникума, имени Д. И. Менделеева.

Сухая перегонка дерева.

Производство смолы, креозота, гвая-
кола, скипидара, канифоли, угля,
древесного спирта, уксусной кислоты
и производных, ацетона, хлороформа,
иодоформа и формалина.

С 68 рис. в тексте.

МОСКВА.

1920.

Б 252392

ВОЗВРАТИТЕ КНИГУ НЕ ПОЗЖЕ
ОБОЗНАЧЕННОГО ЗДЕСЬ СРОКА

Зак. № 507-27 г.

252392

В. П. ПАНТЕЛЕЕВ

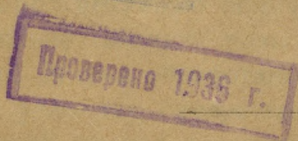
инженер-технолог

Заведующий учебной частью химикофармацевтического Отделения
Московского Химического Техникума, имени Д. И. Менделеева.

Сухая перегонка дерева.

Производство смолы, креозота, гвая-
кола, скипидара, канифоли, угля,
древесного спирта, уксусной кислоты
и производных, ацетона, хлороформа,
иодоформа и формалина.

С 68 рис. в тексте.



МОСКВА.
1920.

661.71

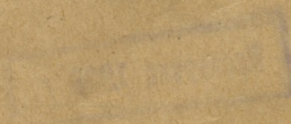
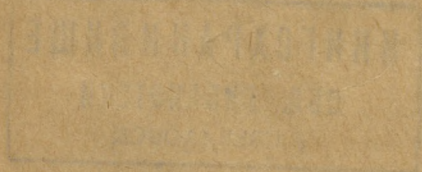


В. В. ВАРТЕВЕР

СЛУЖБА ПОЧЕТНОЙ КНИЖКИ

Историческое значение почтовой связи, как средства связи, имеет большое значение для развития культуры и просвещения населения.

С. 661.71



ВВЕДЕНИЕ.

Дерево в жизни человека играет весьма видную роль. Кроме употребления его как строительного материала и топлива, оно служит в настоящее время для получения значительного количества разнообразных веществ, имеющих громадное значение в промышленности. Так, подвергая дерево нагреванию в закрытых сосудах без доступа воздуха, т.е. так-называемому процессу *сухой перегонке*, мы получаем весьма ценные продукты разложения его: древесный уголь, древесный уксус, светильный газ, древесный спирт и значительное количество смолистых веществ. Из полученных сырых продуктов помощью соответствующей обработки возможно получить более ценные продукты: уксусную кислоту и ее соли, метиловый спирт, формалин, ацетон, хлороформ, йодоформ, осветительные и смазочные масла, креозот, гваякол, вар и пр. При действии на дерево некоторых химических реагентов получается чистая клетчатка, имеющая громадное значение на писчебумажных фабриках при изготовлении обыкновенных сортов бумаги.

При сплавлении древесных опилок с едким натром и выщелачивании полученного плава образуется щавелево-натриевая соль, из которой возможно получить чистую щавелевую кислоту, играющую довольно видную роль в красильном и ситценабивном деле. Дерево, будучи обработано слабой минеральной кислотой, при известных условиях, превращается в патоку, или виноградный сахар; последний же под влиянием дрожжей способен перейти в обыкновенный винный спирт.

Кроме того, кора многих древесных пород служит дубильным материалом непосредственно, или же для получения дубильных экстрактов, имеющих большое значение в кожевенном и красильном производствах.

Березовая и осиновая кора представляет весьма ценный материал для получения дегтя; хвоя пихты, сосны может служить материалом для приготовления особого эфирного пихтового и соснового масла.

Хвойные деревья, при надрезе коры, выделяют особое смолистое вещество—живицу, или серу, которая при перегонке дает всем

известный скипидар, а в остатке получается канифоль, или гарпиус. Окрашенная древесина некоторых тропических деревьев находит большое применение, как красильный материал и служит также для получения красильных экстрактов, имеющих значение в красильном производстве.

Таким образом из этого краткого перечня утилизации дерева мы видим насколько имеет значение химическая обработка его с целью получения вышеназванных продуктов.

При сухой перегонке хвойных пород продуктами разложения дерева является в большем количестве смолистые вещества, чем при разложении лиственных пород; в последнем случае получается более чистая от смолы водянистая часть погона, содержащая главным образом уксусную кислоту, древесный спирт и незначительное количество смолы.

В виду сильного роста нефтяной и каменно-угольной промышленности и громадного применения получаемых продуктов разложения нефти и угля, условия сухой перегонки дерева, а также и значения многих вырабатываемых ранее продуктов ее, сильно изменились, так напр., осветительные и смазочные масла, полученные при разложении дерева, уже не могут конкурировать с таковыми же, полученными из нефти, как по своей дешевизне последних, так равно и по качествам. В России сухая перегонка дерева имеет по большей части кустарный характер; ею обыкновенно занимаются крестьяне, с целью получения либо одного древесного угля, либо смолы и дегтя.

Самые же ценные продукты, уксусная кислота и древесный спирт, в большинстве случаев, не утилизируются и пропадают безследно. Только немногие кустари перерабатывают подсмольную воду на древесный порошок (уксусно кальциевую соль), который продается на химические заводы, перерабатывающие его на уксусную кислоту и соли ее; при этом надо заметить, что порошок, вырабатываемый кустарями, бывает по большей части низкого качества, а следовательно и низкой цены; при такой постановке дела кустарного смолокурения, без утилизации уксусной кислоты и древесного спирта, а также при примитивных способах обработки и технической обстановке смолокурных заводов, это производство должно иметь в настоящее время весьма незначительное экономическое значение.

Потребление же уксусной кислоты, древесного спирта и их производных, в виду сильного развития красильных, ситценабивных и других фабрик, должно с каждым годом возрастать и тем самым обеспечивать цену и сбыт этих продуктов.

Принимая во внимание громадное значение уксусной кислоты, древесного спирта и продуктов, вырабатываемых из них, в этом производстве главное внимание обратим на описание способов и приемов переработки подсмольной воды с целью получения вышеуказанных ценных продуктов.

В виду того, что заводы сухой перегонки обычно находятся вдали

от промышленных центров, необходимо, при рационально поставленном деле заботиться, по возможности, не о выработке полуфабрикатов а стараться организовать заводы с производством более ценных конечных продуктов, стоимость провоза которых ляжет менее обременительно, чем провоз дешевых полуфабрикатов; вот почему в настоящем руководстве большое внимание уделено на получение, кроме спирта и уксусной кислоты, продуктов более ценных, напр. уксусного, ангидрида, формалина, гваякола, креозота, хлороформа и пр.

Выпуская это руководство вторым изданием, пришлось, в виду развития техники сухой перегонки дерева, коренным образом переработать его, включив сюда более детальные чертежи некоторых аппаратов и более подробно описать способы выработки многих ценных продуктов.

При составлении этого руководства мы пользовались следующими сочинениями:

- Dr. J. Bersch.* Die Verwerthung des Holzes auf chemischen Wege. 1893.
Токаревский, Сухая перегонка дерева 1895.
Н. А. Бунге. Химическая технология.
Dr. Thenius. Das Holz und seine Destillations—Producte. 1880.
Harper. Die Destillation industrieller u. forstwirtschaftlicher Holzabfälle. 1909.
Musprätt's. Theoretische, praktische und analytische Chemie. 1889.
Квятковский, Н. Практическое руководство по сухой перегонке дерева. 1904.
Е. Barillot. Distillation des bois. 1896.
Н. Попов. Лесная технология 1871.
R. Wagner. Handbuch der chemischen Technologie.
Орлов, Е. Сухая перегонка дерева. 1905.
Ипполитов. Сухая перегонка дерева.
Klar, M. Technologie der Holzverkohlung. 1910.
S. Mierzinski. Die Industrie der Essigsäure und der essigsauren salze. 1905.
Тищенко. Канифоль и скипидар.
Tschirch, A. Die Harze und die Harzbehälter. 1906.
Штафинский Сухая перегонка дерева. 1917.
Козловский. Сухая перегонка дерева. 1905.
Арнольд. Русский лес т. II. 1899.
Божов. Древообрабатывающая промышленность в Пермской губ.
Bütner. Versuche zur Destillation d. Holzes mit überhitztem Wasserdampf. 1909.

Кроме того, некоторые конструкции приборов и аппаратов, данные о выходах продуктов взяты из практики многих промышленных заводов, а также из статей специальных русских и иностранных журналов.

Настоящее издание предполагалось при участии В. М. Андреева, но вследствие непредвиденных обстоятельств он от участия отказался,

предоставив мне для напечатания детальные чертежи аппарата Линде, и колонки для получения концентрированной уксусной кислоты.

Химическую переработку дерева, при помощи процесса сухой перегонки, можно разделить на две стадии: первичную обработку дерева, и вторичную переработку полученных полуфабрикатов.

При первичной переработке, дерево, в виде поленьев, помещается в особые аппараты, — печи, реторты, казаны и подвергается, без доступа воздуха, нагреванию до $400-500^{\circ}$ Ц.; при этом процессе получается целый ряд продуктов — газы; водянистая часть (подсмольная вода), содержащая уксусную кислоту и древесный спирт, смолистые вещества и уголь.

Вторичная переработка подсмольной воды состоит в разделении содержащихся в ней уксусной кислоты и древесного спирта и получении их в более или менее чистом виде; подобное разделение производится отгонкой спирта и нейтрализацией уксусной кислоты известью. При этом получается так называемый древесный порошок (укусно-кальциевая соль), который, при разложении его минеральными кислотами, обычно серной, дает уксусную кислоту; последняя, в свою очередь, может быть переработана на целый ряд солей и других производных. Таким образом, заводы сухой перегонки обычно вырабатывают древесный уголь, древесный порошок, древесный спирт и уксусную кислоту, а при переработке хвойных деревьев — скипидар и смолу.

Оглавление.

	<i>Стр.</i>
<i>Введение.</i>	
Материалы для сухой перегонки дерева	1
<i>Дерево</i>	1
Строение дерева	1
Цвет и удельный вес	1
Состав дерева	2
Влияние на дерево воды и воздуха	3
Влияние на дерево высокой температуры	3
Дровяной лес	5
Заготовка дров	9
<i>Известь</i>	11
Испытание извести	12
<i>Сода</i>	13
Испытание соды	13
<i>Серная кислота</i>	13
Испытание серной кислоты	14
<i>Глет</i>	14
Испытание глета	14
<i>Поташ</i>	15
Испытание поташа	15
<i>Витерит</i>	16
Испытание витерита	16
<i>Сернокислый алюминий</i>	17
Испытание сернокислого алюминия	17
<i>Железный купорос</i>	17
Испытание железного купороса	17
Обугливание дерева	18
<i>Общее понятие о печах</i>	18
Топка	20
Зольник	21
Колосниковая решетка	21
Порог	23
Печное пространство	23
Вылет	24
Боров	25
Дымовая труба	25
Кладка печей	27
Аппараты для обугливания дерева и работы на них	28

	Стр.
I. Периодически действующие аппараты	29
А. Аппараты из кирпича	29
Американская печь (Кильн)	31
Печь Шарпа	32
Печь Огелинска	33
Печь Рейхенбаха	33
Австрийская печь	34
В. Аппараты из железа	35
Реторты и казаны	40
1) Стационарные, или невынимающие реторты	40
обыкновенный казан	40
горизонтальные реторты	44
вертикальные реторты	47
2) Вынимающиеся реторты и казаны	50
Казан, системы Попова	50
Вертикальные реторты	54
II. Непрерывно действующие аппараты	56
Печь Грондаля	56
Печь Аминова	57
Холодильники, расчет и конструкция	61
Чаны и сборники для дистиллата	70
Выпаривание жидкости голым огнем и паром	72
Нагревание голым огнем	72
Нагревание и выпаривание паром при помощи труб	75
Нагрев. и выпарив. паром при помощи паров. рубаш.	75
Выход продуктов	76
Газы	81
Подсмольная вода	83
Древесный уголь	84
Переработка подсмольной воды и смолы	87
1) Переработка подсмольной воды перегонкой и последующей нейтрализацией известью, или содой	90
2) Переработка подсмольной воды при помощи трехкубовой системы	94
Упаривание травленой жидкости, сушка и поджаривание порошка	99
Древесный спирт	104
Химически чистый метиловый спирт	115
Свойства и испытание метилового спирта	116
Уксусная кислота	120
Разложение порошка соляной кислотой	121
Разложение порошка серной кислотой	124
Очистка уксусной кислоты и получение в концентрир. виде	132
Свойства и испытание уксусной кислоты	143
Сырая уксусная кислота	143
Техническая уксусная кислота, ледян. и эссенция	147
Древесная смола или деготь	149
Перегонка смолы	152
Креозот	155
Испытание креозота	158
Гваякол	159
Испытание гваякола	160
Углекислый гваякол	160
Тиокол	161
Сиролин	162
Скипидар и канифоль	162
Испытание скипидара и канифоли	174

	Стр.
Уксуснокислые соли	176
Уксуснонатровая соль	176
Испытание уксуснонатровой соли	180
Уксуснокальциевая соль	181
Уксусносвинцовые соли	182
Свинцовый сахар	182
Испытание свинцового сахара	186
Свинцовый уксус	186
Уксусноалюминиевая соль	187
Уксусножелезная соль	188
Уксусно-медные соли	189
Средняя уксусномедная соль	189
Испытание средней уксусномедной соли	190
Основная уксусномедная соль (ярь-мед.)	190
Испытание ярь медянки	191
Уксуснобариевая соль	192
Уксуснокалиевая соль	192
Уксусный ангидрид	193
Испытание уксусного ангидрида	197
Хлористый ацетил	198
Хлоруксусные кислоты	199
Уксусноэтиловый эфир	200
Испытание уксусноэтилового эфира	201
Уксусноамилловый эфир	202
Ацетон	203
Получение сырого ацетона	203
Очистка сырого ацетона	209
Испытание ацетона	212
Хлороформ	214
Испытание хлороформа	218
Нодоформ	220
Испытание нодоформа	221
Формальдегид	222
Получение формалина	226
Испытание формалина	229
Применение формалина	232
Общие соображения о проектировании заводов сухой перегонки дерева и постройки их	237
Выбор места постройки завода	238
Выбор типа завода	239
Стоимость эксплуатации завода	240
Оборудование завода	241
Паровой котел и дымовая труба	241
Насосы, водопровод и паропровод	243
Двигатели	246
Водостоки	246
Рельсовый путь	247
Здание	247
Смета на постройку и оборудование завода	248
Эксплуатационная смета завода	249
Химический анализ продуктов сухой перегонки дерева	482
Исследование уксуснокальциевой соли	249
" подсмольной воды (сырого древесн. уксуса)	251
" ацетона	255
Испытание ацетонного масла по Швейцарск. требов.	255

	<i>Спир.</i>
Окраска	255
Уд. вес	256
Температура кипения	256
Растворимость в воде	256
Отношение к раствору едкого натра	256
Отношение к бром	256
Содержание кетонов	256
Испытание при помощи фенилгидразина	257
Исследование уксусной кислоты	257
Исследование древесного спирта	258
Определение метилового алкоголя в сыром древесном спирте	250
Определение ацетона	260
Способ Kramer'a	266
" Messinger'a	261
" Deniges	263
Определение аллилового спирта в древесном спирте	264
Определение уксуснометилового эфира	265
Испытание чистого древесного спирта	265
Испытание чистого метилового алкоголя	267
Исследование материалов и продуктов формалинового произ- водства	267
Исследование метилового алкоголя	267
Исследование формальдегида	268
Способ с перекисью водорода	268
Подометрический способ Romigin	269
Способ Lemme	269
Газообъемный способ Riegler'a	269
Удельный вес продажного формалина	270
Определение содержания метилового алкоголя в формалине	270
Определение свободных кислот в продажн. формалине	271
<i>Приложение.</i>	273
Схема переработки дерева при сухой перегонке	274
Схема переработки смолы лиственных пород	275
Список патентов на производство угля, уксусной кислоты, аце- тона, древесного спирта и др.	290
Литература по древесной смоле и скипидару	301
Алфавитный указатель специальностей заводов и технических фирм по оборудованию заводов сухой перегонки дерева	302
Алфавитный указатель	310

Материалы для сухой перегонки дерева.

Главными материалами сухой перегонки дерева служит дерево, известь, кальцинированная сода и серная кислота.

Дерево.

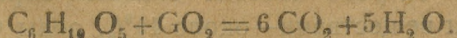
Строение дерева. Сделавши поперечный разрез любого дерева мы ясно замечаем, что оно состоит из нескольких друг от друга отличающихся, как по наружному виду, так и по составу, колец.

Внутренняя центральная часть дерева называется сердцевинной, следующая за ней—ядро, или древесина, потом—оболонь, или заболонь с камбиальным слоем и, наконец, наружная часть дерева—кора.

Соотношение между этими частями бывает различно в зависимости от многих условий, напр. от породы дерева, толщины его, условий роста и пр.

Кора составляющая от 7 до 25% ко всему объему ствола и сердцевина дерева представляет самую рыхлую ткань. Количество оболочки колеблется в зависимости от породы и возраста дерева от 25 до 40%.

Наиболее ценною частью дерева, состоящей исключительно из клетчатки, или целлюлозы ($C_6H_{10}O_5$), является древесина и оболонь, которые при горении дают наибольшее количество теплоты по следующей реакции



При нагревании на воздухе клетчатка сгорает ярким пламенем с образованием, как видно из реакции, углекислого газа и паров воды; без доступа же воздуха, т.е. при сухой перегонке, клетчатка разлагается на те же продукты, как и дерево, т.е. дает целый ряд кислот, спиртов, углеводов, смолистых веществ и уголь.

При действии кислот клетчатка переходит в целый ряд продуктов, напр. декстрин и виноградный сахар. а под влиянием едких щелочей при сплавлении дает щавелевую и угольную кислоты.

Клетчатка растворима в реактиве Швейцера (аммиачный раствор гидрата окиси меди), а под влиянием крепкой азотной кислоты дает нитросоединения, служащая для приготовления пороха, коллодия и целлюлоида.

Цвет и удельный вес дерева зависят от породы и условия роста его. По цвету опытный глаз может судить о качестве дерева; так

напр. береза, ольха, ель при нормальных условиях имеют желтовато-бурый цвет древесины, сосна—желтоватый цвет, при чем равномерная окраска древесины характеризует доброкачественность и здоровое состояние дерева.

Синевато-серый цвет древесины сосны является признаком загнивания последней.

Что касается уд. веса ходовых пород деревьев в сухом состоянии, то он колеблется в пределах 0,45 до 0,76.

Вес 1 куб. с. сосновых и еловых свежих дров.	275 пуд.
„ 1 „ „ „ „ годовалых дров.	225 „
„ 1 „ „ березовых и ольховых свежих дров.	375 „
„ 1 „ „ „ „ годовалых дров.	300 „

На Златоустовском заводе при неособенно тщательной укладке принимают вес 1 куб. с. березовых дров 220 пуд.; сосновых—180 пуд и еловых—160 пуд.

По данным Gager вес 1 куб. м. дров (1 м. длины, 1 м. ширины 1 м. высоты) в килогр.

	свеже- срублен.	воздушно- сухой.
красный бук	980	710
дуб.	1040	760
белый бук	1050	740
береза.	960	650
лиственница.	810	590
австрийская, или черная сосна.	970	510
пихта.	970	410
ель.	760	450
липа.	740	450

Состав дерева. Дерево состоит главным образом из клетчатки с инкрустирующими веществами—около 45%, золы 0,5—2,5% и влаги 45—50%.

Химический состав различных пород деревьев мало отличается друг от друга, что видно из нижеследующей таблицы.

	С.	Н.	О + N.
Береза.	49.36%	6.28%	44.36%
Липа.	49.41	6.86	43.73
Ель	49.59	6.38	44.03
Ива	50.30	6.27	43.43
Дуб.	50.00	6.06	43.94
Осина.	50.31	6.32	43.37

Содержание влаги в дереве зависит от породы, возраста, времени рубки и пр. Ветви, особенно мелкие содержат обычно в $1\frac{1}{2}$ —2 раза более влаги, чем ствол. Свеже-срубленное дерево содержит в среднем около 45—55% воды по весу; молодое дерево содержит всегда влаги более, чем старое; дерево, срубленное к осени, или в начале зимы содержит наименьшее количество воды, наоборот же, —срубленное в июле—содержит максимальное количество. Поэтому рубку леса лучше производить осенью, или ранней зимой.

При хранении свежесрубленного дерева на воздухе происходит высушивание его; для получения так называемого воздушно-сухого дерева необходимо пролежать ему в поленицах на воздухе от 1 до 2 лет, что конечно зависит от породы дерева, размера, формы высушиваемого материала и местных климатических условий.

Высушивание дерева на воздухе при нормальных условиях, для лиственных пород идет до содержания влаги 18—20% и для хвойных 15—18%.

Понижение же содержания влаги ниже приведенных цифр можно производить только при помощи искусственного высушивания.

Что касается состава минеральных примесей, то зола дерева представляет смесь нескольких солей: углекальциевая, фосфорнокальциевая и магниевая соли, хлористый калий, сернокислый калий, поташ и пр.

Влияние на дерево воды и воздуха. Дерево под влиянием воздуха и влаги в присутствии микроорганизмов подвергается значительным изменениям, которые в окончательном виде представляют полное разрушение дерева.

Под влиянием же одного из названных агентов дерево может сохраняться весьма продолжительное время.

Дерево, которое в течение некоторого времени было подвержено выщелачиванию водой, напр. при сплавлении его по реке, сильнее сопротивляется разрушительному действию в присутствии влаги и воздуха.

Последнее обстоятельство обуславливается извлечением из дерева легко разлагающегося древесного азот содержащего сока.

Однако, подобное выщелачивание водою при сплавлении леса отчасти обесценивает его, как топливо и как материал, употребляемый для химической переработки.

По произведенным опытам оказывается, что при действии воды в течение недели, дерево теряет около 9% первоначальной теплотворной способности. В практике обыкновенно принимают, что 112,3 об'емов плавленного леса равноценны 100 об'емам леса, доставленного сухим путем. Об'ем леса при сплавлении увеличивается в среднем около 6 и более процентов.

Влияние на дерево высокой температуры. Если подвергать дерево постепенному нагреванию в закрытом сосуде без доступа воздуха, то получим целый ряд газообразных, жидких и твердых продуктов разложения дерева.

Подобный процесс в технике носит название сухой перегонки дерева и в настоящее время довольно подробно исследован, как относительно влияния различной температуры, так и скорости процесса.

Из опытов найдено, что при нагревании дерева при 150° Ц. происходит только высушивание без разложения его. При температуре выше 150° Ц. начинается уже заметное разложение дерева с выделением вначале воды, спирта, уксусной кислоты, ацетона, метиламина и др.

Выделение газообразных и смолистых продуктов при этом происходит в весьма незначительном количестве.

При повышении температуры от 260° Ц. обугливаемое дерево выделяет, кроме водянистой части, газообразные продукты: углеводороды, углекислоту, окись углерода, метан, этилен, ацетилен и др.

Наконец, в пределах температуры 330—432° Ц. разложение дерева идет с выделением по преимуществу смолистых веществ.

Из этих же опытов мы видим, что при температуре до 260° Ц. получается только слегка поджаренное дерево; от 260° до 330° Ц. — бурый, или красный уголь и, наконец, при 340° Ц. и выше — черный уголь.

При температуре выше 432° Ц. выделяется уже незначительное количество дистиллата, так напр. при нагревании до 1023° Ц. количество выделяющихся продуктов увеличивается всего лишь на 0,1%.

Поэтому температуру около 430° Ц. при сухой перегонке дерева принимают предельной и оканчивают процесс. При быстром ведении процесса и нагреве дерева сразу до высокой температуры получается значительное количество газообразных продуктов и меньшее количество жидких веществ.

Весьма подробное исследование процесса сухой перегонки дерева было произведено в печах (печь Шварца); результаты этого исследования приведены в нижеследующей таблице.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
Периоды обугливания.	Начало про- цесса. Выделение воды.	Выделение кислород содержащих газов.	Начало выделения углеводо- родов.	Выделение углеводо- родов.	Период диссоциа- ции.	Выделение водорода.	
Температура в печи ° Ц.	150—200	200—280	280—380	380—500	500—700	700—900	
Содержание С% в угле.	60	68	78	84	89	91	
Количество не конден- сирующих газов в об'емн. %.	{ CO ₂ CO H углеводороды.	68	66,5	35,5	31,5	12,2	0,4
		30,5	30	20,5	12,3	24,5	9,6
		0,0	0,2	5,5	7,5	42,7	80,7
		2	3,3	36,6	48,7	20,4	8,7
Теплотвор. способность 1 куб. м. газа в калор.	1100	1210	3920	4780	3630	3160	
Конденсирующее вещество.	пары воды.	пары во- ды и ук- сусная кисл.	уксусная кислота, древесн. спирт, легкая смола.	Значи- тельное количе- ство тяж. смолы.	Знач. ко- личество смолы с парафи- ном.	Незначи- тельное количе- ство де- стиллята.	
Количество газов.	очень мало.	немного.	Значительно.		немного.	очень мало.	

Из этой таблицы мы видим, что при сухой перегонке дерева, температуру в печи нет особенной необходимости повышать далее 380° Ц. и при этой температуре можно закончить процесс.

При исследовании процесса сухой перегонки дерева в заводских аппаратах возможно расчленить его на 4 периода:

1) Удаление содержащейся в дереве влаги при нагревании до 170° Ц. почти без образования газов.

2) Выделение кислород содержащих газов (углекислого газа и окиси углерода) при нагревании $270—280^{\circ}$ и уксусной кислоты, количество которой, по сравнению с выделяющимся древесным спиртом и смолой, весьма значительно.

3) При температуре $380—400^{\circ}$ происходит обогащение угля углеродом и обильное выделение углеводов, уксусной кислоты и смолы.

4) Охлаждение угля внутри перегонного аппарата и поглощение углем углеводов.

По исследованию Юона, Клазона, Гейденстама и Норлина при нагревании дерева до 200° Ц. выделяется главным образом вода и небольшое количество продуктов разложения. Вся уксусная кислота и древесный спирт образуется при температуре $200—380^{\circ}$; выше 380° выделяется густая смола и газообразные углеводороды. До 280° Ц. процесс разложения дерева требует подогревания извне. Начиная же с 280° Ц. процесс идет сам собой, так как происходящие реакции идут с выделением тепла.

Что касается отношения дерева при нагревании последнего на воздухе, то дерево, как было описано раньше, в продуктах горения дает главным образом угольный ангидрид и пары воды и воспламеняется около 360° Ц. Твердые породы, как дуб, бук, ясень горят медленно и дают небольшое пламя. Мягкие же и рыхлые породы — осина, береза сгорают быстрее и оставляют много угля; самым быстрым сгоранием обладают хвойные породы, которые дают и более длинное пламя. Что касается теплоценности дерева, то дрова осиновые и березовые с влажностью, около 25% , антрацит и нефтяные остатки будут относиться между собою по теплоценности, как $0,75 : 1,0 : 4,5 : 6,5$.

Или при рациональном сжигании 1 цистерна в 1000 пуд. нефтяных остатков равноценна в тепловом отношении 4,2 вагонам березовых, 5,5 вагонам осиновых дров, а 1 вагон антрацита, или хорошего угля (1200 пуд.), равноценен $3,5—4,5$ вагонам смешанных дров средней влажности.

Дровяной лес. Лес, который по своим свойствам нельзя употребить, как строевой, или поделочный рубят на дрова, которые собственно и представляют для России наиболее ходовое топливо, за исключением Юга, где главным образом применяют каменный уголь и нефтяные остатки.

При заготовке дровяного леса обращают внимание на сортировку, способ складки, меру и хранение его; дрова обыкновенно сортируются по размерам, форме и по породе леса.

Деревья, предназначенные для дров, по срубке и очистке от сучьев, распиливают, или перерубают на поленья и складывают в правильные кучи определенного объема; объем этот зависит от местных обычаев и условий.

Заготовка дров, как указано выше, производится пилой стволов, при чем стоимость подобной заготовки будет зависеть от способов распиловки. Обыкновенно пара пильщиков пилит и колет 3 рощинских сажени ($\frac{3}{4}$ ар. \times 2 ар. \times 2 ар.) в течение дня. При помощи складной переносной пилы может работать один пильщик и приготовить также 3 рощинских сажени в день. Паровая же пила в течение 1 часа может спилить 8 стволов дерева твердой породы, диаметра 30", включая сюда время на переноску и установку пилы. По своей работе эта пила заменяет 30 пильщиков и для обслуживания ее вполне достаточно всего четыре человека.

При заготовке лиственного леса для казанов, или реторт необходимо обратить внимание на размеры поленьев и делать их такой длины, чтобы они уместались в аппарате по длине, или ширине целое число раз; также необходимо при этом заботиться о более правильной форме дров для того, чтобы по возможности избежать неплотной загрузки казана, или реторты.

Кроме того, такой лес полезно, весной при срубке его, освобождать от коры и тем самым способствовать получению более чистых продуктов сухой перегонки—уксусной кислоты и древесного спирта.

Поступающие дрова делят по породам, напр. березовые, сосновые, осиновые, смешанные и пр., а по способу доставки на сплавные и гужевые, т.-е. доставленные сухим путем последние считаются лучшими.

Дрова оцениваются по объему и за единицу у нас в России принимают обыкновенно куб. сажень.

По инструкции Лесного Управления **нормальной таксационной саженью** считают такую сажень, в которой плотной дровяной массы 220 куб. фута, т.-е. принимают отношение $\frac{220}{343}$, где 343 куб. ф. = $7 \times 7 \times 7$ —объем поленицы дров.

При правильном дровяном хозяйстве с десятины можно получить 6—8 таксационных саженей; принимая оборот рубки 55 лет и полагая на естественное обновление 10 лет, можно вырубить $\frac{1}{65}$ лесной площади в 1 год.

Что касается содержащейся плотной массы в 1 куб. с. дров, то это зависит от многих причин.

1, от длины поленьев, так напр.					
словые 3—полен. дрова	содерж.	древ.	плотн.	массы	253,01 к. ф.—73,8%
" 6 четвертя.	"	"	"	"	262,78 " " —76,6%
" аршинные	"	"	"	"	269,76 " " —78,7%
" 12 вершк.	"	"	"	"	271,12 " " —79,0%
" 8	"	"	"	"	273,66 " " —79,8%

След., чем короче поленья, тем плотной массы в куб. саж. более, т.-е. другими словами,—выгоднее покупать дрова короткие.

2, от толщины поленьев и формы их. При толстых поленьях количество плотной массы в куб. с. более, чем при меньшем диаметре их, так

6 четвертные плахи (один раскол) . . .	70%	плотн. массы.
кругляк	65%	„ „
кругляк с добавлением крупных ветвей .	50%	„ „
дрова из пней.	50%	„ „
хворост.	20%	„ „

При прямом расколотом лесе содержание плотной массы в куб. саж. уменьшается на 1% с каждым футом удлинения поленьев; при кругляке—на 1½% и при кривом кругляке—на 2%.

3, от древесной породы. Содержание плотной древесной массы в зависимости от породы выражается цифрами следующей таблицы.

ель . . . 71,1%	осина . . . 69,1%	сосна . . . 67,2%
бук . . . 70,7%	береза . . . 67,5%	листвен. . 67,0%
дуб . . . 69,5%	ясень . . . 67,5%	граб . . . 62,8%

4, от способа укрепления полениц. При кладке дров для того, чтобы они не рассыпались, по краям вбивают колья, или же делают из этих же дров клетки. Чем менее клеток на известной длине поленицы, тем более плотной массы будет содержаться в кубической единице объема и наоборот. Максимум плотной массы будет содержаться в поленице, ограниченной, вместо клеток, кольями.

5, от чистоты обрубки сучьев. Чем тщательнее произведена обрубка сучьев, тем в 1 куб. саж. дров будет более плотной массы.

6, от способа кладки. Способ кладки дров имеет громадное значение на количество плотной массы в куб. саж.; опытные кладчики могут изменять количество плотной массы в пределах от 10 до 30 и более % в ту и другую сторону.

Кроме перечисленных влияний на содержании плотной массы в куб. саж., необходимо еще обращать внимание на могущую произойти усушку сырых дров, которая происходит по высоте на каждую сажень от 3 до 7". В виду того, что дрова покупаются по объему, выгоднее, конечно, иметь более плотные породы, которые в одной единице объема содержат более плотной массы. В последовательном порядке с уменьшением плотности породы деревьев можно расположить так: дуб, береза, сосна, ива, осина, ель и липа.

Теплотворная способность, т.-е. количество калорий, которые выделяются при сгорании 1 килогр. дров, зависит от породы дерева и от содержащейся в нем влаги; так напр. сырые березовые дрова с 40% влаги обладают теплотворной способностью 2400, с 20%—3700; с 0%—4700.

Поэтому высушивание дров имеет громадное значение для производства в смысле экономии топлива и получения продуктов сухой перегонки в более концентрированном виде.

Для высушивания дерева пользуются или естественно сушкой его на воздухе, или, что реже, высушивание дров производят искусственным способом в особых камерах, нагреваемых теплотой отработавших продуктов заводских печей.

По опытам Шевандье и Вейсбаха в 100 ч. дерева заключается по весу воды.

Порода.	После 6 месяцев воздушной сушки % влаги.	После одного года воздушной сушки % влаги.	После 18 месяцев воздушной сушки % влаги.	После 2 летней воздушной сушки % влаги.
Дуб	29.63	23.75	20.74	19.16
Береза	25.28	18.10	15.98	17.17
Осина	31.00	21.55	15.87	16.17
Ольха	22.37	19.17	15.27	16.72
Ель	28.56	16.65	14.78	17.22
Сосна	29.31	18.54	15.81	17.96

Из этих опытов видно, что самое сильное высыхание бывает в первые шесть месяцев после срубки дерева, при чем содержание воды в среднем с 50% понижается через 6 месяцев до 31—32%.

Минимальным содержанием влаги обладают дрова, высушенные в течении 18 месяцев, после чего дрова могут снова поглощать влагу, что видно из правого столбца выше приведенной таблицы.

Дрова с 16% влаги в сухом воздухе продолжают высыхать, и влажность понижается, обыкновенно, до 7—10%. Что касается длины пламени различных пород дров, то, принимая длину пламени сосны за 100, получим для

сосны—100	ели—71
березы— 76	ольхи—52.

Пирометрический эффект для воздушно-сухих дров при рациональном их сжигании можно принять около 772°C.; при сухих же дровах эта температура повышается до 1075°C. 1 килогр. воздушно-сухих дров, сжигая их в топке парового котла, может испарить от 3,8 до 4,1 килогр. воды.

В заключение о дровах необходимо указать еще на некоторые материалы, получаемые из леса, которые имеют громадное значение в деле сухой перегонки. Этими материалами являются осмол и береста.

При получении смолы в технике обычно употребляют отбросы хвойных деревьев, главным образом сосновые, напр. пни и корни. Хвойные деревья, употребляемые для гонки смолы, носят название

смольяка, а по измельчении в мелкие поленья назыв. *смолем*, или *осолом*. Оставшиеся сосновые пни после сводки леса по истечении 8—12 лет носят название *пневого осмол*, в отличие от *смоля-подсочки*, после получения живицы в течение 5 лет. Смоле-подсочка содержит 12—14% смолы, а пневой осмол 14—38% смолы. Наибольшим содержанием смолы в сосне обладают пни и корни, которые обычно и служат для получения осмол. При корчевке пня елового с десятины получают 5—10 куб. с.; вместе с сосной и березой до 15 куб. с. В обыкновенной сосне без подсочки смолы содержится 2—8%.

Для того, чтобы облегчить выкорчевывание пней, а также увеличить смолистость последних, их обыкновенно пускают в дело не тотчас после срубki дерева, а оставляют на корню в течение нескольких лет.

Особенно ценится, так называемый *редичный осмол*, представляющий глубоко идущие корни деревьев, растущих на боровой почве. Кроме пневого осмол, весьма часто употребляют древесину деревьев, с которых добывают живицу подсочкой; наконец, для добывания смолы часто применяют вершины и сучья деревьев, при чем вершины и сучья сухостойных деревьев называются *волочковым смольяком*.

Перед выгонкой смолы, для улучшения качества последней, желательно осмол высушивать, хотя по некоторым исследованиям выходы смолы при этом уменьшаются.

Кроме указанных материалов, в сухой перегонке употребляется для получения дегтя—*береста*, т. е. кора березы.

Лучшей берестой считается кора, сдираемая со спелых растущих деревьев, на высоте 1—3 сажень от земли; в развернутом состоянии она имеет ширину около 1 аршина, при чем лучшие сорта ее—гладки, без бугров и наростов и не слишком толсты. Комлевая береста по качествам хуже, так как дает меньше дегтя.

1 куб. саж. березовых дров дает до 10 пуд. сырой бересты, а с 1 десятины березового леса, при сдирке бересты на высоту 1 саж. без рубки леса, получается от 30 до 80 пуд. коры. Вес 1 куб. арш. сырой бересты 2 пуда, сухой—1½ пуда.

Заготовка дров. Дрова, как указано выше, поступают в перегонку после 12—18-месячной сушки их и редко после двугодичной. Вообще дрова после рубки оставляются для сушки в лесосеках, но здесь они высыхают довольно медленно, поэтому более рациональным является вывоз их тотчас же из леса на отведенное место около завода, где они складываются в поленицы в количестве, примерно достаточном на годовую переработку их на заводе.

На способ заготовки дров и их хранение, в виду значения этого обстоятельства на выход продуктов, сухой перегонки, необходимо обращать должное внимание.

Размеры поленьев могут быть произвольны, но лучше их изготовлять такой величины, чтобы они умещались в перегонном аппа-

рате целое число раз; их необходимо раскалывать по возможности мельче, напр. $2\frac{1}{2}$ —4 вершка и лучше на 4 части, более же крупные на шесть частей; длина поленьев обыкновенно колеблется до $1\frac{1}{2}$ арш.

Таким образом подготовленные дрова весьма часто оставляют на лето в лесосеке, и в следующую зиму подвозят к заводу и складывают в поленицы.

Последние выкладывают не прямо на земле, а на проложенные по земле 2-х вершковые жерди; что касается хранения дров в лесосеке, то поленицы выкладываются по возможности длиннее в направлении господствующих ветров, поленицы должны устанавливаться не особенно близко к лесу, сложены также на подкладках из вершин и весной должны быть тщательно оправлены.

Все эти обстоятельства имеют большое значение на величину просушки дров, а последнее отзывается в большой степени на расходе дров, при процессе сухой перегонки, а также на качестве древесины, так как сырые дрова быстрее загнивают, а гнилые дрова дают меньшие выходы продуктов сухой перегонки.

При хранении дров и сушки их складывают в отдельные поленицы с промежутками 12—16 вершков. Для устойчивости полениц в промежутки вставляются поленья, упирающиеся одно в другое; последние располагают на $1\frac{1}{2}$ и $2\frac{1}{2}$ арш. от земли и 3—4 арш. друг от друга по длине поленицы. Сверху поленицы, рационально покрывать досчатым щитом, наложенным несколько наклонно. Иногда дрова складываются под особо устроенные навесы, при этом нужно добавить, что расходы на щиты и навесы быстро окупаются лучшими выходами продуктов сухой перегонки и значительно меньшими расходами топлива.

Кроме подобной кладки дров, последние могут быть складываемы в так называемые стога, или ометы и башни.

Для более быстрого просыхания с бревна лучше сдирать кору, а также раскалывать на несколько плах. Отделение коры от дерева лучше производить весной, когда кора легко снимается. Березовая кора собирается отдельно и перерабатывается на весьма ценный продукт—берестовый деготь.

Что касается вывоза дров из леса, то обычно производят по самому пути, что имеет значение относительно уменьшения стоимости этой работы, а также в виду того, что весьма часто летом и осенью в лесосеках нет вовсе дорог.

Если сушка дров в лесосеках проходит успешно, то выгодно дрова оставлять там для сушки в течение года, так как вывозка сухих дров будет значительно облегчена, потому что вместо 330—350 пуд. сырых дров через год придется привести около 270 пуд. на каждую куб. с. их.

Слишком долгое хранение дров в лесосеках, напр., $1\frac{1}{2}$ —2 года невыгодно, так как дрова начинают загнивать и снова впитывать в себя большое количество влаги. В заключение остается упомянуть, что дрова, помимо воздушной сушки, полезно высушивать искусственно, пользуясь теплотой отходящих дымовых газов.

Известь.

Известь, или окись кальция CaO имеет большое значение в сухой перегонке дерева и применяется при нейтрализации подсмольной воды с целью получения уксуснокислого кальция, или так называемого уксусного порошка. Кроме того, в небольшом количестве идет при ректификации древесного спирта.

Употребляемая известь должна быть по возможности чище и не содержать магнезии; в последнем случае, в присутствии значительного количества магнезии, понижается выхода уксуснокальциевой соли, так как 1 ч. уксусной кислоты дает 1,31 ч. уксуснокальциевой соли и только 1,18 ч. уксусномагнезиевой.

Кроме магнезии известь должна быть свободна от глины и песка, т.-е. нерастворимой части в уксусной кислоте.

Эти примеси неудобны в том отношении, что дают много нерастворимых отбросов удерживающих значительное количество растворимой уксуснокальциевой соли; для удаления последней необходимо эти остатки промыть водой, но при этом обычно получается много промывной воды, которая для выпаривания требует значительного количества топлива.

Присутствие большого количества в извести магнезии, или глины можно определить уже по виду, или же по действию на известь воды. В присутствии этих примесей получается тощее известковое тесто.

Известь представляет беловатое, или беловато-серое вещество в виде плотных, или рыхлых кусков, которые на воздухе жадно поглощают угольный ангидрид и влагу, превращаясь в углекислый кальций и гидрат окиси кальция.

Известь растворима в 800 ч. холодной, или 1300 ч. горячей воды, при этом с водой жадно соединяется с большим выделением теплоты;

Прозрачный раствор извести в воде, назыв. известковой водой. с примесью же нерастворившейся извести—известковым молоком.

Следующая таблица дает содержание извести в растворе (известковое молоко) при различной крепости последнего.

Градусы Бомэ.	Вес 1 литра известкового молока в гр.	CaO в 1 литре гр.	CaO весовых %.	Градусы Бомэ.	Вес 1 литра известк. мо- лока в гр.	CaO в 1 литре гр.	CaO весовых %.	Градусы Бомэ.	Вес 1 литра известк. мо- лока в гр.	CaO в 1 литре гр.	CaO весовых %.
1	1007	7.5	0.745	11	1083	104	9.60	21	1171	218	18.61
2	1014	16.5	1.64	12	1091	115	10.54	22	1180	229	19.40
3	1022	26	2.54	13	1100	126	11.45	23	1190	242	20.34
4	1029	36	3.54	14	1108	137	12.35	24	1200	255	21.25
5	1037	46	4.43	15	1116	148	13.26	25	1210	268	22.15
6	1045	56	5.36	16	1125	159	14.13	26	1220	281	23.03
7	1052	65	6.18	17	1134	170	15.00	27	1231	295	23.96
8	1060	75	7.08	18	1142	181	15.85	28	1241	309	24.90
9	1067	84	7.87	19	1152	193	16.75	29	1252	324	25.87
10	1075	94	8.74	20	1162	206	17.72	30	1263	339	26.84

Что касается состава извести хорошего качества, то в гашеном виде, она содержит:

CaO —67,45%, CaCO_3 —3,29%, H_2O —27,76% и примесей—1,5%.

Испытание извести. При исследовании извести необходимо заботиться о взятии средней пробы для анализа, в которой уже и производят следующие определения.

1) **Угольный ангидрид и влага.** 2—3 гр. испытуемой извести нагревают в платиновом тигле сперва на обыкновенной горелке, а потом на паяльном столе до постоянного веса. Потеря в весе дает содержание угольного ангидрида и влаги.

2) **Кремневая кислота, песок и аллюминиевый силикат.** 5 гр. извести в стаканчике смешивают с водой и постепенно прибавляют около 50 куб. с. 25% азотной кислоты. Полученную кислую жидкость выпаривают в фарфоровой, или платиновой чашке и полученный остаток нагревают в течение 2 часов до 120—130° Ц.

После чего сухой остаток обрабатывают водой, подкисленной азотной кислотой и нерастворимый осадок отфильтровывают. Осадок на фильтре промывают сперва подкисленной водой, а потом чистой. Сжигают в тигле, взвешивают и таким образом определяют кремневую кислоту, песок и кремнекислый аллюминий.

3) **Окись аллюминия и железа.** Фильтрат и промывные воды от предыдущей операции в фарфоровой чашке обрабатывают 5 гр. хлористаго аммония и прибавляют в небольшом избытке аммиака. После чего содержимое чашки нагревают до удаления избытка аммиака. Получившийся осадок гидрата окисей аллюминия и железа отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают в тигле и взвешивают в виде безводных окисей.

4) **Окись кальция.** Фильтрат и промывные воды, после отделения железа и аллюминия, разбавляют до 500 куб. с. водой, хорошо взбалтывают и для определения кальция берут 50 куб. с. раствора. К этому раствору при нагревании до кипу прибавляют аммиака и избыток раствора щавелево-аммиачной соли.

После 12 часового отстаивания осадка щавелевокальциевой соли, его отфильтровывают, промывают, сушат, прокаливают в тигле и взвешивают в виде окиси кальция.

5) **Окись магния.** Фильтрат и промывные воды, после отделения кальция, выпаривают, подкислив соляной кислотой, в чашке до объема 100 куб. с., прибавляют аммиака в избытке и осаждают магний раствором фосфорнонатровой соли. Полученный осадок отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают в тигле и взвешивают в виде пиррофосфорномагниевої соли.

С о д а.

В производстве сухой перегонки дерева употребляется так называемая кальцинированная сода Na_2CO_3 , которая представляет белый порошок, довольно хорошо растворимый в воде.

В 100 ч. холодной воды растворяется 6,97 ч., а в том же количестве горячей—45 ч. соды.

Оценка соды производится по содержанию в ней Na_2CO_3 и выражается в градусах, так при содержании 90% Na_2CO_3 сода называется 90 градусной и т. д.

Для определения титра соды поступают следующим образом. Отвешивают 2,65 гр. прокаленной испытуемой соды, растворяют в около 120 куб. с. воды, прибавляют 3—4 капли раствора метилоранжа и титруют на холоду нормальным раствором соляной кислоты до появления красного окрашивания.

Каждый куб. с. израсходованной при этой операции соляной кислоты соответствует 2% Na_2CO_3 . Это определение относится к совершенно безводной соде, поэтому при оценке продажного продукта необходимо определить также потерю при прокаливании.

Испытание соды. 1) Водный раствор соды (1:50) при смешании с сероводородной водой не должен изменяться. Появление темной окраски может указывать на присутствие соединений меди, свинца, железа, белой мути—на присутствие соединений цинка.

2) После насыщения испытуемой соды азотной кислотой и прибавления раствора хлористого бария, образование белого осадка указывает на присутствие в ней сернокислых соединений, а при образовании такого же осадка от раствора ляписа—на примесь хлористых соединений.

3) 1 гр. соды смешивают с едким натром и нагревают; выделение аммиака указывает на примесь аммониевых соединений.

Серная кислота.

Серная кислота в производстве сухой перегонки дерева имеет большое значение, главным образом для выделения уксусной кислоты из уксусно-кальциевой соли.

В продаже имеются дымящаяся серная кислота, английская серная кислота, чистая серная кислота и разбавленная серная кислота.

Дымящаяся серная кислота. (*Acidum Sulfuricum fumans*) представляет раствор 12—16% серного ангидрида в 84—88% серной кислоте, имеет уд. в. 1,85—1,88.

Английская серная кислота (*Acidum Sulfuricum crudum*) представляет маслообразную тяжелую жидкость, уд. веса 1,83—1,84, что будет соответствовать содержанию в ней 91—100% H_2SO_4 .

Чистая серная кислота, освобожденная от мышьяка перегонкой, представляет бесцветную маслянистую жидкость, уд. в. 1,836 до 1,843 с содержанием от 94 до 100% H_2SO_4 .

Разбавленная серная кислота, или камерная представляет прозрачную жидкость, уд. в. 1,53—1,56 с содержанием около 62,5% H_2SO_4 .

При сухой перегонке дерева обычно употребляется или английская серная кислота, т.е. купоросное масло неочищенное или же камерная кислота.

Эта кислота содержит большее или меньшее количество разнообразных примесей, состоящих из соединений мышьяка, сернистой кислоты, сурьмы, селена, талия, ртути, железа, алюминия, кальция, щелочных металлов, аммония, азотной и азотистой кислот, соляной кислоты и свинца.

Иногда для увеличения уд. веса кислоты фальсифицируют ее прибавлением сернонатровой или магниевой соли.

Испытание серной кислоты.

1) При выпаривании неочищенной серной кислоты и прокаливании полученного остатка, вес последнего не должен быть более 0,3%.

2) Испытание серной кислоты на присутствие мышьяка производится следующим образом. Смешивают 1 куб. с. испытуемой серной кислоты с 2 куб. с. воды и к охлажденной смеси прибавляют 3 куб. с. раствора хлористого олова. В течение 20 минут не должно появляться коричневого осадка; в противном случае, в серной кислоте имеются соединения мышьяка.

3) Определение уд. веса кислоты производится обыкновенным ареометром или ареометром Бомэ.

Г л е т.

Глет, или окись свинца PbO , представляет желтый, или красновато-желтый кристаллический порошок, уд. в. 9,25—9,50.

В воде почти не растворим, так по Iorke 1 ч. глета растворяется в 12,000 ч. воды; во влажном состоянии из воздуха поглощает угольный ангидрид, с кислотами дает соли и обмыливает в присутствии воды масла и жира. Легко растворим в уксусной кислоте.

При испытании глета необходимо обращать внимание на содержание основной углесвинцовой соли, соединения меди, железа, на присутствии металлического свинца и перекиси свинца.

Испытание глета.

1) 5 гр. испытуемого глета нагревают в форфоровом тигле до плавления и прокаливают, потеря в весе не должна быть более 0,1 гр.

2) В пробирку помещают 1 гр. глета и прибавляют осторожно 5 куб. с. азотной кислоты, уд. в. 1,153 и 3 куб. с. воды. После нагревания почти до кипения должен получиться бесцветный с незна-

чительной мутью раствор и не должно быть в нем тяжелых нерастворимых частиц, осаждающихся после взбалтывания быстро на дно пробирки.

Полученный раствор смешивают с 5 куб. с. разбавленной серной кислоты и по прошествии $\frac{1}{2}$ — 1 часа отфильтровывают осадок образовавшегося сернокислого свинца.

К полученному фильтрату прибавляют немного более такого же объема аммиака; полученная смесь в присутствии небольшого количества соединений меди окрашивается в слабо-голубой цвет, а в присутствии солей железа образуется осадок красно-желтого цвета.

3) 5 гр. испытуемого глета помещают в колбу, емкостью около 100/куб. с., с 5 куб. с. воды и туда же вливают 20 гр. уксусной 30% кислоты. Глет и сопровождающая его основная углесвинцовая соль растворяется с выделением угольной кислоты. Содержимое колбы взбалтывают и нагревают до кипения для полного выделения угольного ангидрида. После этого содержимое колбы фильтруют через предварительно высушенный и взвешенный фильтр; осадок на фильтре тщательно промывают водой, высушивают до постоянного веса вместе с фильтром и взвешивают. Количество нерастворившихся примесей в глете не должно быть более 0,075 гр., т.-е. 1,5% от глета; они обычно состоят из металлического свинца, окиси железа, сернокислого свинца, перекиси свинца, песка и пр.

П о т а ш.

Поташ, или углекислый калий K_2CO_3 (Kalium carbonicum crudum) представляет белый, сухой, на воздухе расплывающийся порошок, который растворим в воде с небольшой мутью.

Австрийский поташ в торговлю поступает в виде 80 градусного продукта (на 1 гр. поташа для нейтрализации расходуется 11,6 куб. с. нормальной соляной кислоты); германский поташ 90 градусный (на 1 гр. поташа расходуется 13 куб. с. нормальной соляной кислоты).

Испытание поташа. Приготавливают раствор 5 гр. испытуемого поташа в 100 куб. с. воды.

1) 20 куб. с. полученного раствора подкисляют соляной кислотой и пропускают сероводород. Образование окрашивания или осадков указывает на присутствие свинца и меди.

2) 20 куб. с. раствора подкисляют азотной кислотой и делят на три части: а) к одной части прибавляют раствора ляписа. Образование мути указывает на присутствие хлористых соединений, б) Раствор хлористого бария образует осадок; присутствие сернокислых соединений; с) к третьей части прибавляют избыток аммиака и раствора щавелевоаммиачной соли; при стоянии в течение 12 часов не должно получаться мути; в противном случае указывает на присутствие солей кальция.

3) Подкисленный соляной кислотой водный раствор испытуемого поташа, при смешении с раствором желтой соли, в случае примеси солей меди и железа, дает красное или голубое окрашивание.

4) Для определения примеси азотной и азотистой кислот, берут 0,5 гр. испытуемого поташа и растворяют в 2 куб. с. разбавленной серной кислоты, после чего полученный раствор смешивают с 2 куб. с. концентрированной серной кислотой. После охлаждения туда же прибавляют осторожно раствора железного купороса; в присутствии указанных кислот в месте соприкосновения раствора поташа и раствора железного купороса образуется красно-бурое кольцо.

5) Вливают 0,5 куб. с. 5% раствора поташа в 5 куб. с. раствора ляписа, при этом должен получиться желтовато-белый осадок углекислого серебра. В присутствии бикарбоната калия образуется осадок чисто-белого цвета. Желтовато-белый осадок при нагревании не должен темнеть; в случае получения при этом серого, бурого, или черного осадка указывает на присутствие в поташе сернисто-кислых, серноватисто-кислых, или сернистых соединений.

6) Примесь соды возможно определить по окрашиванию пламени горелки в желтый цвет, или же для подобного определения поступают следующим образом. В платиновый тигель всыпают небольшое количество анализируемой соли и нагревают слабо на горелке в течение 15 минут для обезвоживания последней.

На 1 гр. безводного поташа для нейтрализации идет 14,49 куб. с. нормального раствора соляной кислоты, а на то же количество безводной соды расходуется 18,90 куб. с. кислоты.

В и т е р и т.

Витерит, или углекислый барий BaCO_3 , представляет белые до серого цвета большого удельного веса 4,2 — 4,3 куски, почти нерастворим в воде, но растворяется в слабых кислотах, в том числе уксусной. При оценке витерита, последний растворяют в азотной кислоте.

1) Испытуемый раствор с раствором ляписа не должен давать мути.

2) По осаждении бария серной кислотой, в фильтрате, после нейтрализации аммиаком и прибавлении шавеловоаммиачной соли, не должно получаться мути. В противном случае присутствуют соединения кальция.

3) При выпаривании фильтрата, после отделения сернокислого бария и прокаливании, полученный остаток указывает на присутствие магнезии и соединений щелочных металлов.

Серноокислый алюминий.

Продажный серноокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ представляет белую, или желтовато-белую кристаллическую массу, растворим в 1,5—2 ч. воды и дает раствор с кислой реакцией.

Испытание серноокислого алюминия. Этот продукт содержит в среднем 50% безводного серноокислого алюминия, или 14—15% окиси алюминия, 33—36% серной кислоты, 1—4% серноокислого калия или натрия.

1) Растворяют 10 гр. испытуемой соли в 40 куб. с. воды, прибавляют 0,05 гр. ультрамарина и взбалтывают. Если по прошествии $\frac{1}{2}$ часа не наступает обесцвечивание ультрамарина, то это указывает на присутствие свободной кислоты.

2) В отсутствии свободной кислоты 5% раствор испытуемой соли с каплей раствора кампеша, или гематоксилина должен давать фиолетовое, но не бурожелтое окрашивание.

3) Примесь соединений железа обнаруживается прибавлением к раствору испытуемой соли раствора танина, от которого, в присутствии железа, образуется чернофиолетовое окрашивание. Точно также присутствие соединений железа можно обнаружить прибавлением к подкисленному соляной кислотой раствору серноокислого алюминия раствора желтой и красной соли. В присутствии этих реактивов соединения железа дают голубое окрашивание.

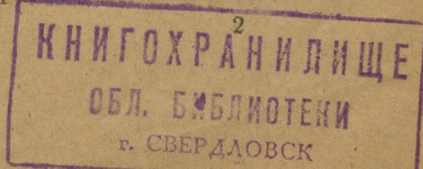
Железный купорос.

Железный купорос, или сернокислая закись железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, представляет зеленые кристаллы, растворимые при обыкновенной температуре в 1,8 ч., а при 100° Ц. в 0,5 ч. воды. На воздухе кристаллы железного купороса окисляются и при температуре 30—40° Ц. это окисление идет быстро с образованием почти белой массы. Во влажном воздухе они превращаются в бурожелтое вещество с образованием сернокислой окиси железа.

Испытание железного купороса. 1) Приготовленный раствор железного купороса на дистиллированной кипяченой воде должен реагировать слабо-кисло. Сильно-кислая реакция указывает на присутствие свободной серной кислоты. После подкисления такого раствора соляной кислоты и пропуска через него сероводорода, он не должен изменяться. Темное окрашивание или осадок указывает на присутствие в железном купоросе соединений меди или свинца.

2) 2 гр. испытуемого купороса в водном растворе окисляют азотной кислотой, или бромной водой, после чего прибавляют избыток аммиака. Полученный бесцветный фильтрат, после отделения гидрата окиси железа, при пропускании сероводорода, не должен изме-

Сухая перегонка дерева.



няться; точно также при выпаривании этого фильтрата не должно получаться большого остатка. Окрашивание фильтрата от аммиака в голубой цвет указывает на присутствие соединений меди. Образование белого осадка от сероводорода — присутствие примеси солей цинка.

Получение значительного остатка после выпаривания фильтрата, по отделении гидрата железа, указывает на присутствие в железном купоросе магнезии и солей щелочных металлов.

Обугливание дерева.

Общее понятие о печах.

Процесс обугливания дерева производится в особых аппаратах и приборах, носящих общее название печей, которые представляют рабочий сосуд, предназначенный для хранения высоких температур и удобного вмещения обрабатываемых при этих температурах материалов.

Эти приборы в технике, в зависимости от цели, для которой они предназначены и рода сжигаемого в них топлива, имеют весьма разнообразное устройство.

Несмотря на то, что эти приборы, как сказано выше, имеют самое разнообразное устройство, в каждой печи можно найти одинаковые части, служащие для одних и тех же целей, так напр., *топка* или *очаг* — служит для сжигания топлива, *печное вместилище* реакционное, или нагревательное пространство — служит для передачи теплоты, выделяющейся при горении топлива, нагреваемым предметам, помещаемым в этом пространстве и, наконец, *дымовая труба*, которая уводит продукты горения в наружную атмосферу и обуславливает так называемую тягу печи, т.е. достаточный приток свежего воздуха к сжигаемому топливу. Иногда эта работа выполняется при помощи вентиляторов, или же воздуходувных машин.

При взгляде на некоторые конструкции печей возможно заметить, что иногда некоторые части печей совмещают в себе функции напр., топки и реакционного пространства, дымовой трубы с реакционным и топочным пространством и т. д.

Температура, которая развивается в каждой печи, зависит главным образом от соотношения интенсивности огнеснабжения печного вместилища, — от отношения объема пламенных (горячих) газов, протекающих через печь в единицу времени к объему печного пространства, или, другими словами, от соотношения величины печного вместилища и поверхности той части печи, где сжигается топливо, т.е. от так называемой колосниковой решетки. Чем меньше величина печного вместилища по отношению к площади колосниковой решетки, тем выше развивается температура в печи и наоборот.

Нагревательное пространство должно быть отделено от наружного воздуха и иметь топку, соединенную в одно целое, или же соединяться с нею особым каналом, длина которого может быть весьма различна. В последнем случае обыкновенно топливо превращают сперва в горючий газ в особых печах, называемых генераторами, а уже последний подводят каналом в реакционное пространство, где его и сжигают.

Смотря по назначению печи и форме загружаемых в нее предметов, печи можно разделить на две группы, а именно *лежащие* и *стоячие* печи; в первых реакционный путь удлиняется в горизонтальном или же наклонном направлении; во вторых — реакционное пространство вытянуто в вертикальном направлении, т.-е. размер печного пространства по вертикальной оси более, чем по горизонтальной.

Во всех печах при удлинении реакционного пути мы можем получить наибольшую утилизацию теплоты, развиваемой при горении топлива, при чем удлинение это можно довести до того, что работу печи можно сделать непрерывной, т.-е. загрузка нагреваемых предметов с более холодного конца и выгрузка с горячего будут непрерывны. Таким образом ток продуктов горения топлива в этом случае будет иметь направление прямо противоположное перемещению нагреваемых предметов в печном пространстве.

При оценке работы печей, для получения в течении определенного промежутка времени заранее определенной конечной температуры, как было указано выше, необходимо считаться с отношением объема печного пространства к объему горячих газов, протекающих через печь в единицу времени. Это отношение можно назвать *рабочим коэффициентом печи*. Для упрощения выражения рабочего коэффициента, вместо количества газов, возможно расчет вести по весу каменного угля, необходимого для получения этих газов, т.-е. другими словами перейти к площади колосниковой решетки, на которой сгорает топливо, т.-е. уголь. Принимаем, что при естественной тяге на каждые 100 килогр. кускового угля или 200 пуд. дров, сгорающих в 1 час, потребна площадь решетки в 1 кв. метр.

Таким образом, коэффициент рабочей способности печи (x) есть отношение объема печного пространства к площади решетки $x = \frac{h.S.}{w}$ в метрах, где S — поперечное сечение печи, h — полная высота, или длина печного пространства и w — площадь решетки.

Полученное ур-ние может служить основой для расчета печей. Определяя из практики коэффициент печи, при рациональной работе последней, и зная необходимый для данной цели объем печного пространства, легко вычислить необходимую поверхность колосниковой решетки.

Точно также зная практический расход топлива для определенного процесса и объем печного пространства, возможно, наоборот, вычислить коэффициент рабочей способности печи. Для иллюстрации

пользования рабочим коэффициентом печей, приведем следующие примеры.

Горшковая печь для варки стекла имеет $x=10$, это значит, что на каждые 10 куб. м. печного пространства требуется для огнеснабжения ее 1 кв. м. колосниковой решетки. Ретортная или казанная печь для сухой перегонки дерева имеет $x=15-20$, т.-е. на каждые 15-20 куб. м. емкости реторты требуется для огнеснабжения ее 1 кв. м. колосниковой решетки. Так, напр., для реторты в 0,25 куб. с. емкости при гонке 24 часа достаточна решетка в 6 верш. ширины и 12 верш. длины, составленная из 10 колосников 12 верш. длины, $\frac{5}{8}$ ширины с прозорами в $\frac{3}{8}$."

В настоящее время, несмотря на громадное развитие техники мы до сих пор не имеем надежных и строго определенных теоретических данных для расчета заводских и других печей и если производим подобные расчеты, то ведем их исключительно на основании данных, добытых путем практического изучения существующих и удовлетворяющих определенным целям печей.

Познакомившись с общим характером печей, со способом приблизительно подсчета соотношения между реакционным пространством и топкой, мы перейдем теперь к более детальному рассмотрению отдельных составных частей каждой печи, т.-е. огневой камеры, поддувала, колосниковой решетки, пояса порога, реакционного пространства, вылета, борова и дымовой трубы.

Топка. Самой существенной частью печей является та часть, где происходит сжигание топлива за счет подводимого к топливу кислорода воздуха. Эта часть печи называется топкой, которую можно рассматривать, как реакционное пространство, где должно произойти соединение кислорода воздуха с горящим топливом.

Легко заметить, что в каждой топке горение топлива можно вести непрерывно, подбрасывая постепенно все новый и новый слой горючего материала и выбирая с другого конца топки накапливающуюся золу. Задача этой части печи состоит в возможно полном сжигании топлива без слишком большого избытка воздуха.

Сжигание с эквивалентным количеством воздуха, т.-е. совсем без избытка на таком коротком реакционном пути совершенно немислимо, поэтому, удлиняя этот путь, особенно при хорошей тяги, возможно подойти к более совершенному процессу. При хорошей тяге возможно сжечь твердое топливо примерно с $\frac{1}{4}$ избытка воздуха; сжигание же с $1\frac{1}{2}-2$ избытком воздуха вполне достижимо.

Что касается расчета топки, то и здесь мы теоретических данных почти что не имеем, поэтому приходится довольствоваться исключительно опытной стороной этого дела.

Объем обыкновенных топок рассчитывают обычно в зависимости от количества сжигаемого в 1 час топлива; так на каждые 100 килогр. топлива, сжигаемого в 1 час, можно принять для каменного угля 0,25—0,29 куб. м., бурого угля—0,43—0,50 куб. м., для торфа и дров—

0,65—0,75 куб. м., кокса и древесного угля—0,53—0,62 куб. м. емкость топки. Устройство каждой топки зависит от назначения ее и рода сжигаемого топлива; при сжигании топлива в твердом виде топка обыкновенно делится колосниковой решеткой на два отделения: верхнее—**огнечая камера** и нижнее—**поддувало**, или **зольник**.

Обычный прием сжигания твердого топлива состоит в том, что последнее в виде небольших по возможности одинаковых по размеру кусков загружают слоем на колосниковую решетку, через которую пропускают воздух. Последний поступает через поддувало, которое служит для регулирования притока воздуха, вступающего в реакцию с топливом.

Топки с колосниковой решеткой должны иметь две дверцы, открывающиеся снаружи, одна в огневую камеру, другая— в поддувало, которое кроме регулирования воздуха, служитместилищем золы, проваливающейся через колосниковую решетку. Дверцы в огневую камеру всегда обыкновенно бывают закрыты и служат только для подбрасывания на решетку и шуровки топлива. Нижние же дверцы в поддувало держатся обыкновенно открытыми и служат для регулирования притекающего снизу воздуха через колосниковую решетку.

При таких условиях воздух приходит не над поверхностью горящего топлива, как было бы при впуске его через огневое пространство, а проникает через весь слой топлива и дробится на значительное количество тонких струек, чем достигается более полное соприкосновение между частицами горящего топлива и воздуха. Кроме того, при подобной подаче воздуха, последний проходя через поддувало, более или менее подогревается теплотою стенок зольника и лучеиспусканием колосниковой решетки.

Топочные дверцы делаются или чугунные, или железные; в последнем случае для прочности нужно над топочным отверстием сделать свод в 1 кирпич (точковый) с закраиною, в которую входит плотно дверка.

Размер дверки в виду применяемого при сухой перегонки крупных кусков топлива (пней), делается 10 или 12 верш.; поддувальная же дверца 6 или 8 верш.

Колосниковая решетка каждой топки состоит из колосников, собранных в одну горизонтальную, или наклонную плоскость.

Конструкция решетки зависит от рода сжигаемого на ней топлива; она должна быть удобна для работы кочегара, легко и быстро очищаться от шлаков и, наконец, промежутки между колосниками должны быть таковы, чтобы через них проваливалась в поддувало зола, но не частицы топлива.

Материалом для изготовления колосников обыкновенно служит чугун, железо, а иногда в заводских печах устраивают колосниковую решетку из кирпича, шириною в $\frac{1}{4}$ кирпича, высотой в $\frac{1}{2}$ кирпича и с прозорами в $1\frac{1}{2}$ —2 дюйма.

Наиболее холодными колосниками являются чугунные, но они

представляют то неудобство, что в случае прогиба их нужно или снова перелить, или же выбросить вон. Приготовление же железных колосников весьма просто, ибо для этого необходимо простой кузнечный горн и незатейливые инструменты кузнеца, а если добавить, что и выпрямление изогнутых от жара колосников представляет минутное дело, то будет понятно их преимущество перед чугунными. Хотя при этом нужно иметь в виду значительное неудобство железных колосников по отношению к нагреванию; во-первых, они сильно от жара прогибаются, а главное довольно быстро перегорают.

Железные колосники бывают различной формы поперечного сечения и обычно изготавливаются из брускового или полосового железа. По длине железных колосников, в виду сильного прогиба их от жара, через каждые два фута необходимо устраивать поддержки.

Железные или чугунные колосники на своих концах обыкновенно поддерживаются железными, или чугунными балочками, вделанными в кладку печи; при этом нужно иметь в виду расширение колосников, поэтому для свободного расширения оставляют обыкновенно зазоры, величиною в $\frac{1}{24}$ — $\frac{1}{25}$ длины колосника.

Что же касается высоты колосниковой решетки над полом помещения, то для удобства работы кочегара решетка должна возвышаться на 600—800 м/м.

Длина колосниковой решетки не должна превышать 1,5 метр., ширина же от 0,4—1,5 метр. Эти пределы необходимо соблюдать для облегчения работы кочегара, которому при большой площади колосниковой решетки весьма трудно вести правильный процесс горения.

Что касается определения величины площади решетки, то последняя, как было указано выше, зависит от коэффициента печи, или же определяется по количеству тепловой энергии, которую необходимо развить для данного процесса в топке печи.

Обозначая через R — площадь колосниковой решетки в кв. м.

„ „ „ W — количество тепловой энергии, необходимой развить в 1 час на колосниковой решетке.

„ „ „ P — количество топлива в килогр., сгораемого в 1 час на 1 кв. м. решетки.

„ „ „ T — теплопроизводительную способность топлива.

$$\text{Имеем } R = \frac{W}{P \cdot T}.$$

Для решения этого уравнения величину W для данного процесса необходимо вычислить, что не всегда удается сделать точно; величина T — вполне определяется для данного сорта топлива; что же касается величины P , то последняя зависит от рода топлива, что видно из прилагаемой таблицы.

В среднем на 1 кв. м. площади обыкновенной горизонтальной решетки при естественной тяге сгорает в 1 час.:

Каменного угля —	от 80 до 100	килогр.
Бурого	100	150
Дров, или торфа —	160	200

Что касается теплопроизводительной способности T , то для воздушно сухих дров ее можно принять в 2500 калорий.

Порог. Принадлежность каждой топки будет так называемый *порог* (горка), т.е. та часть топки, где происходит ее соединение с печным пространством. Пояс порога имеет назначение теснее смешивать различные газообразные и парообразные продукты горения топлива с воздухом, а также задерживать увлекаемую золу и частицы топлива, могущие попасть в печное пространство. Перемешивание газов с воздухом в поясе порога основано на том, что, в этом месте, вследствие сужения, происходит резкое изменение скорости из малой в большую, хотя очень большую скорость, как показал опыт, в этом месте газам давать не следует. Обыкновенно площади пояса порога придают размеры $= \frac{1}{4}$ площади колосниковой решетки; некоторые же техники этот размер уменьшают до $\frac{1}{5}$ площади решетки.

При конструировании пояса порога необходимо обращать внимание на форму его; его никогда не следует делать щелеватым; отверстие с отношением сторон, как 1:2 уже менее выгодно, вследствие увеличения, нежелательного сопротивления прохождению газов через подобное отверстие.

Лучше всего площадь отверстия пояса порога делать квадратным, т.е. с отношением сторон, как 1:1.

В поясе порога, вследствие полного сгорания газообразных и парообразных продуктов, развивается самая наивысшая температура, вследствие чего на практике это место печи весьма часто приходится ремонтировать.

Печное пространство. Накаленные продукты горения из топки, пройдя пояс порога, поступают в печное пространство, где они должны быть равномерно распределены. Для решения подобной задачи необходимо знать объемы продуктов горения, входящих в печное пространство и размеры последнего и весь вопрос относительно печного пространства сводится к достижению равномерного заполнения всего пространства, нагретыми продуктами горения.

Подобное заполнение горячими газами зависит от соотношения величины входного (пояс порога) и выходного отверстия, которое носит название *вылета*.

Печное пространство в аппаратах сухой перегонки дерева обычно представляет камеру, в которую загружаются обугливаемые дрова. Эта камера устраивается или из железа, или же кирпича и совершенно изолирована от продуктов горения. Таким образом передача теплоты обугливаемым дровам производится через железную, или кирпичную

стенку. Поэтому для рациональной утилизации теплоты на процесс сухой перегонки дерева необходимо обращать должное внимание. Эта передача будет зависеть от многих причин: от рода материала и толщины его, из которого сделана камера, от температуры продуктов горения, омывающих камеру и, наконец, от скорости движения продуктов горения около стенок камеры. Наиболее выгодными скоростями для газов в практике принимают 4—6 метр. = v в секунду, при этом нужно заметить, что чем более скорость обмываемых газов, тем более коэффициент теплопередачи через стенку, с которой они соприкасаются.

Зная количество сжигаемого на колосниковой решетке топлива P килогр. в 1 час и количество образующихся из него дымовых газов в куб. метр. Q , мы можем теоретически рассчитать площадь сечения X дымоходов, по которым должны циркулировать горячие газы для обогрева камеры, наполненной деревом.

$x \cdot 3600 \cdot V = P \cdot Q (1 + \alpha t)$, откуда $x = \frac{P \cdot Q (1 + \alpha t)}{3600 \cdot V}$ кв.м.,
где α —коэффициент расширения газов = 0,003665.

t —средняя температура газов, возможно принять около 600—700°Ц.

Следующая таблица дает количество дымовых газов в куб. м. при 0°, получаемых из 1 килогр. топлива при различном избытке воздуха n , идущем для горения.

Т о п л и в о.	$n = 1$	$n = 1,5$	$n = 2$
Каменный уголь . .	7.43	11.0	14.4
Дрова	4.25	6.0	7.75
Торф	4.1	5.5	7.53

Вылет. Площадь вылета должна быть всегда меньше, чем площадь пояса порога, но не следует ее слишком суживать, так как этим мы можем сильно увеличить положительную разность давления в печном пространстве, что может вредно отозваться на процессе горения в топке.

Опыт показывает, что площадь вылета для равномерного заполнения печи нагретыми газами, а также для достижения равномерного нагрева, должна равняться $\frac{1}{3}$ пояса порога, т. е. составлять $\frac{1}{12}$ часть площади колосниковой решетки.

Вылет никогда не следует делать трубчатым и его необходимо рассматривать только, как отверстие в стенке печи; в противном случае, т. е. при трубчатой форме вылета увеличиваются вредные сопротивления движения газов, что, конечно, может вредно отозваться на

правильном заполнении газами печного пространства и также горении топлива в топке печи.

В практике обыкновенно площадь вылета делается несколько более, чем следует по расчету и уже во время работ, если необходимо для пользы дела, ее уменьшают наклаиванием кирпича, или плит.

Вылет соединяется дымовым каналом с боровом и дымовой трубой.

Боров. Отработанные продукты горения из печного пространства, пройдя через вылет, направляются или непосредственно в дымовую трубу, или же соединяются с последней, при помощи особого дымохода, назыв. боровом.

Боров большею частью, во избежание охлаждения газов, помещается под поверхностью земли, в особенности в тех случаях, когда труба находится на некотором расстоянии от печей.

Обычная форма борова или квадратная, или прямоугольная, при чем сечение его делают не менее площади сечения дымовой трубы, расчет которой будет приведен ниже.

Весьма часто приходится в одну дымовую трубу выпускать продукты горения из нескольких боронов. В этом случае необходимо заботиться, чтобы при сопряжении боронов друг с другом не было бы перебивающего движения газов.

В каждом борове необходимо установить или задвижку—шибер, или же вращающийся клапан для рационального регулирования тяги.

Так как обычным материалом для устройства боронов является кирпич, то очевидно, что при помещении боронов в грунте, с обильной грунтовой водой, в борова может просачиваться вода и заливать последние.

В виду этого на это обстоятельство необходимо обращать должное внимание, так как, помимо сокращения площади сечения борова находящейся в нем водой, последняя, испаряясь, будет значительно понижать температуру отходящих газов и тем самым нарушать правильную тягу, а след. и процесс горения в топке.

Во избежание этого подобные грунты необходимо тщательно дренировать и отводить воду от боронов.

Что касается величины и направления боронов, то они должны иметь по возможности большую площадь сечения, иметь прямое направление и быть короткими; особенно необходимо избегать нисходящих колен, сильно тормозящих тягу в печи.

В случае, если последнего нельзя избегнуть, то стараются их делать плавно спускающимися и в этих местах увеличивают площадь сечения борова.

Дымовая труба. Продукты горения из печного пространства проходят через боров и попадают в дымовую трубу, или же непосредственно в нее. Дымовая труба служит для получения так называемой тяги в печи, т. е. для побуждения непрерывного притока свежего воз-

духа в топку печи и удаления из печного пространства продуктов горения.

Действие дымовой трубы основано на большей, или меньшей разности давления внутри топки и вне ее, т. е. у вершины трубы. Эта разность давления зависит от разности температуры наружного воздуха и продуктов горения, уносящихся в дымовую трубу; при этом, чем выше температура в трубе отходящих газов, тем тяга сильнее и наоборот; кроме того, тяга в значительной степени зависит от площади поперечного сечения трубы и в меньшей степени от высоты трубы.

Для расчета дымовой трубы, т. е. площади сечения ее и высоты, предложено весьма много формул, из которых мы рассмотрим наиболее простую.

$$F = \frac{G \cdot D (1 + \alpha t)}{3600 \cdot V}, \text{ где}$$

F—площадь верхнего сечения трубы в кв. м.

G—количество топлива, сжигаемого в 1 час в килограмм.

D—количество дымовых газов в куб. м. из 1 килдогр. топлива.

α —коэффициент расширения газов = 0,003665.

t—температура газов в дымовой трубе, в среднем 250—300°С.

V—скорость истечения газов в дымовой трубе в метрах в секунду, около 4 метр.

При устройстве новых труб последним следует давать сечение большее, чем следует по расчету, в виду могущих случиться присоединений других топок, вследствие расширения производства.

Высота дымовой трубы H метр обыкновенно определяется в зависимости от величины диаметра ее d в метр.

$$H = 15 d + 10 \text{ метр.}$$

Во всяком случае высота не должна быть менее 16 метров.

Вообще на тягу необходимо обращать должное внимание и расходов на устройство хорошей трубы не жалеть.

По опытам из практики для завода сухой перегонки на 16 репорт, перерабатывающих ежедневно около 3 куб. саж. дров, необходимо иметь дымовую трубу, верхнего диаметра 1 арш. 4 верш. и высотой 35—40 арш.

Кроме кирпичных свободно стоящих труб весьма часто в промышленном деле устраивают для удешевления постройки трубы в существующих стенах заводского здания канал и только верхнюю часть трубы наставляют поверх крыши.

Кроме труб, возводимых из кирпича, железобетона и камня, устраивают весьма часто для удешевления и скорости возведения круглые трубы из котельного железа, но они имеют большие неудобства в смысле недолговечности и слишком сильного охлаждения продуктов горения.

Расчет этих труб ведут по формуле, как и для кирпичных, но площадь сечения потом увеличивают на $\frac{1}{3}$.

Кладка печей. После того, как готов чертеж печи, приступают к разбивке ее на месте постройки. Для этого при помощи шнура намечают контур печи для производства соответствующих земляных работ под фундамент.

Солидность последнего и глубина его зависят вполне от величины печи и грунта, на котором возводится постройка. По намеченному контуру снимают верхний слой земли на такую глубину, чтобы обнажить так называемый материк, т.е. плотный и надежный для возведения постройки грунт.

Если постройка ведется на открытом воздухе, то необходимо основание фундамента сделать ниже линии промерзания грунта, что для нашего климата составляет глубину $2\frac{1}{2}$ —3 арш.; кроме того желательно основание фундамента закладывать ниже линии грунтовых вод и последние удалять проложением соответствующего дренажа.

Фундамент делается либо сплошным под всей печью, либо же в некоторых частях ее, под стенками.

Обыкновенно фундамент делают из бутового камня на романском, или портуландском цементе, при чем на последнем получается несравненно большая прочность и такой фундамент является хорошим предохранительным средством от проникновения почвенной сырости в печь.

Для предохранения небольших печей от сырости, первые ряды кирпичей на фундамент кладут в клетку с прослойками воздуха, т.е. устраивают так называемые шанцы.

В тех местах печи, которые подвергаются действию жара, кирпич кладется на хорошо приготовленном глиняном растворе, при чем, если глина очень жирная, то она смешивается с соответствующим количеством песка.

При этих работах необходимо следить за кладкой печников и заставлять их употреблять в дело кирпич сильно смоченный водой. Для последней цели кирпич перед работой опускается в чан с водой, где и пропитывается последней.

При кладке кирпича на глине особенно необходимо заботиться о толщине швов, которые следует делать по возможности тоньше. При печной работе положенный на глину кирпич должен быть сильно прижат, двигая его взад и вперед, т.е. как говорят „притерт“. Вследствие подобного притирания избыток положенной глины удаляется и шов становится весьма тонким.

Кроме соблюдения вышеуказанных условий, необходимо также чтобы вся работа кладки совершалась строго по отвесу и ватерпасу. Если приходится тесать кирпичи киркой, то следует также следить за тщательностью тески их.

Так как всегда в сильно нагреваемых местах печей приходится некоторые места последней футеровать огнеупорным кирпичем, то необходимо не делать перевязки последнего с красным кирпичем, а всегда, что лучше, оставлять между красным кирпичем и огнеупор-

ным небольшой воздушный прослой, что полезно в двух отношениях, во первых воздушный прослой служит хорошим изолирующим слоем от охлаждения, а во вторых, в печи не может вызываться никаких вредных напряжений, вследствие различных коэффициентов расширения красного и огнеупорного кирпичей. Кладку огнеупорного кирпича нужно вести на огнеупорной глине с шамотом.

Что касается толщины стенок печи, то при небольших сооружениях минимальным пределом нужно считать $1\frac{1}{2}$ кирпича, из которых $\frac{1}{2}$ кирпича огнеупорного.

При больших же печах иногда толщина стенок доходит до 4-х кирпичей, исключительно для придания постройке архитектурной прочности.

Верхняя часть топки, печного пространства и боровов покрывается обыкновенными сводами, форма которых бывает различна; наиболее употребительная форма — цилиндрические своды, но они имеют тот недостаток, что производят большой распор на боковые стенки сооружения. Поэтому при перекрытии больших пролетов употребляют форму свода многоцентровую, из которой наиболее простая форма — трехцентровая.

Кладка сводов производится по распалубке, установленной по вырезанным лекалам; при кладке сводов необходимо заботиться о правильной притеске кирпича с таким расчетом, чтобы толщина швов не была бы более $\frac{1}{16}$ дюйма.

Для придания установленным печам архитектурной прочности настолько, чтобы во время нагревания их стенки не могли бы выпучиваться и давать трещины, применяется особая железная арматура. Для этой цели применяются различные сорта железа; полосовое, круглое, швеллерное, двутавровое, тавровое и рельсы. Из этих сортов железа делают стойки и устанавливают последние с наружной поверхности кладки печи друг против друга. Сверху, а иногда и снизу эти стойки стягивают особыми тяжами, укрепленными при помощи болтов к концам стоек.

Аппараты для обугливания дерева и работа на нихъ.

Указав в предыдущей главе в общих чертах о печах, о частях их и о элементарном расчете последних, мы можем приступить к рассмотрению уже специальных печей, применяемых для обугливания дерева.

Аппараты или печи для сухой перегонки дерева представляют наиболее важную часть всего производства, поэтому неудивительно, что на них необходимо обращать должное внимание, так как от правильного выбора их зависит, как качество получаемых продуктов, так равно выхода последних и экономичность работы.

К каждому рационально сконструированному аппарату для обу-

губливания дерева необходимо пред'являть следующие требования: 1) простота и дешевизна конструкции, 2) наибольшая производительность аппарата, 3) долговечность службы, 4) наибольший выход продуктов сухой перегонки и полное улавливание последних, 5) наименьший расход топлива при ведении процесса перегонки, 6) наименьшее количество рабочих, обслуживающих эти приборы и 7) легкий и доступный ремонт их.

Все аппараты для обугливания дерева можно разделить на три группы: периодического действия, почти непрерывного и непрерывного действия.

Следующая схема (стр. 30) по Клару дает некоторое представление о классификации подобных аппаратов.

I. Периодически действующие аппараты.

A) Аппараты из кирпича.

Главной целью этих аппаратов является получение древесного угля и уже на втором плане — утилизация газообразных и жидких продуктов сухой перегонки.

Более рациональное ведение процесса сухой перегонки дерева, чем обугливание его в ямах и кострах производится в особо устроенных печах, конструкция которых бывает крайне разнообразна особенно в зависимости от того, работают ли печи периодически или непрерывно; в одних из них нагревание обугливаемого материала происходит за счет теплоты части сгораемого дерева в самой печи; в других — сухая перегонка дерева идет при нагревании последнего продуктами горения, поступающими из отдельно расположенных топок около печи и, наконец, в третьих — нагревание обугливаемого материала производится при помощи проложенных в печи железных труб, по которым внутри циркулируют горячие продукты из особо устроенных и соединенных с ними топок.

Кроме того, существуют печи, в которых нагрев дров производится при помощи продуктов горения, циркулирующих по ходам в стенках печи.

К первой категории печей принадлежит так называемые американские кильны, напоминающие по форме обыкновенный костер, закрытый снаружи кирпичными стенками; емкость каждой такой печи колеблется от 180 до 325 куб. м., продолжительность процесса для печи, емкостью в 300 куб. м., считая загрузку, обугливание, охлаждение и выгрузку угля колеблется от 17 до 20 дней.

К печам второй категории с отдельной топкой принадлежит печь Шварца; она имеет муфельную форму, при чем поперечный разрез представляет форму полуяйца; отношение ширины печи к длине, как 1 : 2; вмещает обыкновенно около 170 куб. м. обугливаемого дерева.

Третья группа печей имеет внутри проложенные чугунные трубы, по которым циркулируют горячие продукты горения из особой топки; к этой системе принадлежит печь Рейхенбаха, емкостью 50 куб. м. и имеющая две чугунных трубы, диаметром 600 м/м; к этой же группе принадлежат патентованные печи Лешхорна, Мюллера и др.

Наконецъ, последняя группа печей, обогреваемая при помощи дымоходов в стенках печи, имеет ульеобразную форму, емкостью 30—40 куб. м. На две трети высоты этой печи устраивается вторая стенка и в промежутке между этими стенками циркулируют горячие газы из особой топки; весь процесс в этих печах от загрузки материала и кончая выгрузкой готового угля продолжается около 6 дней.

В подобных печах из 1 куб. с. осмола возможно получить до 45 ведер смолы и около 20 куб. арш. угля.

Американская печь (кильн).

Эта печь, представленная на рис. 1, имеет форму улья и сложена из кирпича. Вверху имеет отверстие а, закрываемое плитой и служащее для растопки загруженных в печь дров. Отверстия б и с, за-

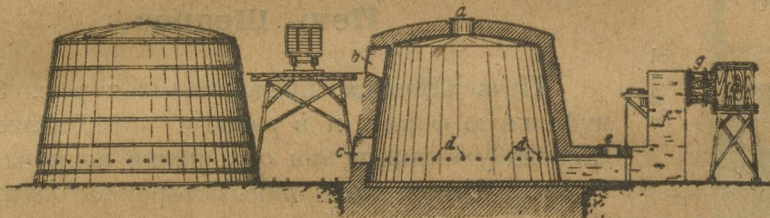


Рис. 1.

крывающиеся железными листами, служат для загрузки обугливаемого дерева и выгрузки угля. Внизу по окружности печи проделаны отверстия д, которые по произволу могут закрываться пробками из кирпича и предназначены для впуска в печь необходимого количества воздуха.

Продукты перегонки направляется по каналу в общий канал h. На указанном канале устроен шибер f и клапан i.

Такие печи применяются в Соединенных Штатах Америки и делаются емкостью 180—325 куб. м. каждая.

Перерабатываемое дерево подвозится к печи в вагонетках и загружается через отверстие б.

По наполнении печи дровами, закрывают шибер f, открывают клапан i и а и зажигают дерево через отверстие а; при этом оставляют открытыми а и i до тех пор, пока выделяющиеся газы будут содержать исключительно пары воды. В этот период происходит только высушивание загруженного дерева.

В то время, когда в выделяющихся газах через а начнут выделяться пары уксусной кислоты, отверстия а и i закрывают, а шибер f открывают для соединения с деревянным каналом h.

Регулирование процесса сухой перегонки производят открыванием, или закрыванием отверстий d для впуска в печь воздуха.

Десять таких печей образуют ряд, вдоль которого проходит особый сборный канал, при чем четыре таких канала соединяются в общий канал, который предназначен для ввода продуктов от других групп печей. Центральный канал соединяется с приемником для сбора дистилата и трубчатым холодильником.

На 40 печей, емкостью по 300 куб. м. каждая устраивают 4 системы по 7 холодильников в каждой. Каждая система имеет свой экстрактер, при помощи которого протягивается воздух через отверстие d в печь и засасываются продукты перегонки в холодильник и приемник.

Что касается продолжительности процесса то загрузка печи дровами, обугливание, охлаждение печи и выгрузка ее, емкостью 300 куб. м. занимает от 17 до 20 суток.

Печь Шварца.

Печь Шварца, представленная рис. 3, имеет муфельную форму и в разрезе представляет полуцилиндрическую форму при отношении ширины к длине $= 1:2$. По середине длинных сторон находятся топки. Продукты сухой перегонки направляются по трубе с правой стороны печи, при чем смола вытекает через особо устроенный сифон, а газы, содержащие еще парообразные продукты поступают в холодильник, где конденсируется древесный уксус.

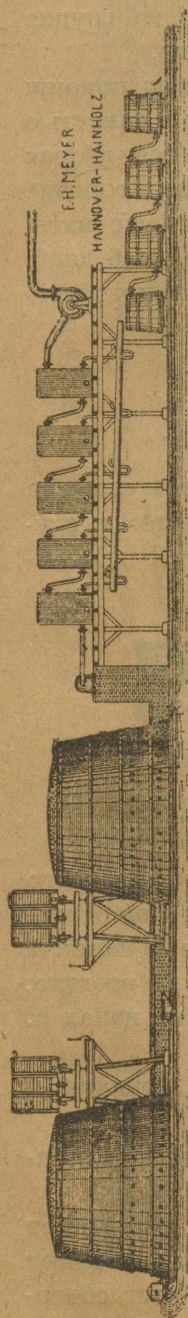
Не сгустившиеся газы направляются в дымовую трубу.

Равномерное распределение жара в печи Шварца, при двух топках и одной дымовой трубе, крайне затруднительно.

Для иллюстрации работы этих печей, приведем данные выжиги угля на Чусовском заводе Камского Акционерного О-ва за 1 месяц:

Число печей 135 шт., емкостью каждая на 5 куб. с.; из 1 куб. с. дров получается угля в среднем около 35 куб. арш.

Число оборотов печей—500, израсходовано дров 1132 курен. саж. (1 куренная саж. $= 1,87$ куб. с.); получено угля 38846 куб. арш. Среднее оборотов на печь в мес. 3,69, получено угля в объемных % 79 по



отношению к истрасходованным дровам. Загрузка печи $\frac{1}{2}$ дня, обжиг—3—4 дня; охлаждение 2—3 дня и выгрузка—1 день.

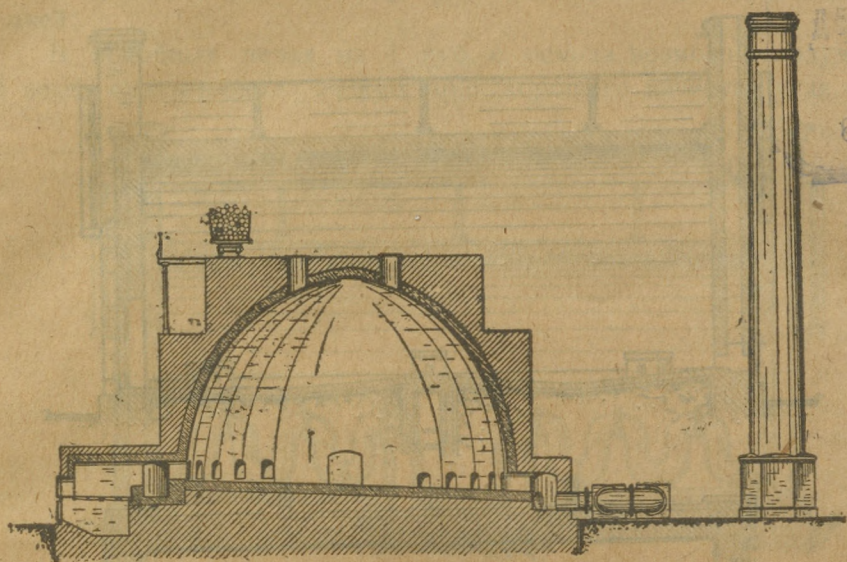


Рис. 3.

Печь Оттелинска.

Эта печь отличается от предыдущей устройством нескольких дымовых труб, что способствует более равномерному распределению жара в загруженном обугливаемом дереве и тем самым значительно улучшает процесс обугливания.

По форме печь весьма похожа на печь Шварца, рис. 4, но отличается тем, что топка находится в центре печи и горячие газы из нее распределяются диагонально расположенными каналами с выходом в пяти разных местах.

На коротких сторонах печи устроены две дымовых трубы, снабженные клапанами, при помощи которых возможно регулировать распределение жара в печи.

Емкость печи в среднем делают около 170 куб. м.

Продукты сухой перегонки собирают также в особые каналы, как в американских печах, и применяют для этой цели экстаустер.

Печь Рейхенбаха.

Печь Рейхенбаха старейшей конструкции (1820 г.) представляет кирпичную камеру, в которой проложены горизонтальные железные, или чугунные трубы с циркулирующими в них горячими продуктами горения из особой топки; эти трубы имеют диаметр около 600 мм.

Такая печь, емкостью 50 куб. м. имеет две системы таких труб каждая с отдельной топкой.

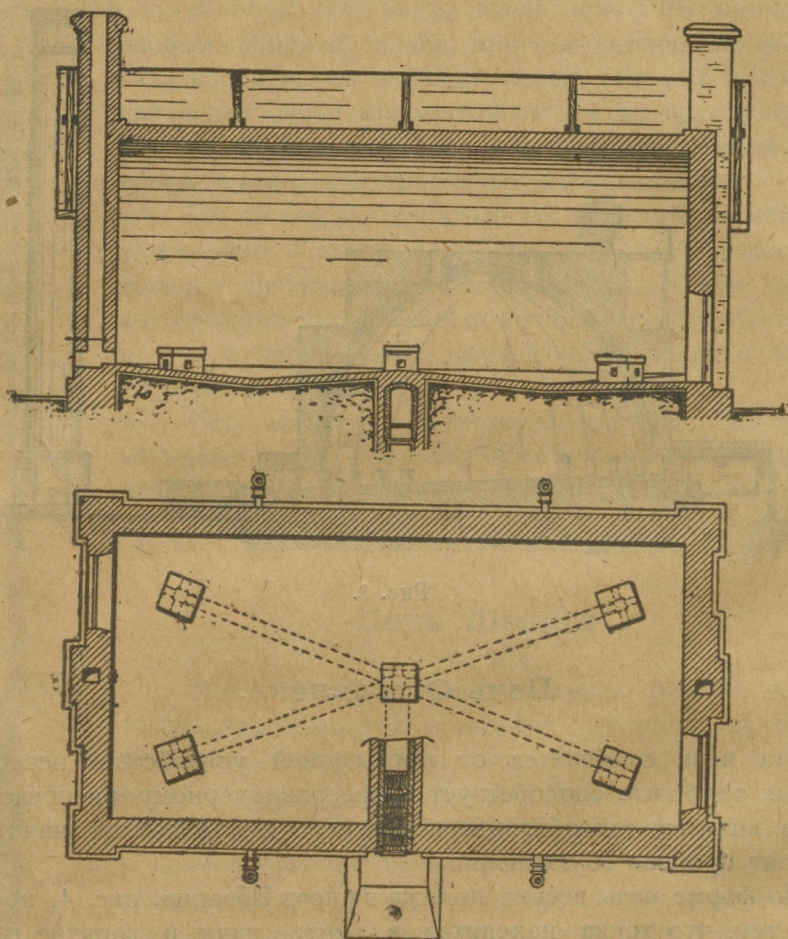


Рис. 4.

На этом принципе в настоящее время построено несколько типов подобных печей, так в Финляндии и Швеции работают печи, представленные на прилагаемом рис. 5.

К этой же группе печей принадлежит печь Leschhor'a (немецкий патент 67099 и 79184) и печь G. Müller'a (патент 173237).

Австрийская печь.

В Австрии, в Тюрингене и у нас в России иногда применяется печь для обугливания осмола емкостью 30—40 куб. м., обогреваемая особыми дымоходами, сделанными в стенках печи.

Такая печь имеет ульеобразную форму; на две трети высоты ее устраивается вторая стенка и в промежутке между этими стенками циркулируют горячие газы из особой топки.

Весь процесс в подобных печах, считая время на загрузку, обугливание, охлаждение и выгрузку готового угля, продолжается около 6 дней.

В подобных печах из 1 куб. с. осмола возможно получить до 45 ведер смолы и около 20 куб. арш. хорошего качества угля. Обра-

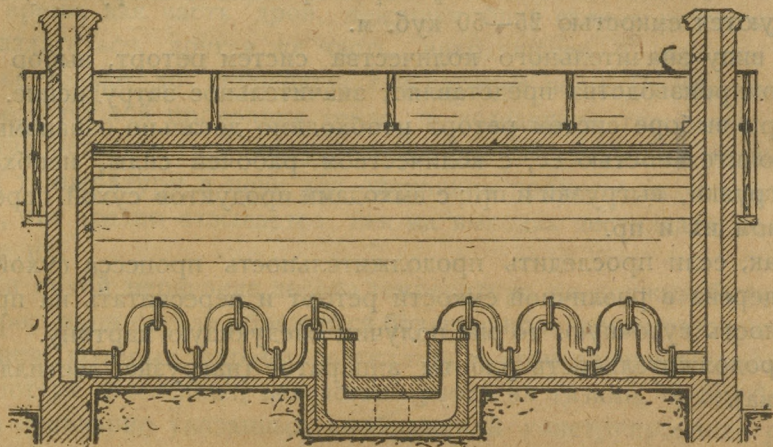


Рис. 5.

зующаяся при процессе смола стекает через сифонную трубку, а пары легких продуктов сухой перегонки, как скипидар, древесный уксус поступают в особо устроенные холодильники.

В) Аппараты из железа.

Реторты и казаны. Наиболее рациональными приборами для обугливания дерева и получения максимума конденсирующихся продуктов разложения последнего являются клепанные железные, хорошо подчеканенные реторты.

Таких реторт имеется очень значительное количество систем, но все они могут быть разделены на две группы: вынимающиеся и не вынимающиеся, или так назыв. стационарные реторты.

По расположению реторты употребляются горизонтальные, или вертикальные, а по форме поперечного сечения круглые, квадратные, прямоугольные и овальные.

Наиболее простым типом из реторт является горизонтальный казан, обычно прямоугольного сечения.

Емкость употребляемых в практике реторт колеблется в очень значительных пределах.

Так наименьшими ретортами являются горизонтальные, диаметром 1000 м/м и длиной 3000 м/м, вмещающие около 1,5 куб. м. дров и наибольшими по емкости шведские, формы стоячих цилиндров, с внутренними обогревными трубами. Такие реторты вмещают до 400 куб. м. обугливаемого дерева.

Между указанными пределами существует целый ряд реторт различной емкости, так, напр., известный французский тип стоячих реторт вмещает каждая до 5 куб. м. дров; обыкновенные русские казаны вмещают около $\frac{1}{3}$ куб. с., а казаны, системы Попова до 1² куб. с. дров. Большие лежащие реторты, системы Мейера, с механическим приспособлением для наполнения реторты дровами и выгрузки угля конструируются емкостью 25—50 куб. м.

В виду значительного количества систем реторт, выбор их для данного производства представляет значительное затруднение.

При выборе систем реторт необходимо детально ознакомиться с производительностью ее, с количеством рабочей силы, необходимой для загрузки, выгрузки и пр.; с выходами продуктов сухой перегонки, качеством их и пр.

Так, если проследить продолжительность процесса сухой перегонки дерева в различной емкости реторт и пересчитать на производительность суточную, то мы получим следующую картину.

Продолжительность работы аппаратов (нагрузка, дестилляция и выгрузка).

- | | | | |
|----|--|------------|----------|
| 1) | для маленьких лежачих реторт, емкостью 1,5 к. м. | продолжит. | 12—16 ч. |
| 2) | " " стоячих " " | 4 " " | 12—16 " |
| 3) | " больших лежачих " " | 30 " " | 20 " |
| 4) | " " стоячих " " | 300 " " | 380 " |
| 5) | " американских печей " " | 300 " " | 450 " |

Таким образом в сутки (24 часа) указанные аппараты могут переработать следующее количество дров.

- | | | | |
|----|---------|--------------|------------|
| 1) | до 2,55 | куб. м. дров | в 24 часа. |
| 2) | " 6,85 | " " | " " |
| 3) | " 36,0 | " " | " " |
| 4) | " 19,0 | " " | " " |
| 5) | " 16,0 | " " | " " |

Из сопоставления последних цифр возможно сделать заключение, что некоторые аппараты большой емкости весьма часто по своей производительности уступают подобным же—меньшей емкости; кроме того, при наполнении и выгрузке большей емкости аппаратов для успешности работы необходимо иметь значительное количество рабочих рук, которые во время хода процесса обыкновенно будут продолжительное время оставаться без работы. Наиболее рациональными аппаратами являются такие, в которых работа приближается к работе непрерывно действующего прибора, вследствие чего повышается в значительной степени производительность их, получаются равномерные выходы продуктов, как в количественном, так и качественном отношении, утилизируется в значительной степени рабочий труд, уменьшается расход топлива на процесс сухой перегонки и пр.

Что касается размеров обыкновенных реторт или казанов, обогреваемых снаружи продуктами горения, то практика показала, что реторты в диаметре не должны превышать 5—6 фут; в противном случае обогревание загруженных в реторту дров идет неравномерно и в то время, как часть дров, лежащая близ стенок реторты, начинает разлагаться, другая же часть, находящаяся в глубине может нагреться только до температуры испарения воды. Вследствие того, что дерево плохой проводник тепла и вследствие того, что между поленьями остается еще воздух—то же дурной проводник тепла, приходится температуру в печи для окончания процесса значительно повышать, что вредно отзываясь, как на выходах дестиллата, так и на качестве их.

При сухой перегонке дерева температура не должна быть высокой, в противном случае образуется большое количество газов, степень насыщения которых парами дестиллата в этом случае возрастает, а след., потеря последних, вследствие уноса их газами, будет больше.

На основании указанных соображений конструирование рациональной реторты представляется делом чрезвычайно затруднительным. К такой реторте необходимо предъявлять требования, чтобы при достаточном количестве загруженных в нее дров, нагревание было бы равномерно для последних во всей массе. Для исполнения этого условия нужно, чтобы поверхность нагрева реторты, сравнительно с объемом ее, была бы наибольшей, а с другой стороны диаметр ее для прогрева всей толщи загруженных дров, наименьший.

Называя объем цилиндрической реторты через V , радиус ее— r и длину через h , имеем $V = \pi r^2 \cdot h$, при боковой поверхности $P = 2\pi r \cdot h$.

Взяв отношение $\frac{P}{V} = \frac{2\pi r \cdot h}{\pi r^2 \cdot h} = \frac{2}{r}$, имеем, что оно зависит только от диаметра реторты и приближается к максимуму при $r = 0$, и к минимуму при $r = \infty$.

Таким образом на основании теоретических рассуждений для увеличения поверхности нагрева реторты следует уменьшать диаметр последней, но в практическом отношении такое решение вопроса едва ли возможно признать рациональным, так как с уменьшением диаметра реторты в значительной степени убывает рабочий объем ее и для увеличения последнего было бы необходимо увеличивать длину реторты. Последнее же возможно из практических соображений вести только до известного предела, напр., для вертикальных реторт до 18 футов.

Следующая таблица дает ясную картину изменения объема реторты, поверхности ее, и отношение поверхности к объему, начиная с предельных величин для $d = 6$ фут и $h = 18$ ф.

	$r = 3 \text{ ф.}$ $h = 18 \text{ ф.}$	$r = 2 \text{ ф.}$ $h = 18 \text{ ф.}$	$r = 1 \text{ ф.}$ $h = 18 \text{ ф.}$	$r = 0,5 \text{ ф.}$ $h = 18 \text{ ф.}$	$r = 3 \text{ ф.}$ $h = 17 \text{ ф.}$	$r = 3 \text{ ф.}$ $h = 16 \text{ ф.}$	$r = 3 \text{ ф.}$ $h = 15 \text{ ф.}$	$r = 3 \text{ ф.}$ $h = 14 \text{ ф.}$	$r = 3 \text{ ф.}$ $h = 10 \text{ ф.}$	$r = 3 \text{ ф.}$ $h = 5 \text{ ф.}$	$r = 3 \text{ ф.}$ $h = 3 \text{ ф.}$
Объем = V. . . .	508,6	226,0	56,5	14,1	480,4	452,1	423,9	395,6	282,6	141,3	56,5
Поверхность = P.	339,1	226,0	113,0	56,5	320,2	301,4	282,6	263,7	188,4	94,2	37,6
Отношение = $\frac{P}{V}$.	0,66	1,0	2,0	4,0	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66	0,66

Весьма часто в практике сухой перегонки делают реторты больших размеров, в виду этого для равномерности нагревания дерева в подобных ретортах, или казанах внутри их помещают железные трубы, по которым из топки пропускают горячие продукты горения. При подобной конструкции в массе загруженного в реторту дерева огневые ходы не будут удалены от средних частей нагруженного пространства более, чем на $2\frac{1}{2}$ —3 фута.

Подобные жаровые трубы хотя и помогают равномерному обугливанию дерева, но представляют большой недостаток в конструктивном отношении, так как слишком затрудняют работу по нагрузке и выгрузке дров и угля из реторты. Кроме того, такие реторты требуют более частого ремонта, особенно в соединениях жаровых труб с телом реторты и, наконец, во время ремонта из работы завода сразу выводится на довольно продолжительное время большая перегонная единица, что, конечно, крайне печально отражается на производительности завода.

Для решения вопроса на каком размере реторт следует остановить свой выбор, необходимо выяснить вопрос о полезном действии реторты в смысле разложения дерева, расхода топлива и удобства и экономичного расхода рабочей силы.

Так, если рассмотреть работу реторт на $\frac{1}{8}$ куб. с., то для переработки 1 куб. с. дров потребуется как времени, так и рабочей силы значительно более, чем при работе с более крупными ретортами и несмотря на их относительно большую поверхность нагрева, маленькие реторты могут оказаться в работе невыгодными.

В виду этого в практику вошли в употребление более крупные реторты на $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$ куб. с., дающие наилучшие результаты; подобные же результаты дают казаны еще большей емкости, напр. до 1 куб. с.

Горизонтальная реторта емкостью на $\frac{1}{4}$ куб. с. имеет следующие размеры. Длина 3 арш. 2 в. (принимая длину поленьев $1\frac{1}{2}$ арш.); внутренний диаметр = 1,75 арш.; для уменьшения толщины слоя загруженного дерева полезно такую реторту сделать овальной с размерами по вертикальной оси 2 ар. и горизонтальной = 1,5 ар.

Спереди горизонтальной реторты в дне делается с самого низа

прорез, высотой $1\frac{1}{4}$ арш. при ширине 10—12 верш. для нагрузки в нее дров и выгрузки готового угля.

Вокруг выреза прикрепывается рамка из углового железа $1\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{2} \times \frac{3}{16}$ ", в образующуюся закраину вставляется крышка, для укрепления последней к раме прикрепаны ушки, в которые вставляются чеки, прижимающие крышку. Для укрепления крышек иногда употребляются засовы с болтами, или откидные болты. Крышка обыкновенно вставляется на глине и промазывается последней.

В задней стенке казана, или реторты устраивается отверстие для выхода газов; диаметр его должен быть не менее 10"; сюда прикрепывается патрубок, соединяющий реторту с холодильником. Патрубок делается или из толстого железа, или чугуна, так как он быстро раз'едается кислыми парами дистиллата.

Реторты вертикальные, при диаметре 5 ф. и высоте 16 ф. вмѣщают около $\frac{1}{2}$ куб. с. дров; что касается толщины стенок реторт, то для нижнего пояса вертикальной реторты берут железо, толщиной $\frac{5}{8}$ ", на верхний— $\frac{1}{2}$ ", или применяют в дело $\frac{1}{2}$ " и $\frac{3}{8}$ " железо.

В общем обыкновенно для реторт идет железо от $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{8}$ " для вынимающихся и толщиной $\frac{3}{16}$ "—для невынимающихся.

Листы соединяются на заклепках и тщательно расчеканиваются. Швы следует располагать так, чтобы первый лист, по ходу пламени, захватывал следующий; этим путем швы до некоторой степени предохраняются от действия жара. Дно реторты желательно делать выпуклым, что предохраняет его от коробливания.

Загрузка реторт дровами производится или непосредственно в самих ретортах, или же они вводятся во внутрь реторты в уже уложенном виде в особых патронах, или тележках.

Патрон для вертикальных реторт состоит из двух железных колец $\frac{1}{2} \times 3$ ", диаметром 1,9—1,4 арш., в зависимости от внутреннего диаметра реторты. Оба кольца соединятся между собою 3—4 вертикальными ребрами из таврового железа $2 \times 2 \times \frac{1}{4}$ ", при чем ребро таврового железа направляется внутрь патрона. В середине, между указанными кольцами при аршинных дровах прикрепываются два, при полутороаршинах одно кольцо из полосового железа $\frac{3}{8} \times 3$ ". Они располагаются на равных расстояниях так, чтобы концы каждого ряда поленьев захватывали бы половину кольца. К верхнему кольцу прикрепывается 4 крюка из $\frac{7}{8}$ " железа для под'ема. Вместо дна к нижнему кольцу прикрепываются 2 полосы углового железа $2 \times 2 \times \frac{1}{4}$ " в расстоянии одна от другой 1 или 1,5 арш. в зависимости от длины поленьев. Закраины, образуемые угловым железом направлены одна против другой, на них укладывается ряд тонких поленьев, которые и служат дном патрона и препятствуют выпаданию дров из патрона при его под'еме. В реторте же, обуглившись, они падают и не препятствуют таким образом высыпке угля, производящейся через нижнее отверстие реторты.

Для постановки патронов в реторты служат лебедки, описание

которых будет приведено ниже, при рассмотрении конструкций вынимающихся реторт.

1) Стационарные, или невынимающиеся реторты.

Несмотря на то, что этот тип аппаратов имеет значительное количество недостатков, они все-таки, по своей простоте в конструктивном отношении имеют довольно значительное распространение.

Что касается указанных недостатков, то описание последних будет вполне ясно, после рассмотрения работы аппаратов и сравнения этой работы с ретортами вынимающимися.

Как было указано выше, конструкция железных аппаратов для обугливания дерева крайне разнообразна, поэтому, при рассмотрении их, мы остановимся на наиболее заслуживающих внимания типах.

Обыкновенный казан представляет клепанную четырехугольного сечения коробку различных размеров, в зависимости от количества перегоняемых зараз дров. Иногда такие казаны для большей жесткости аппарата и лучшей прогреваемости содержимого устраиваются лентными боками.

Что касается размеров казанов, то последние имеют:

	Длина.	Высота.	Ширина.
При емкости $\frac{1}{4}$ куб. с.	48,5 вер.	1,5 арш. — вер.	1,5 арш. — вер.
" " " " "	60,5 "	1,5 " — "	1,25 " — "
" " " " "	48,5 "	1 " 11 "	1 " 6 "
" " $\frac{1}{3}$ " " "	48 " "	1 " 15 "	1 " 7 "
" " $\frac{1}{2}$ " " "	65 " "	2 " 3 "	1 " 7 "
" " $\frac{1}{8}$ " " "	45 " "	— " 18 "	— " 18 "
" " $\frac{3}{16}$ " " "	60 $\frac{1}{2}$ " "	— " 18 $\frac{1}{2}$ "	— " 18 $\frac{1}{2}$ "

Толщина котельного железа, употребляемого для казанов $\frac{3}{16}$ " (4,7 м/м) до $\frac{1}{4}$ " (6,2 м/м). Вес квадр. аршина первого сорта около 46—48 фунтов, а второго сорта железа около 60 фунтов.

Иногда для казанов употребляют железо толщиной $\frac{1}{8}$ " (1 кв. арш. весит 32 ф.), а некоторые кустари делают казаны из железа толщиной $\frac{1}{12}$ " (1 кв. арш. весит 20 ф.), но такие аппараты недолговечны — быстро прогорают.

Вес казана на $\frac{1}{4}$ куб. с. дров с круглыми боками, при толщине железа $\frac{3}{16}$ " (4,7 м/м), равняется примерно 35 пудам, при толщине листов в $\frac{1}{4}$ " — вес увеличивается до 45 пудов.

На прилагаемом рис. 6 показаны поперечные и продольные разрезы вмазки обыкновенного казана.

Для предохранения днища казана от непосредственного действия пламени, он помещается на кирпичном своде, который снизу обогревается пламенем горящих в топке дров.

Далее продукты горения омывают бока и верх казана и выходят

в дымовую трубу. Сбоку в верхней части казана приделан патрубок, соединяющийся с холодильником.

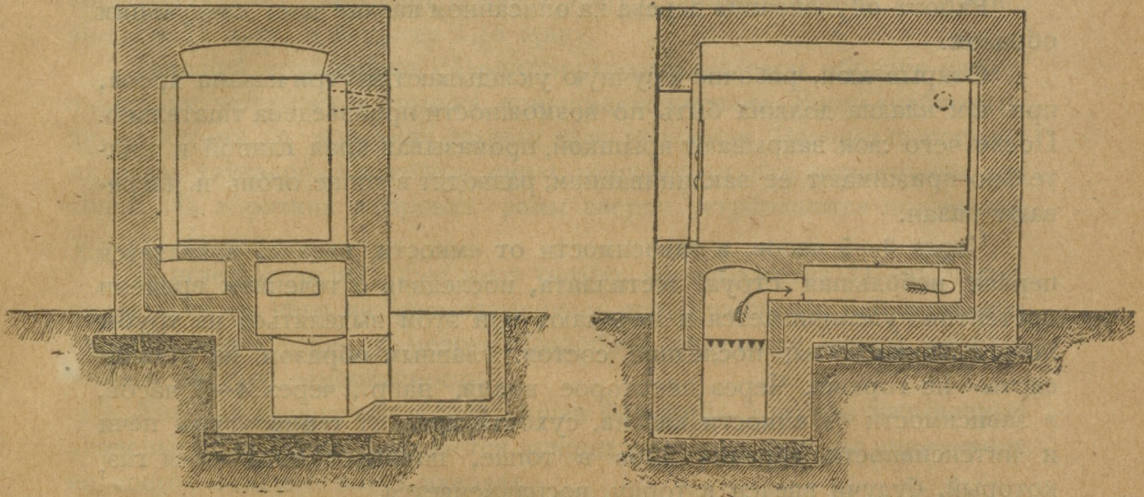


Рис. 6.

В передней стенке казана устроен лаз для загрузки дров и выгрузки готового угля. Это отверстие прикрывается особой железной

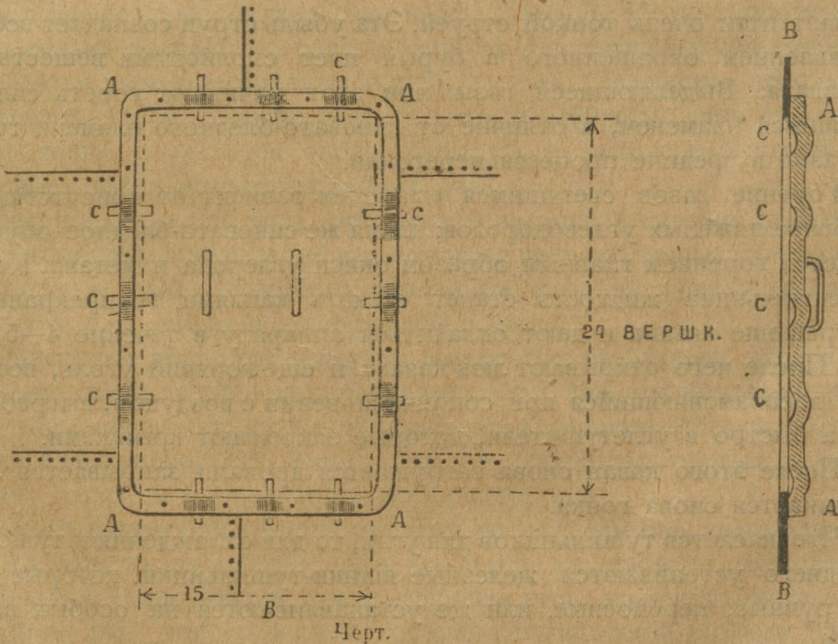


Рис. 7.

крышкой с промазкой глиной и заклиниваются особыми клиньями, как показано на рис. 7.

Казаны вмазываются в печь с отдельной топкой, хотя иной раз пользуются для двух казанов общей топкой, но на практике первое устройство оказалось более целесообразным.

Работа обугливания дерева на описанном казане идет следующим образом.

Открыв люк, рабочие в ручную укладывают внутри казана дрова, при чем кладка должна быть по возможности произведена тщательно. После чего люк закрывают крышкой, промазывая края глиной и тщательно прижимают ее заклиниванием; разводят в топке огонь и нагревают казан.

Через 3—5 часов, в зависимости от емкости казана, появляется первая небольшая струя дистиллата, последняя с течением времени постепенно увеличивается и начинают при этом выделяться из трубы холодильника газы; последние, состоя, главным образом, из углекислоты—не горючи. Через некоторое время, напр., через 4—7 часов, в зависимости от емкости казана, сухости дров, от температуры печи и интенсивности горения дров в топке, начинает выделяться газ, который, будучи введен в топку, воспламеняется.

С момента выделения газа реакция обугливания дерева в казане идет сама собой наиболее энергично и не требует внешнего подогревания. Поэтому подбрасывания топлива в топку прекращают и начинают снова топить, когда выделение газов заметно ослабеет, через несколько часов струя дистиллата ослабевает и под конец перегонки начинает идти очень тонкой струей. Эта убыль струи совпадает всегда с появлением окрашенного в бурый цвет смолистыми веществами дистиллата. Выделяющиеся газы при этом начинают гореть сильно светящимся пламенем, в отличие от синевато-бледного пламени горения газов в середине процесса перегонки.

Горение газов светящимся пламенем зависит от присутствия в них более тяжелых углеводородов; пламя же синевато-бледное обуславливается горением главным образом окиси углерода и метана. Когда из холодильника жидкость станет стекать каплями, то прекращают подогревание казана и дают охладиться аппарату в течение 4—5 часов. После чего открывают люк казана и еще горячий уголь, весьма часто воспламеняющийся при соприкосновении с воздухом, выгребают весьма быстро в углетушители, которые закрывают крышками.

После этого казан снова загружается дровами, закрывается люк и начинается снова гонка.

Что касается тушильников для угля, то для охлаждения и тушения последнего устраиваются железные ящики-тушильники, которые бывают ручные, переносные, или же устанавливаются на особых вагонетках.

Для небольших переносных тушилок употребляют листовое железо, толщиной в $\frac{1}{16}$ " (20-ти фунтовое), из которого делают ящики, емкостью в 1 куб. арш. Для казана на $\frac{1}{4}$ куб. с. таких тушилок нужно иметь 6 штук.

Передвижные тушильники на вагонетках делаются из более толстого железа в $\frac{1}{8}$ " и емкость их подгоняется к объему всего угля, получаемого из аппарата. Так для аппарата на 0,2 куб. с. потребуется ящик-тушитель, имеющий длину 2,5 арш., ширину сверху 1,75 арш., внизу 0,75 арш. и глубину 1,15 арш.

Верхний край ящика обводится угловым железом, образуя рамку, в которую вставляется крышка, прижимаемая чеками. Ящик снабжается двумя дугами, с коротких сторон, для вращения. Вагонетка состоит из рамы двутаврового железа, снизу приклепываются подшипники для колес. На коротких сторонах рамы сверху устраиваются поддержки для дуг ящика.

В углетушителях углю дают остыть впродолжение 24—36 часов, после чего из него выбрасывают уголь прямо на грохот для отделения главной массы угля от мелочи. Подобное отделение мелочи необходимо в виду ее огнеопасности.

Если на перегонку брали дрова без коры, т.е. так называемые „соченые“, то уголь получается лучших качеств и находит применение на спирто-очистительных заводах.

В заключение о работе перегонных аппаратов, в том числе и казанов, необходимо добавить, что процесс для получения хороших выходов нужно вести при умеренной температуре и медленно.

Так в казане, емкостью на $\frac{1}{3}$ куб. с., нормально процесс можно закончить примерно в 24 часа, но если топку его вести интенсивно, то обугливание дров можно закончить в 16—18 часов; в последнем случае сильно возрастает расход топлива и в значительной степени уменьшается выход дистиллятов и угля, за счет увеличения неконденсирующихся газов. Можно считать, что из 100 пуд. дров при медленной гонке выделяется около 1500 куб. ф. газа; при быстрой же гонке объем газов возрастает в 3—4 раза.

Для иллюстрации хода процесса перегонки в казанах приведем несколько таблиц наблюдений над обугливанием различных древесных пород (см. в конце книги) с указанием выходов угля и жидких дистилатов, т.е. смолы и подсмольной воды.

Описанные аппараты — казаны имеют тот недостаток, что охлаждение их после гонки идет крайне медленно, так что получающийся уголь, даже после 2-х суток охлаждения, воспламеняется, а потому требует или заливки его водой, или же устройства особых углетушителей, о которых было упомянуто ранее.

Кроме напрасной потери времени на охлаждение, казаны представляют еще то неудобство, что загрузка их дровами, вследствие значительной температуры, после выгрузки угля, крайне утомительна.

Кроме того ремонт казана требует почти всегда разбора части кладки самой печи.

И, наконец, к весьма существенным недостаткам этих приборов необходимо еще добавить лишний расход топлива, на предварительное подогревание, при периодичности действия их.

В заключение не лишнее здесь будет выяснить количество теплоты, расходуемое вообще при процессе обугливания дерева, т.е. другими словами определить расход топлива.

При обугливании дерева главный расход тепла ложится на два периода, а именно: на период высушивания дерева и нагревания его до 200° Ц. и последний период на нагревании содержимого аппарата до 400° Ц.

При 270—280° Ц., т.е. в среднем периоде, процесс разложения дерева идет самостоятельно, не требуя почти никакого внешнего нагревания.

Если подсчитать теоретическое количество, напр. каменного угля (с теплотворной способностью 7000) для обугливания 400 килогр. дерева, то его потребуется для этой цели около 37,3 к.

В практике же на самом деле расходуется для этого процесса всего 20—30 килогр. угля, или переводя на дрова, $\frac{30 \cdot 7000}{3000} = 70$ килогр. последних, где теплотворная способность дров принята 3000 кил.

Этот факт, конечно, указывает, что процесс обугливания дерева в некотором периоде должен идти, как экзотермическая реакция.

При хорошей конструкции аппаратов этот расход дров на топливо должен быть около 17%, от веса обугливаемого материала.

В описанной же конструкции невынимающегося казана, вследствие несовершенства этого аппарата, расход топлива повышается до 25—30%, от веса перерабатываемых дров.

Горизонтальные реторты. Для кустарных и небольших заводов сухой перегонки дерева весьма часто применяются горизонтальные невынимающиеся реторты круглого, или овального сечения.

Такие реторты устраиваются различных размеров: диаметра от 1 до 1,5 метра и длиной от 2—3 метров. Вмезываются в печь, как показано на прилагаемом рис. 8. Продукты горения обмывают реторты по указанным на рисунке каналам и направляются в дымовую трубу. Рис. 9 представляет горизонтальную овального сечения реторту, вмезанную на шанцах. Для этой цели устраивается во всю ширину реторт камера с двумя ходами по 3 верш. по сторонам реторты. Сверху камера перекрывается сводом, отстоящим от реторт кверху на 2 верш. Внутри камеры сделана топка, в боковых стенках которой устраиваются каналы по 3 верш. шириною, через промежутки в 6 вершков. Таких каналов сделано по 6 с каждой стороны. Топка перекрыта сводом, на котором покоится реторта. В верхнем своде в средине имеется отверстие 6×6 верш. для выхода дыма.

Следующий рис. 10 представляет способ вмезки горизонтальной реторты с оборотом. В этом случае устраивается такая же камера, как и ранее, при чем топочный свод не доходит до заднего конца реторты на 12 верш., где устраивается поперечный свод, под которым продукты горения из топки расходятся по обе стороны, поднимаясь кверху, при чем реторта, против выхода пламени защищена

кладкой. Несколько выше середины реторты сделана перекрышка от самой задней стенки, не доходящая до передней на 6 вершков. Вследствие этого дымовые газы направляются вперед и здесь,

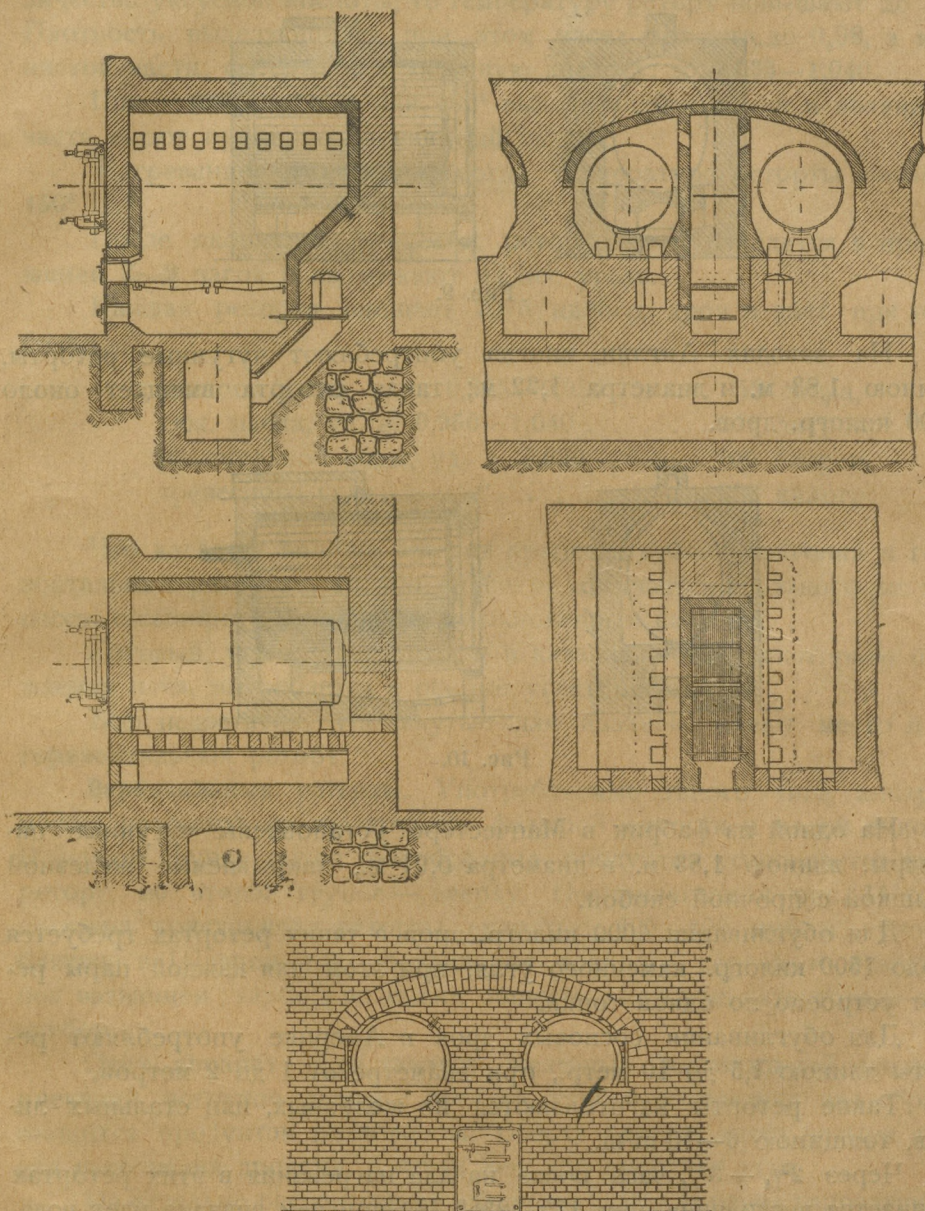


Рис. 8.

не успевая пройти в 6-ти вершковое пространство, распространяются и обогревают переднюю заслонку, откуда верхней частью камеры направляются к выходу в своде камеры и идут в дымовую трубу.

На некоторых заграничных заводах сухой перегонки вмазываются в печь пять реторт, каждая диаметром 0,86 м. и длиною

2,74 метра. Таких размеров реторта вмещает около 0,936 куб. м. дров и требует для процесса перегонки около 115 килогр. каменного угля.

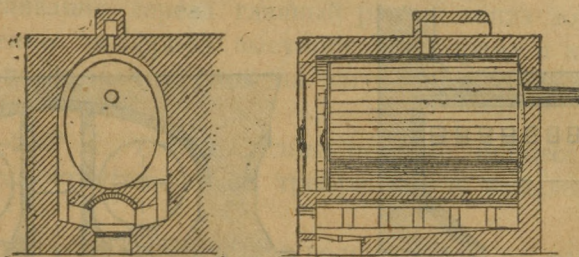


Рис. 9.

На заводах Англии иногда употребляют чугунные реторты, длиною 1,83 м. и диаметра 1,22 м.; такая реторта вмещает около 2000 килогр. дров.

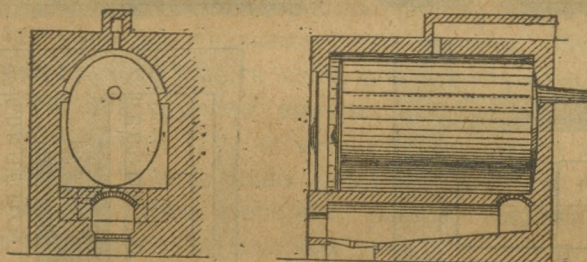


Рис. 10.

На одной из фабрик в Манчестере установлены чугунные цилиндры, длиною 1,83 м. и диаметра 0,91 м., закрываемые железной крышкой с прочной скобой.

Для обугливания 6000 килогр. дров в таких ретортах требуется около 1500 килогр. каменного угля; при этом для каждой пары реторт устроено по одной топке.

Для обугливания сосновых дров в Америке употребляют реторты длиною 1,5 до 10 метр., при диаметре от 1 до 2 метров.

Такие реторты изготовляются из железных, или стальных листов, толщиной 6—10 м/м.

Через $2\frac{3}{4}$ — $3\frac{3}{4}$ часа после начала нагревания в этих ретортах начинается дестилляция при $175-235^{\circ}$ Ц., при чем вначале идет вода, окрашенная в зеленоватый цвет, вследствие содержания небольшого количества медных солей (от холодильника), плотностью 1,0075 до 0,010. После чего из холодильника вытекает прозрачная жидкость, плотностью 1,000, содержащая вначале только незначительное количество уксусной кислоты. Потом идут легкие масла вместе с водой уд. в. 0,87—0,88. Эти масла бывают окрашены в темно-красный цвет и в толстом слое кажутся почти черными.

Нагревание реторты в первые 12—15 часов ведут не выше 288, Ц. По мере нагревания плотность легких масел постепенно повышается и как только дистилат станет содержать значительное количество уксусной кислоты, то температуру реторт повышают до 315°. Плотность выделяющихся при этом масел доходит до 0,98, а водянистой части, содержащей уксусную кислоту, до 1,035—1,040.

При температуре гонки 400° выделяющиеся масла и водянистая часть имеют примерно одинаковый уд. вес.

Нагревание оканчивают, когда температура реторты достигает 450° Ц.

После окончания процесса, реторте дают охладиться в продолжении 8—9 часов и выгружают из нее уголь.

Каждая реторта вмещает 2075 килогр. дров и дает при перегонке

легкого масла, уд. в. 0,875—0,950	52 литра,
тяж. масла, уд. в. 0,950—1,040	278 литров,
подсмольной воды, уд. в. 1,020	700 литров,
древесного угля	686 килогр.

Что касается вообще ведения процесса сухой перегонки в горизонтальных ретортах, то оно ничем не отличается от такого же процесса, описанного при работе обыкновенных казанов.

Готовый уголь, также как и в казанах, после некоторого охлаждения печи, выгребается в особые углетушители.

Все недостатки, упомянутые для казанов, имеют место и для горизонтальных реторт.

Вертикальные реторты. Употребляемые такого типа аппараты можно разделить на две группы: большой емкости и малой емкости. В первой группе выход газообразных продуктов устраивается внизу реторт, во второй группе — сверху. На прилагаемом рис. 11 представлена конструкция реторты, емкостью 300—400 куб. м., употребляемая в Швеции для обугливания хвойного дерева и известная под названием „карбо“, по имени общества, которое патентовало этот прибор.

Этот аппарат представляет железный вертикальный цилиндр, имеющий вогнутое днище с сточной трубой по середине для образовавшихся продуктов разложения. Вверху реторта имеет четыре люка для наполнения дровами, а внизу люк для выгрузки угля.

Из отдельно расположенной топки продукты горения направляются по винтообразным ходам около поверхности реторты и далее соединяются в общую трубу, проходящую через средину реторты.

На $\frac{1}{3}$ высоты снизу реторта футеруется огнеупорным кирпичем для предохранения от действия непосредственно пламени из топки печи; на остальной же части высоты продукты горения, проходя по винтовому ходу, непосредственно обмывают железные стенки реторты.

В центральную железную трубу реторты, через особые патрубки, входят не успевшие сконденсироваться газы и пары и необходимое количество воздуха. Газы сгорают в трубе и последняя сильно прогревает центральную часть загруженных в реторту дров.

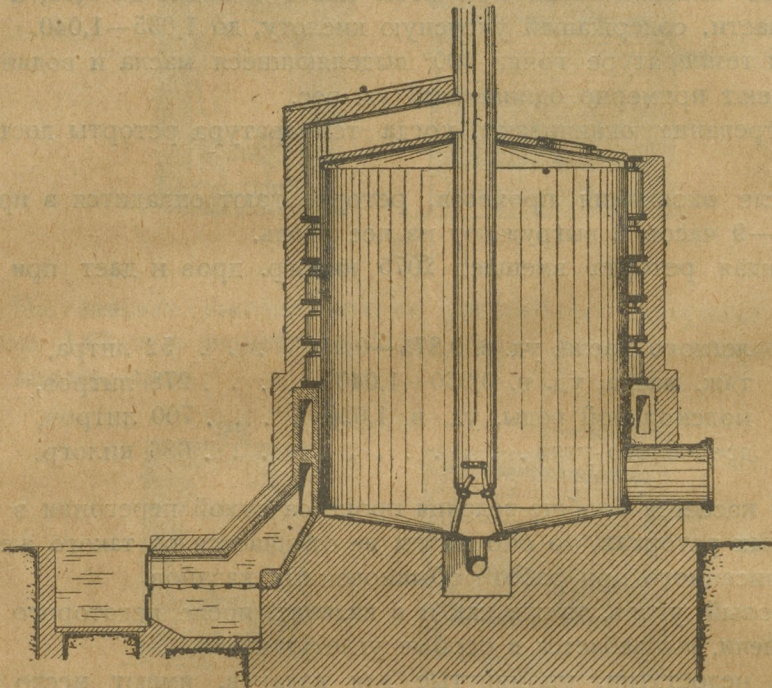


Рис. 11.

По принципу и конструкции эта печь весьма похожа на так называемую боснийскую реторту, представленную на рис. 12.

Эта реторта представляет железный цилиндр, емкостью на 50 куб. м. дерева, с проходящими внутри жаровыми трубами. Продукты горения из топки направляется по спиралеобразным ходам и поступает в жаровые трубы.

Операция загрузки реторт дровами, обугливание и выгрузка готового угля продолжается 5—6 дней.

Кроме этих реторт в практике на некоторых русских заводах применяют вертикальную реторту, емкостью около 1 куб. саж., представленную на рис. 13. Такая реторта имеет диаметр около 2 арш., при высоте 7 арш. Сверху имеет люк для загрузки дров, а снизу — для выгрузки готового угля. Вверху реторты устраивают патрубок для выхода продуктов сухой перегонки в соединенный с ним холодильник.

Реторту нагружают дровами 8 или 12 верш. и такой толщины, какая получится при расколе 3—4 верш. дерева на 8 частей. Верхний люк замазывается глиной. Через 3—5 часов, а при установившейся

заводской работе через $1\text{--}1\frac{1}{2}$ часа, из холодильника начинает идти погон; через 3—4 часа выделяются газы. Через несколько часов выделение газов ослабляется, после чего начинают топить сильнее.

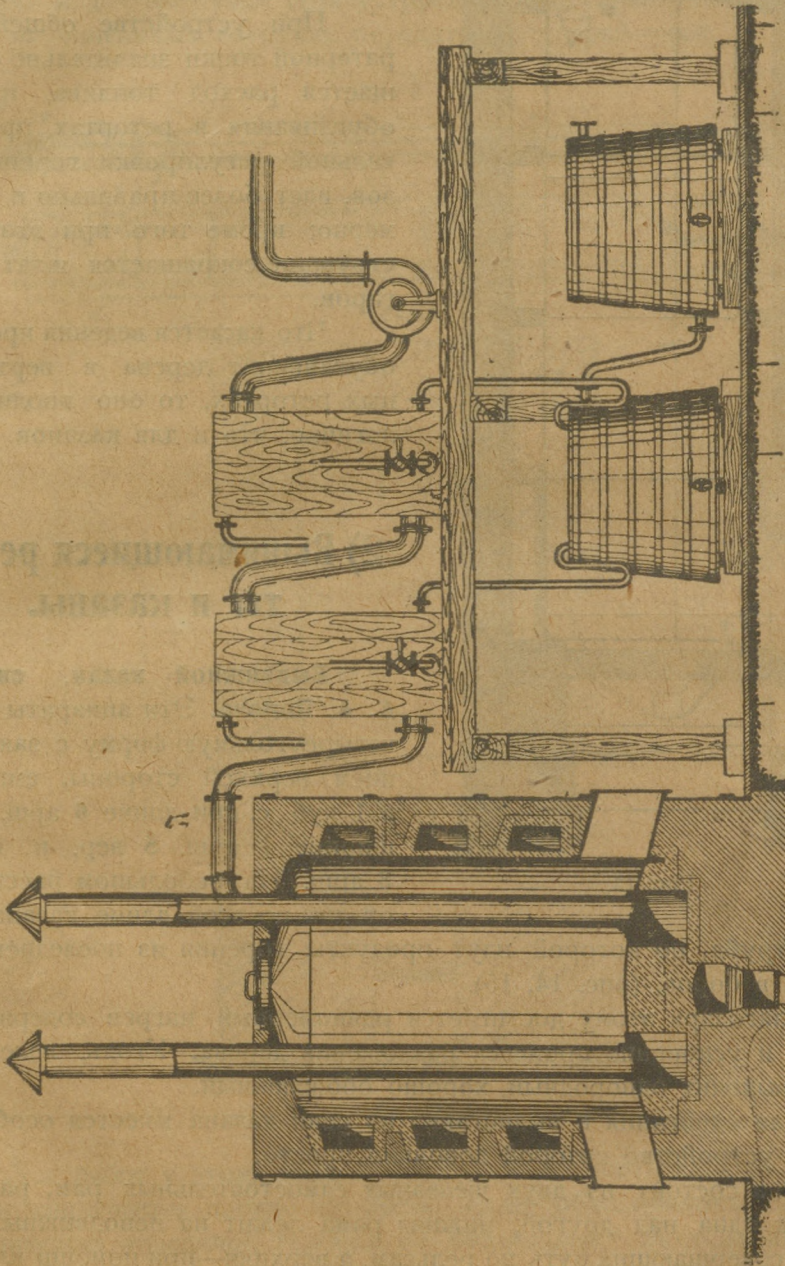


Рис. 12.

Обычно топки делают для каждой реторты отдельно, в некоторых случаях — одну топку на две реторты.

При устройстве нескольких реторт на заводе, некоторые техники рекомендуют их располагать не по прямой линии, а кольцом

и устраивать общую генераторную топку, расположенную в центре кольца. Дымоходы от генератора направляются под землей к каждой паре реторт и под ними разделяются на два канала.

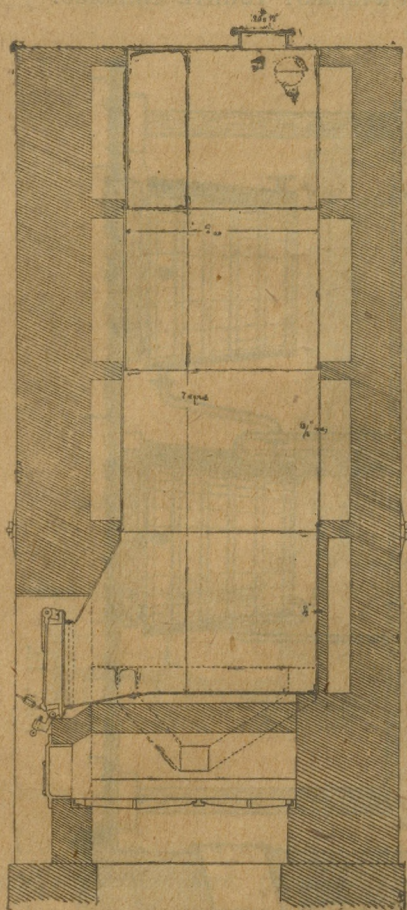


Рис. 13.

При устройстве общей генераторной топки значительно сокращается расход топлива, процесс обугливания в ретортах, при правильной регулировки горения газов, идет более правильно и равномерно; кроме того при этой конструкции сокращается штат кочегаров.

Что касается ведения процесса обугливания дерева в вертикальных ретортах, то оно вполне аналогично, что и для казанов.

2) Вынимающиеся реторты и казаны.

Выдвижной казан, системы А. А. Попова. Эти аппараты имеют четырехугольную форму с закруглением верхней стороны, емкостью в 1 куб. с. при длине 6 арш. 12 в., ширине 1 арш. 8 вер. и высоте 3 арш. На небольшом расстоянии от дна по всей длине казана про-

ходит труба, по которой идут продукты горения из последнего дымохода в боров, (рис. 14, 15).

Благодаря этому достигается равномерный нагрев содержимого казана и ускорение процесса разложения дерева. Уголь, вследствие этого выходит однородный, хорошо обожженный.

Для вдвигания и выдвигания из печи казана имеется особая тележка, устройство которой довольно просто.

Она состоит из двух железных самостоятельных рам, расположенных одна над другой; нижняя рама лежит на неподвижных осях колес, совершающих путь по рельсам, а верхняя—при помощи клиньев, роликов и бесконечного винта имеет движение вверх и вниз, фиг. 1 и 2.

Сама печь тоже имеет некоторую особенность: продукты горения (пламя) не касается стенок казана, на них только действуют горячие газы.

Этим достигается продолжительная служба казанов без ремонта,

—около 8—10 лет при толщине стенок железа всего в $\frac{3}{16}$ ". Кроме того казан, после 8—10-летней работы нисколько не изменяет своей формы, на нем незаметно ни вздутий, ни местных сокращений.

Для охлаждения вынутых из печи казанов, их нагрузки свежими дровами и для выгрузки угля устроен особый сарай—навес, куда казаны на описанных тележках перекатываются рабочими.

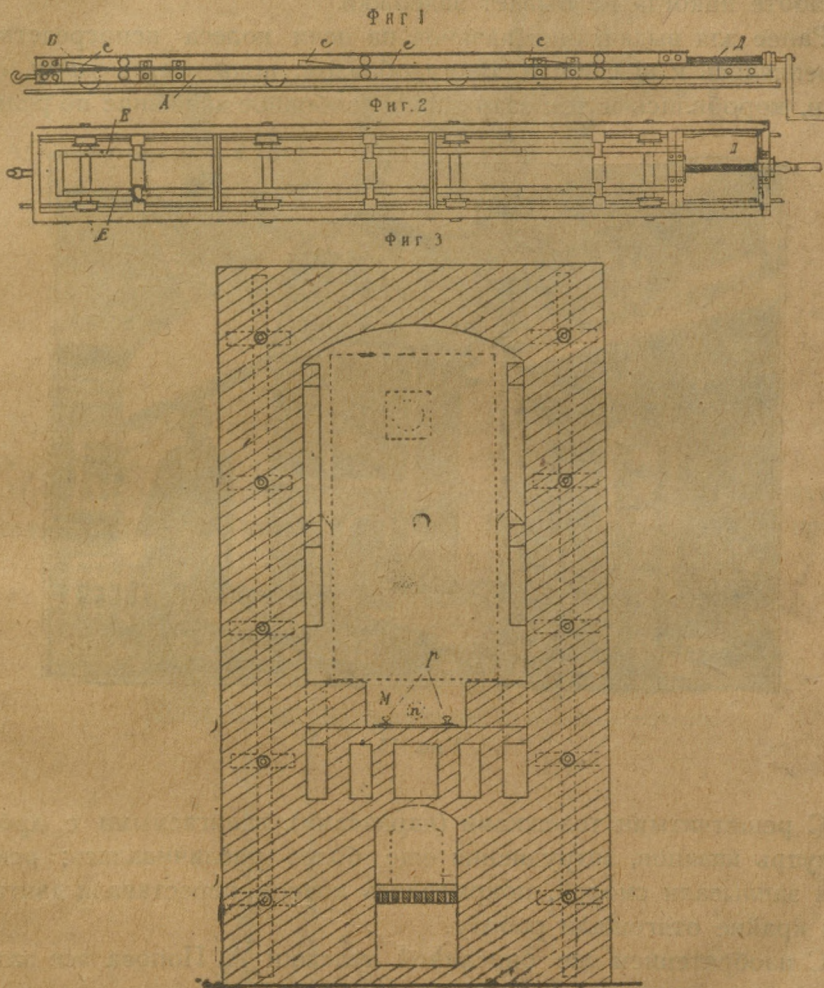


Рис. 14.

Ход работ с этими казанами следующий: нагруженный дровами казан закрывается плотно крышкой, щели обмазываются глиною и при помощи описанной тележки по подъездному пути казан вкатывается прямо в горячую печь.

После этого вращением рукоятки бесконечного винта верхняя рама тележки вместе с казаном опускается и казан становится на специально для этого устроенные в печи закраины (выступы). Тележка из-под казана выкатывается, печь закрывается крышкой и начинается

обугливание дерева. По окончании гонки, которая проходит также, как описано при обыкновенных казанах, печь открывается, под горячий казан подводится тележка, вращением винта рама поднимается, казан приподнимается, выдвигается из печи и отвозится охлаждаться. На его место тотчас же на той же тележке вкатывается другой казан со свежими дровами и т. д. Одна тележка обслуживает все казаны и в работе никогда не бывает задержки.

Ранее для выдвигания казанов из печи колеса непосредственно прикреплялись к казанам и, таким образом, подвергаясь жару, перегорали, коробились и тем затрудняли свободное движение по рельсам.

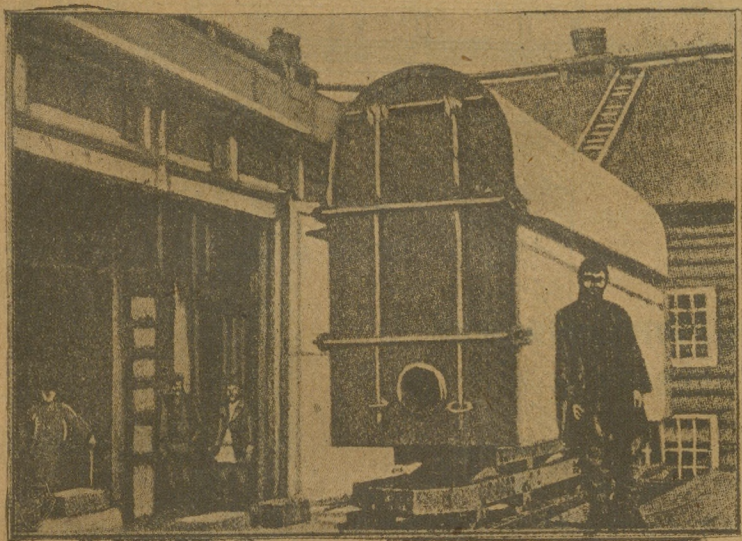


Рис. 15.

С решетчатыми тележками (каркасами), вдвигаемыми с дровами во внутрь казанов, затруднения еще более увеличивались; оси тележки заплывали смолой, покрывались коксом, переставали двигаться и тем крайне отягощали работу.

С изобретением же описанной тележки А. Попова все затруднения в этом отношении отпадают сами-собою.

Гонка казана, емкостью на 1 куб. с. продолжается от 24 до 30 часов, при чем топлива расходуется от 25 до 35% от веса загруженных в казан дров.

Что касается выхода продуктов, то из долголетней практики имеются следующие данные:

Из 1 куб. с. березовых дров получается 20—25 пуд. порошка с 65% содержанием уксусно-кислого кальция, от 2—2 п. 25 ф. 95% древесного спирта, 30—31 куль угля, весом каждый 2 п. 30 ф. и 8 пуд. смолы.

Из 1 куб. с. осиновых дров получается 18—20 пуд. порошка

с 65% содержанием уксусно-кальциевой соли, от 1 п. 20 ф. до 2 пуд. 95% древесного спирта, 32—35 кулей угля, весом каждый 2 п. 10 ф. и 9—10 пуд. смолы.

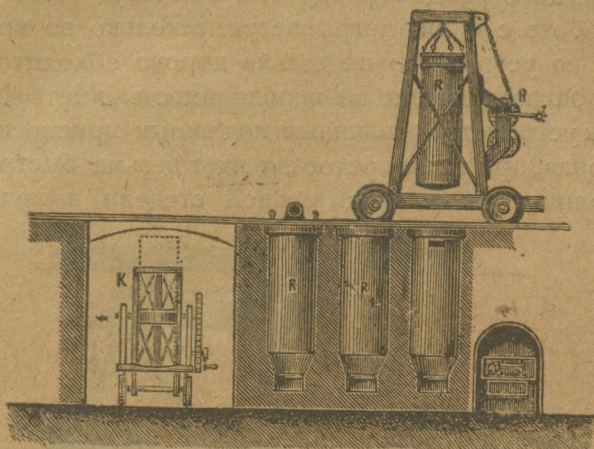


Рис. 16.

На устройство печи для указанного размера казана идет 10—12 тысяч кирпича.

Что касается преимуществ этих казанов, то они следующие:

1) значительная их емкость—1 куб. с. 2) обмен казанов простой

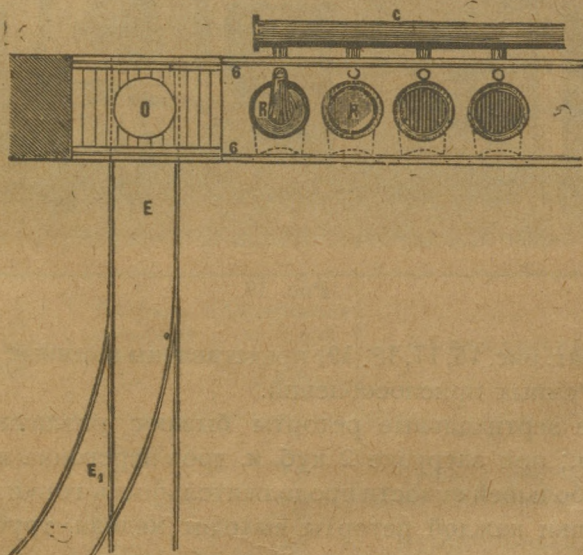


Рис. 17.

легкий и скорый; 3) продолжительная служба казанов без ремонта; 4) хорошие выходы продуктов сухой перегонки дерева; 5) довольно умеренный расход топлива на ведение процесса обугливания и 6) безусловная чистота в помещении казанов.

Вертикальные реторты. Вынимающиеся вертикальные реторты получили большое распространение во Франции.

Подобная конструкция реторт по замыслу очень рациональна и хотя при работе с ними выигрывается несколько во времени и расходе топлива, но устройство их весьма дорого обходится заводу.

Большая затрата падает на необходимость иметь двойной комплект реторт, на устройство различных подъемных приспособлений и пр.; кроме того гонка, при таких ретортах идет весьма быстро, вследствие чего могут понижаться в значительной степени выхода продуктов.

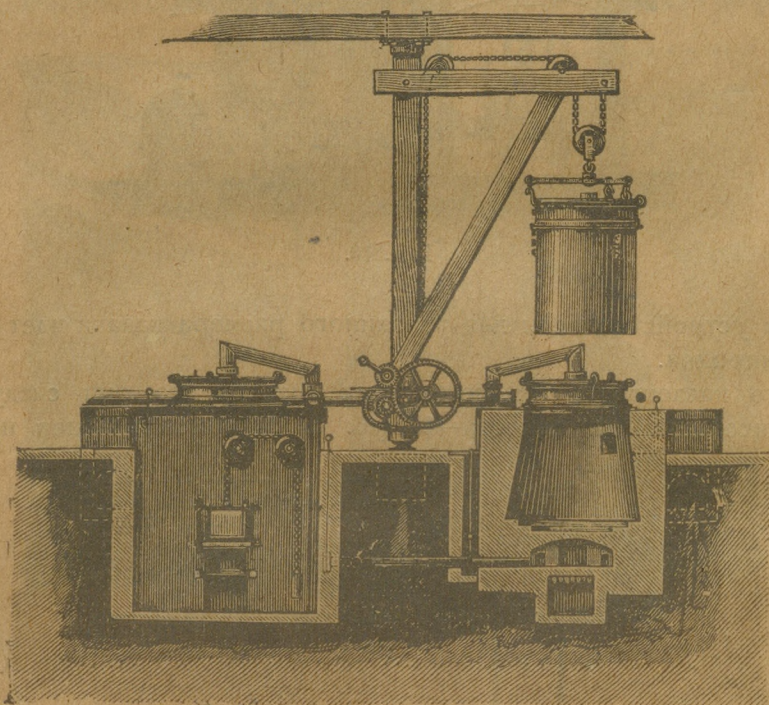


Рис. 18.

На прилаг. рис. 16, 17, 18, 19, представлены выемные реторты с показанием подъемных приспособлений.

Выемные вертикальные реторты бывают различной емкости от 2 до 5 куб. м.; при загрузке 2 куб. м. дров перегонка идет в течение 8 часов, при большей емкости продолжительность гонки увеличивается.

Из крышки каждой реторты выходит медная труба, отводящая продукты перегонки в магистральную трубу, которая далее соединяется с холодильником.

Подъем и опускание реторт производится при помощи особого крана, устройство которого понятно из приложенных рисунков.

Загруженную реторту дровами при помощи крана опускают в печь, соединяют ее патрубком с холодильником и ведут процесс гонки также, как описано было раньше.

После окончания обугливания дерева, горячую реторту раз'единяют от холодильника, вынимают ее из гнезда печи, а вместо нее вставляют новую реторту со свежезагруженным материалом и т. д. Словом, поступают так же, как при работе с выдвигающимися казанами

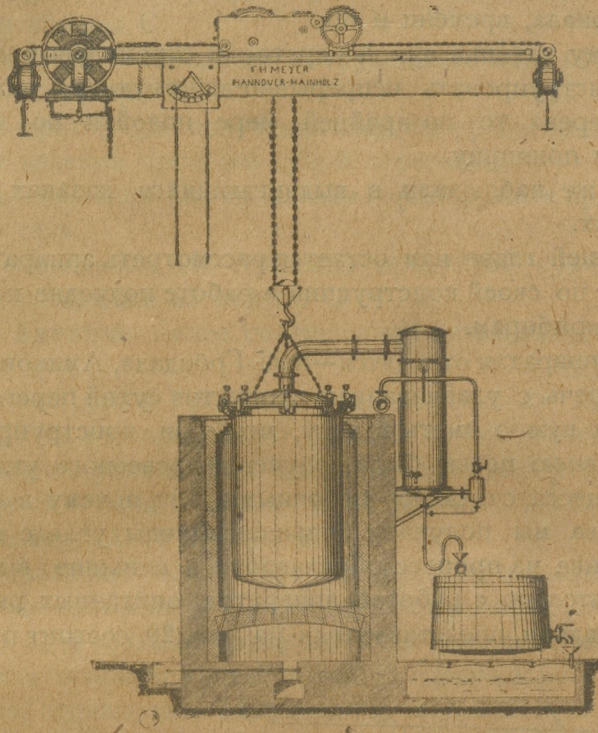


Рис. 19.

Для иллюстрации работы реторт, емкостью на 4,5 куб. м. дров, приведем следующую таблицу перегонки буковых дров.

Число- часов пере- гонки.	Скорость вытекающе- го дистиллата в 15 сек.	Содержание укусной кислоты в ‰/‰.	Примечание.
1 . . .	250 куб. с.	—	Буковых дров загру- жено 1.600 килогр.
2 . . .	200 " "	3,5	
3 . . .	220 " "	5,0	
4 . . .	300 " "	11,0	
5 . . .	375 " "	13,0	На обугливание израс- ходовано 300 килогр. кокса.
6 . . .	340 " "	13,0	
7 . . .	300 " "	15,0	
8 . . .	300 " "	17,0	
9 . . .	350 " "	16,0	Подсмольной воды по- лучено 795 литров.
10 . . .	300 " "	15,0	
11 . . .	250 " "	13,0	
12 . . .	250 " "	12,0	
13 . . .	300 " "	10,0	
14 . . .	0 " "	0.	

II. Непрерывно действующие аппараты.

Непрерывность в работе всякого аппарата в производстве имеет обычно большое экономическое значение в смысле расходования энергии, материала, времени и пр.

Вот почему техника сухой перегонки стремилась все время, если не строго конструировать непрерывно-действующие аппараты для обугливания дерева, то по крайней мере подойти по возможности ближе к этому принципу.

Мы это уже наблюдали в выдвигающихся казанах и вынимающихся ретортах.

В настоящей главе нам остается рассмотреть аппараты, которые весьма близко по своей конструкции и работе подходят к непрерывно действующим приборам.

К таким аппаратам относятся—печь Грönдаля, Аминова и, наконец, генераторная печь с улавливанием продуктов сухой перегонки дерева.

При этом нужно иметь в виду, что при конструировании этих аппаратов главной целью было получение древесного угля, а жидкие продукты процесса считались побочными; вот почему в печах Грönдаля и Аминова мы получаем большие выходы угля с минимальной затратой топлива на процесс обугливания и меньшие выходы дистиллатов, сравнительно с работой аппаратов, описанных ранее.

Печь Грönдаля, представленная на рис. 20, состоит из следующих частей.

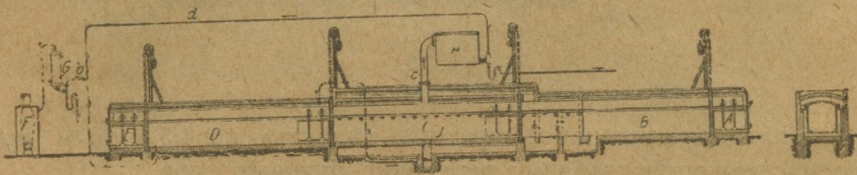


Рис. 20.

А—камеры, длиною 3,5 м., шириною 1,5 м. и высотой 2,0, сложенной из кирпича, куда вкатывается вагонетка с нагруженными дровами для обугливания.

В—камеры, длиною 38 м., высоту 2,6 и шириною 1,95 м., отделяемой от камеры **А** особой заслонкой и служащей для предварительного подогревания дерева.

С—камеры, длиною 26 м. и такого же профиля, как камера **В**. Эта часть печи устраивается из железа и предназначена собственно для обугливания дерева. Она с обеих сторон отделяется особыми заслонками, как от камеры **В**, так равно и другой камеры **Д**, служащей для охлаждения полученного угля.

Камера **С** обогревается горячими продуктами горения, а продукты сухой перегонки направляется по трубе **С** в особый холодильник **Н**.

Д—камеры, длиною 20 метр. и с таким же профилем, как камера

С, служит для охлаждения готового угля. Через эту камеру пропускают несконденсированные газы из холодильника Н, а также и генераторные газы из Г. Газы, проходя через накаленный уголь, охлаждают последний и вместе с тем сами подогреваются перед вступлением в топку J, где сгорая, дают необходимое количество теплоты для нагревания камеры С.

Е—кирпичная камера для выгрузки вагонеток отделяется плотной заслонкой от камеры D.

Г—генератор для получения газа из древесных опилок, необходимых для ведения процесса сухой перегонки.

Г—холодильник для выделения парообразных продуктов из генераторного газа.

Н—холодильник для сгущения продуктов сухой перегонки дерева, выделяющегося из камеры С.

Печь Аминова. Более совершенной печью является печь системы „Аминов“.

Это печь, как и Грönдаля, рис. 21, состоит из нескольких камер: камеры А, где происходит процесс сухой перегонки, камеры В— для охлаждения угля и трех изоляционных камер С. Две из последних находятся — одна в начале печи, другая — в конце ее, третья же отделяет камеру А от камеры В.

Изолирование камер друг от друга производится посредством подъемных железных дверей, которые, по опускании, садятся на устроенные вверху печи водяные затворы и затем прижимаются к соответствующим стенкам особыми эксцентриками с внешней регулировкой.

Дрова, подлежащие обугливанию, подаются в печь распиленными в вагонетках. Трехметровые поленья (кругляки, диам. 12—18 см.) пилятся каждое на шесть частей; таким образом, длина вводимых в печь поленьев равна 50 см. Геометрический объем вагонеток равен 9 куб. м. ($3 \times 2 \times 1,5$ м.); каркас их сделан из углового железа, решетчатые стенки — из легкого обручного железа.

Вагонетки, наполненные дровами, вкатываются в ручную через боковую дверь изоляционной камеры и здесь, при помощи поворотного круга, поворачиваются в ряд с уже находящимися в печи вагонетками. Затем, поднимая соответствующие двери и при помощи шестисильной лебедки проталкивают нагруженную вагонетку в камеру А, а верхнюю вагонетку с готовым углем — в камеру, отделяющую камеру А от камеры охлаждения В.

Продолжительность этой операции составляет около полминуты. Автоматический тормоз („собачка“), препятствует ряду вагонеток скатываться вниз в камеру А.

Вагонетка с готовым углем перекачивается в камеру охлаждения при помощи зубчатки со внешним приводом и соответствующей рейки между колесами вагонетки.

Соответственно движению этой последней вагонетки входят в камеру охлаждения, крайний вагон с охлажденным уже углем переме-

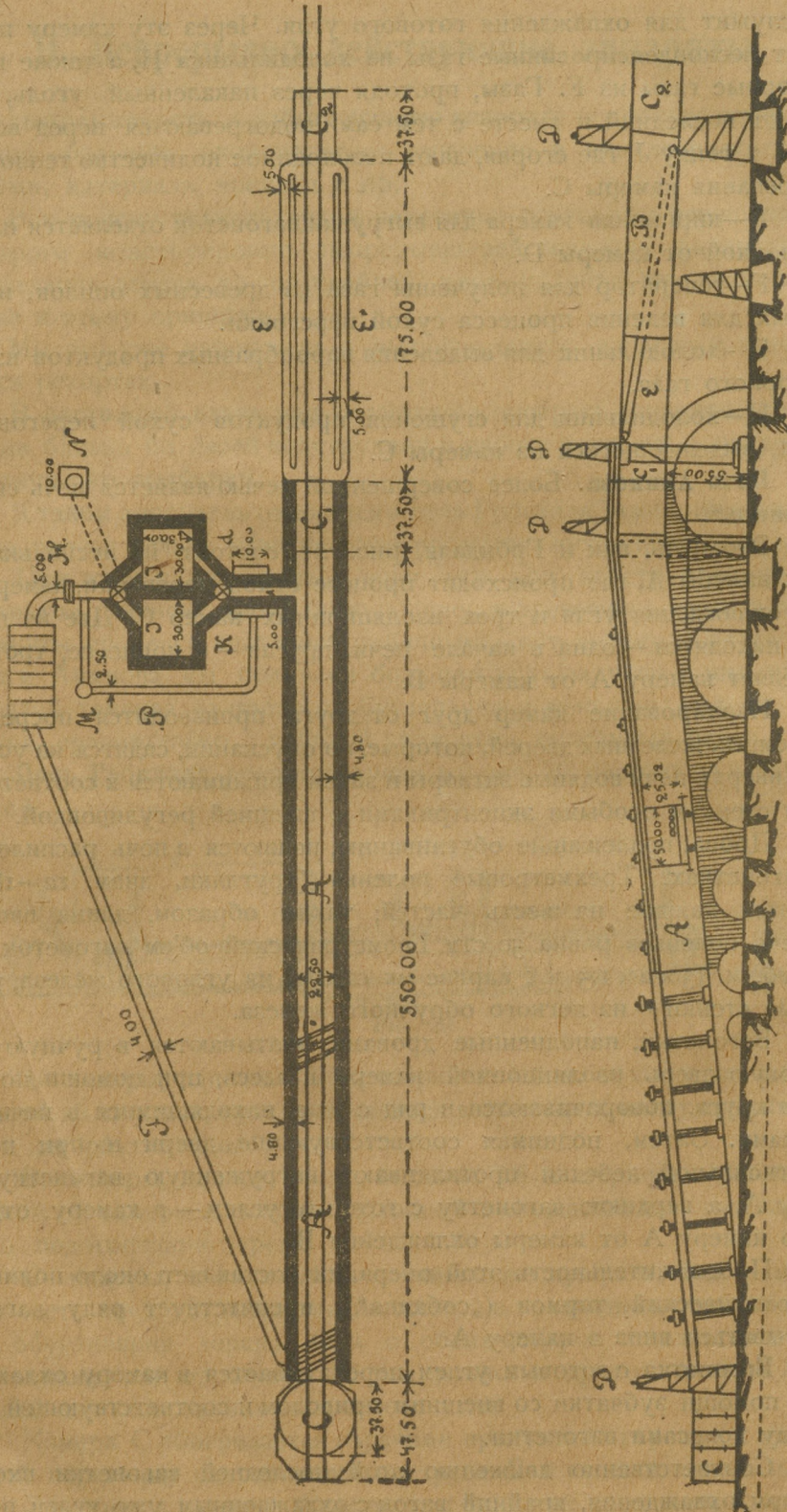


Рис. 21.

щается в последнюю изоляционную камеру, выкатывается отсюда через обычного типа железные двухстворчатые двери и разгружается.

Производительность в день такой печи равна 14 вагонеткам, т. е. около 90 куб. м. готового угля.

В камере А помещается одновременно 16 вагонеток, в холодильной камере В — 5 вагонеток; продолжительность сухой перегонки 25,5 часов, а охлаждения — 8,5 часов.

Камера А построена из кирпича при толщине стен в 480 мм. и свода в 360 мм.; вся эта часть печи покоится на кирпичных арках.

Что касается камеры В для охлаждения, то последняя состоит из клепанного железного ящика с таким же днищем.

Необходимое количество теплоты в виде нагретых газов до 500°C . для сухой перегонки дерево подается в печь через особую трубу, расположенную в наивысшем месте камеры А.

Для этой цели пользуются не конденсирующимися продуктами сухой перегонки дерева, которые, проходя через камеру А сверху вниз, отдают теплоту дереву, охлаждаясь с 500° — примерно до 90°C .

При опускании газов вниз камеры, они обогащаются продуктами перегонки дерева как конденсирующимися, так и неконденсирующимися.

В печах же Грёндаля с горизонтальной камерой и при обогревании через железные стенки, температура у топки около 360°C ., а при выходе — около 240°C .

В печах системы „Аминов“, вследствие понижения температуры внизу до 90°C ., камера А является также и холодильником для наиболее тяжелых и наименее ценных продуктов сухой перегонки, которые собираются внизу и вытекают через особо устроенный смоляной затвор. Более же легкие части продуктов перегонки, как то: древесный спирт, уксусная кислота, скипидар и пр. выходят в виде паров через трубу F, расположенную внизу камеры А и поступают в холодильник G.

Во избежание излишней конденсации ценных продуктов отгона внутри трубы F, вся она обернута войлоком и одета покровом из деревянных пластинок.

Подобной изоляцией достигается, что, несмотря на 45-метровую длину трубы, температура проходящих ее газов и паров понижается на этом пространстве всего на пять градусов, т. е. с 90° — при выходе из камеры А, до 85° — при входе в холодильник G.

Необходимое для просасывания газов через холодильник разрежение, а также напор, нужный для дальнейшего их движения, доставляются вентилятором H, делающим 300 оборотов в минуту при расходе 4 лощ. сил.

Количество прогоняемых им газов в единицу времени и температура их за все время работы почти одинаковы; после прохождения вентилятора газы получают некоторое давление. В печь, при наладившемся ходе, подается все время одинаковое количество нагретого газа и во всяком случае меньшее, чем то, которое прогоняется через

холодильник; сюда присоединяется неконденсирующаяся часть продуктов перегонки из камеры А. Поэтому вслед за вентилятором Н установлен особый водяной регулятор давления М, который посылает в печь газ под неизменным давлением, около 15 мм. водяного столба, т. е. строго определенное количество его. Весь же избыточный газ по трубе Р поступает в топку L, где и сгорает.

Необходимое для питания печи количество газа поступает через перекидной клапан К в один из газонагревателей; здесь он нагревается до нужной температуры и, пройдя второй перекидной клапан, по трубе О опять вступает в камеру А и т. д.

В то время, как один из нагревателей отдает теплоту проходящему через него газу, — другой стоит в нагреве. Нагрев производится топочными газами особой топки L, питаемой отчасти неконденсирующимися горючими газами из трубы Р, отчасти всевозможным сборным топливом, напр., опилками, корой, гнилушками и пр.

Топочные газы через перекидной клапан поступают в нагреваемый перегреватель сверху его и, пройдя другой перекидной клапан N, уходят в атмосферу.

Когда температура поступающих в камеру А газов падает ниже установленного предела, перекидывают клапаны, — и регенераторы меняются функциями.

Расход топлива 4—5% от веса обугливаемого дерева.

Вся операция углежжения в печи Аминова, включая и охлаждение длится около 36 часов. Производительность единицы объема таковой печи: 1 куб. м. полного объема дает в год около 80 куб. м. угля, и 1 куб. м. полезного объема (действительно заполненного дровами) — свыше 160 куб. м. угля.

Соответствующие цифры для печи Шварца: на 1 куб. м. полного объема — около 35 куб. м. угля.; на 1 куб. м. полезного объема около 45 куб. м. угля.

Качество получаемого угля в печи Аминова вполне гарантировано, уход за печью — прост и обугливаемое дерево используется до конца: в виде угля, конденсатов и потребляемых в топке горючих газов.

Что касается расхода воды для охлаждения конденсатов в холодильнике, то он выражается цифрой 550 литров в минуту; включая сюда воду для охлаждения угля в камере, получим полный расход 750 литров в минуту. Для этой цели требуется насос, мощностью в 20 лш. сил.

В заключение не лишнее здесь провести работу одной печи системы „Аминов“ за год.

Переработано дров — 35000 куб. м. = 3570 куб. с.

Получено:

угля	30400 куб. м. = 3100 куб. с. = 310000 пуд.
смолы	456 м. т. = 28272 пуд.
укусно-кислой извести	456 „ „ = 28272 „
древесного спирта	72,2 „ „ = 4476 „
скипидара и др. масел	57 „ „ = 3534 „

Холодильники, расчет и конструкция.

Холодильники в сухой перегонке дерева играют громадную роль, как при первичной переработке дерева на подсмольную воду, смолу и уголь, так равно и в дальнейшей переработке подсмольной воды на уксусную кислоту, метиловый спирт, ацетон и пр.

Рациональное устройство холодильников и правильный расчет их поверхности охлаждения имеет важное значение для успеха операции, увеличения выхода продуктов и качества последних.

К каждому холодильнику необходимо предъявлять в зависимости от назначения, соответствующие требования относительно рода материала, из которого его следует сделать; конструкции, величины поверхности охлаждения, способа охлаждения водой, воздухом, или тем и другим вместе и пр.

Пары, или горячие газы, по выходе из аппарата, при помощи соединяющей трубки поступают в холодильник, стенки которого, поглощая теплоту, пары конденсируют, а газы охлаждает; поэтому очевидно, что успех охлаждения будет зависеть не от объема холодильника, а от величины его поверхности, а также от разности температур охлаждаемого вещества и стенок холодильника; чем эта разность более, тем лучше будет работать холодильник.

Поэтому стенки холодильника могут продолжать поглощение теплоты в том случае, если они способны передавать ее другому окружающему их подвижному и теплопроводному веществу, для чего обыкновенно применяют воду, воздух, или то и другое вместе.

В зависимости от охлаждающей среды холодильники подразделяются на водяные, воздушные и смешанные.

При конструировании всякого холодильника, для рационального действия его, необходимо заботиться о том, чтобы охлаждающая и охлаждаемая среда имела бы прямо противоположное движение.

Кроме того, весьма важным условием при устройстве холодильников является такая конструкция, которая позволяла бы легко ремонтировать их, очищать внутри и снаружи от приставших к поверхности посторонних веществ, которые иной раз в значительной степени делают стенки слабо проводящими теплоту, а иногда, накапливаясь в значительном количестве, закупоривают его совсем.

Как было уже указано выше, при устройстве холодильника громадную роль играет правильно определенная поверхность охлаждения; определение последней производят или на основании практических данных для данного случая или же рассчитывают ее теоретически.

Величина охладительной поверхности определяется тремя главными факторами. *T_m — средней разностью температур* между охлаждаемой и охлаждающей средой, при чем, так как при охлаждении различают два периода, а именно: конденсацию (ожижение) пара вещества и охлаждение уже конденсированного пара, то определяют T_m два раза.

K_1 — коэффициентом передачи теплоты в 1 час между паром и жидкостью, определяемым по формуле

$$K_1 = 750 \sqrt{Vd} \sqrt[3]{0,007 + Vf}$$

для медных труб, где Vd — начальная скорость пара при входе в холодильник в метр. в секунду и Vf — средняя скорость охлаждающей воды в метр. в секунду.

K_2 — коэффициентом передачи теплоты между конденсированным паром вещества и охлаждающей водой в 1 час; эта величина определяется по формуле

$$K_2 = \frac{200}{\frac{1}{1 + 6\sqrt{V_1}} + \frac{1}{1 + 6\sqrt{V_2}}},$$

где V_1 и V_2 представляют скорости одной и другой жидкости в метрах в секунду.

Называя для первого периода, т. е. для конденсации пара H_1 — поверхность холодильника в метрах, а через C_1 — количество теплоты в калориях, которое нужно поглотить для конденсации пара, а те же величины для второго периода через H_2 и C_2 , получим

$$H_1 = \frac{C_1}{K_1 T_m} \quad \text{и} \quad H_2 = \frac{C_2}{K_2 T_m}.$$

$$H = H_1 + H_2.$$

Для определения средней разности температур T_m пользуются следующим уравнением.

$$T_m = \frac{T_a \left(1 - \frac{P}{100}\right)}{\ln \frac{100}{P}} = \frac{T_a - T_e}{\ln \frac{T_a}{T_e}},$$

где T_a — начальная разность температур, T_e — конечная разность температур и.

$$T_e = \frac{P}{100} \cdot T_a.$$

Для пояснения этого расчета положим, холодная жидкость вступает в противотоочный холодильник с $t_1 = 10^\circ \text{Ц.}$ и вытекают из него с $t_2 = 80^\circ \text{Ц.}$ Теплая жидкость вступает с $t_3 = 100^\circ \text{Ц.}$, а вытекает с $t_4 = 50^\circ \text{Ц.}$ Определить среднюю разность температур T_m ?

Наибольшая разность температур $T_a = 50 - 10 = 40^\circ$; наименьшая разность температур $T_e = 100 - 80 = 20^\circ$.

T_e составляет

$$\frac{100 \cdot 20}{40} = 50\% T_a,$$

значит, $p = 50$, а следовательно:

$$T_m = \frac{40 \left(1 - \frac{50}{100}\right)}{\ln \frac{100}{50}} = \frac{20}{0,6931} = 28,85^\circ \text{Ц.}$$

Все приведенные данные для K_1 и K_2 относятся к медным поверхностям; железные поверхности H должны быть больше на 10–20%, свинцовые — на 20–30%.

При температуре паров 40° и ниже, вычисленную поверхность H необходимо увеличить на 15–20%.

В случае применения холодильника, в виде змеевика, вычисленную поверхность H нужно утроить, так как $\frac{2}{3}$ поверхности стенок змеевика смачивается жидкостью и не принимают участия в охлаждении.

Пример. Предположим, что нам необходимо сконденсировать 100 килогр. пара с температурой 100° и охладить до 15°Ц. Пусть охлаждающая вода имеет в начале температуру 10°Ц. , а вытекает из холодильника с температурой 60°Ц. Скорость пара при входе в холодильник $Vd = 30$ м. в секунду, скорость воды $V_1 = 0,052$ м. в секунду.

Чтобы сконденсировать 100 килогр. пара необходимо отнять от него $(637 - 100) 100 = 53700$ калорий; далее, чтобы охладить 100 килогр. воды от 100°Ц. до 15°Ц. надо отнять $(100 - 15) 100 = 8500$ калорий.

Средняя разность температур при конденсации $T_m (\text{конд.}) = 58,7^\circ \text{Ц.}$

Та же разность температур при охлаждении $T_m (\text{охл.}) = 27,7^\circ \text{Ц.}$

Искомая охлаждающая поверхность

$$H_1 = \frac{53700}{830 \cdot 58,7} \quad \text{и} \quad H_2 = \frac{8500}{212 \cdot 27,7},$$

где $K_1 = 830$ и $K_2 = 212$ для медной поверхности. След. $H_1 = 1,13$ кв. м. и $H_2 = 1,44$ кв. м.

Предположим, что холодильник будет устроен в виде змеевика, тогда H_2 надо утроить $1,44 \cdot 3 = 4,32$ кв. м. и, следовательно, полная поверхность змеевика будет $1,13 + 4,32 = 5,45$ кв. м.

Наивыгоднейшее отношение длины l и диаметра d змеевика получается из формулы:

$$\frac{l}{d} = 1,2 \frac{C\gamma}{T_m} \cdot \frac{\sqrt{Vd}}{\sqrt{0,007 + Vd}},$$

где C — общее количество теплоты в 1 килогр. пара и γ — вес 1 куб. м. пара.

Переходя к подсчету холодильников при сухой перегонке дерева, мы должны иметь в виду, что продукты, которые необходимо конденсировать и охладить, состоят из паров уксусной кислоты, древесного

спирта, смолистых веществ и значительного количества газов. Последняя составная часть — дистиллата, т. е. газы крайне затрудняют охлаждение получающихся продуктов и тем самым значительно увеличивают холодильную поверхность прибора.

Примерный подсчет поверхности такого холодильника можно произвести следующим образом.

Предположим, что в 1 час обугливается 100 килогр. воздушно-сухого дерева, которое дает 50 килогр. подсмольной воды и 25 килогр. газов.

Температуру выходящих паров и газов из перегонного аппарата в холодильник примем 300°Ц. , а из холодильника — 20°Ц.

Принимая свойства паров древесного уксуса примерно одинаковыми со свойствами паров воды, а газов — со свойствами воздуха и что пары древесного уксуса перегреты до 300°Ц. , получим:

$$\begin{array}{rcl} 50 (630 - 20 + 300 - 100) 0,475 & = & 35250 \text{ калорий} \\ 25 (300 - 20) 0,23 & = & 1610 \text{ „} \\ \hline \text{Итого . . .} & = & 36860 \text{ калорий} \end{array}$$

36860 калорий, которые необходимо отнять от продукта перегонки, чтобы древесный уксус сгустить в жидкость с температурой 20°Ц. , а выделяющиеся газы при том же процессе охладить так же до 20°Ц.

Принимая, как указано выше, температуру продуктов входящих в холодильник 30°Ц. , а выходящих из него 20°Ц. Температуру вступающей охлаждающей воды в холодильник 15°Ц. , а выходящей из него 50°Ц. , мы, на основании расчета средней разности температур, имеем для последней около 60°Ц.

Принимая коэффициент теплопередачи от пара через металлическую медную стенку в окружающую движущуюся воду около 1.000 кал. в 1 час с 1 кв. метр. при разности температур в 1° , а для газов тот же коэффициент только около 20 калорий, получим необходимую поверхность охлаждения

$$\begin{array}{rcl} \text{для паров} & \frac{35250}{60 \cdot 1000} & = 0,60 \text{ кв. метров,} \\ \text{для газов} & \frac{1610}{60 \cdot 20} & = 1,34 \text{ кв. метров.} \end{array}$$

Таким образом общая поверхность водяного холодильника должна быть 1,94 кв. метр.

При замене такого холодильника воздушным поверхность последнего должна быть около 33 кв. метр.; поэтому устройство воздушного холодильника представляет большой расход, в особенности, если принять во внимание, что холодильники для этой цели должны быть сделаны из весьма ценного материала — меди.

Указанный расчет холодильника мог быть правилен только в том случае, когда процесс сухой перегонки шел бы равномерно, т. е.

каждый час разлагалось бы 100 кил. дерева, но на самом деле, в практике этого не бывает; бывают периоды, когда процесс разложения дерева идет медленно, а с другой стороны наблюдаются периоды бурного разложения дерева с выделением несравненно большего количества продуктов перегонки, не соответствующих с количеством принятым для расчета в единицу времени.

Вот почему на практике поверхность холодильника для процесса сухой перегонки увеличивают в значительной степени по сравнению с величиной его, вычисленной теоретически.

При расчетах водяных холодильников для практики можно с успехом пользоваться данными Berch'a, который рекомендует на 18—20 куб. метр. разлагаемых дров делать медные холодильные трубы длиной 40 метр., при диаметре их в 150 м/м.

По другим данным, для реторт, емкостью на 0,2 — 0,25 куб. с. дров при продолжительности гонки 24 часа, поверхность медного холодильника должна быть не менее 80 кв. футов; при двухсуточной перегонке — около 50—60 кв. фут. По данным инженера Квятковского размеры удовлетворительных холодильников надо считать такими, чтобы на реторту, вмещающую $\frac{1}{2}$ куб. с. дров при продолжительности гонки 24—30 часов, приходилось 160—180 кв. фут. площади холодильников.

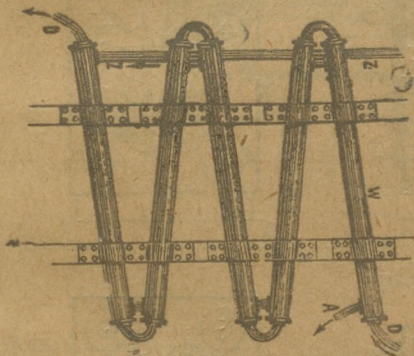


Рис. 22.

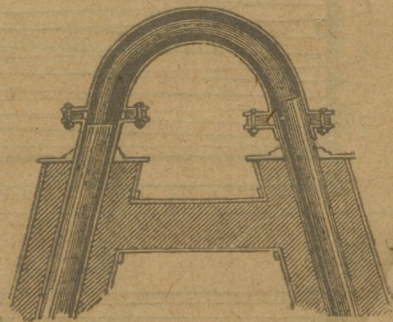


Рис. 23.

Для холодильников обычно употребляют медные трубы, которые при соединении с аппаратом имеют диаметр 6" и толщину стенок около $\frac{1}{16}$ ", непокрытую же часть водой трубы делают толщиной $\frac{1}{8}$ ". Медные трубы постепенно книзу уменьшают в диаметре и доводят последний до 3".

Материалом для изготовления холодильников служит главным образом красная медь, как менее поддающаяся раз'едающему действию выделяющихся кислых паров.

Иногда же устраивают железные холодильники, но последние весьма быстро раз'едаются парами уксусной кислоты.

Конструкция холодильников для первичной гонки бывает крайне разнообразна.

Из прилагаемых рис. 22, 23 представлена наиболее употребительнейшая конструкция холодильников.

Продукты сухой перегонки из аппарата направляются по трубе D, окруженной снаружи железной, или чугунной трубой W. Послед-

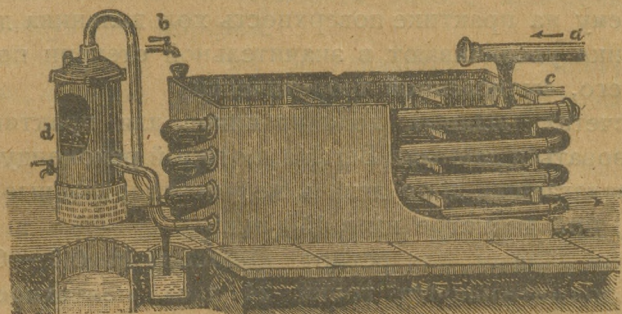


Рис. 24.

ние трубы соединяются между собой патрубками и служат для циркуляции по ним воды. Вода поступает трубою Z снизу и выходит по трубе A сверху. Отдельные медные трубы D соединяются между со-

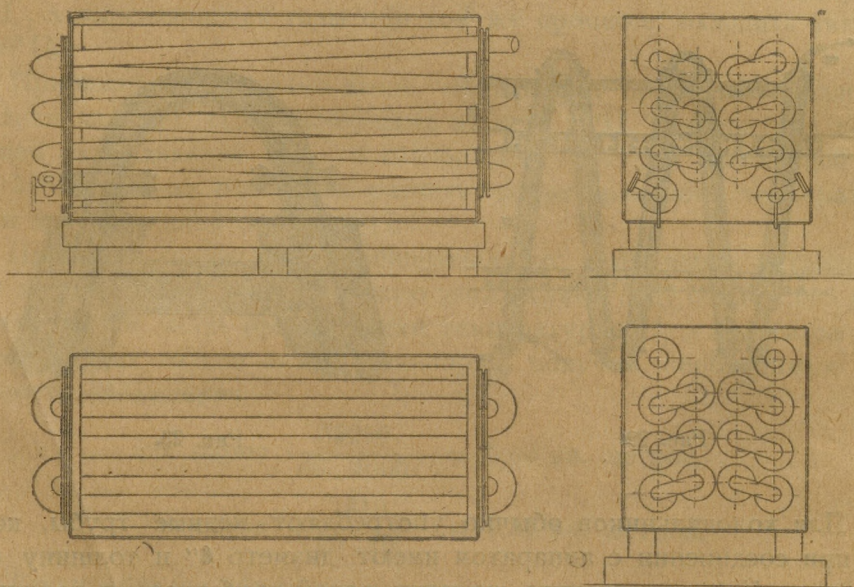


Рис. 25.

бою особыми изогнутыми патрубками (коленами), как представлено на рис. 23, что позволяет весьма легко снимать их для чистки холодильника от накопляющейся смолы.

Рис. 24, 25 представляет устройство ящичного холодильника, понятного из чертежа; труба a — для входа продуктов перегонки,

b — труба для впуска холодной воды, *c* — для выпуска нагретой воды, *d* — сосуд, наполненный известью для улавливания паров уксусной кислоты, уносимой газами под топку.

Подобный же ящичный холодильник изображен на рис. 26.

Наконец, рис. 27 представляет детальное устройство холодильника учебных заводов Красноуфимского промышленного училища.

Этот холодильник состоит из медных труб *d*, *d*, связанных между собою отъемными медными коробками *b*, *b*.

Трубы *d*, *d* сделаны из листовой меди и швы снаружи запаяны оловом. Коробки *b*, *b* помощью железных колец *a*, *a* и болтов плотно притягиваются к медной шайбе *c*, *c*, которая помощью потрубок *e*, *e* спаяна с трубами *d*, *d*.

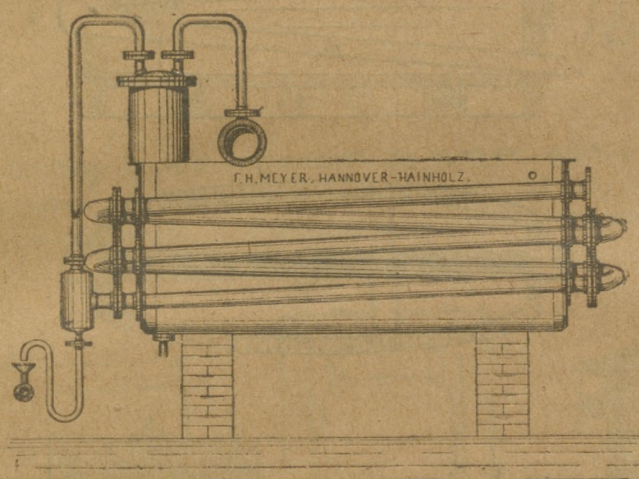


Рис. 26.

Для более плотного соединения между всеми фланцами проложен картон на сурике.

Общая поверхность холодильника около 3 кв. метр., что вполне достаточно для перегонки около 60 пуд. дров в сутки.

Толщина стенок медных холодильных труб около 0,75 м/м.

При скорости дестиллара 1,5 ведра в 1 час и температуры его 22,5° Ц., расходуется в холодильнике воды в среднем 20 ведер в 1 час. Температура вступающей в холодильник воды 8—10° Ц., выходящей от 50—60° Ц.

В заключение о холодильниках для первичной переработки дерева необходимо указать еще на необходимое приспособление при холодильниках, позволяющее промывать выделяющийся из холодильников газ и отделять от дестиллата.

На прилагаемом рис. 28 показан такой прибор, который одним патрубком соединяется с выходящей трубой холодильника, а другой

патрубок его сообщен с трубой, выводящей газ по назначению, напр., в топку перегонного аппарата.

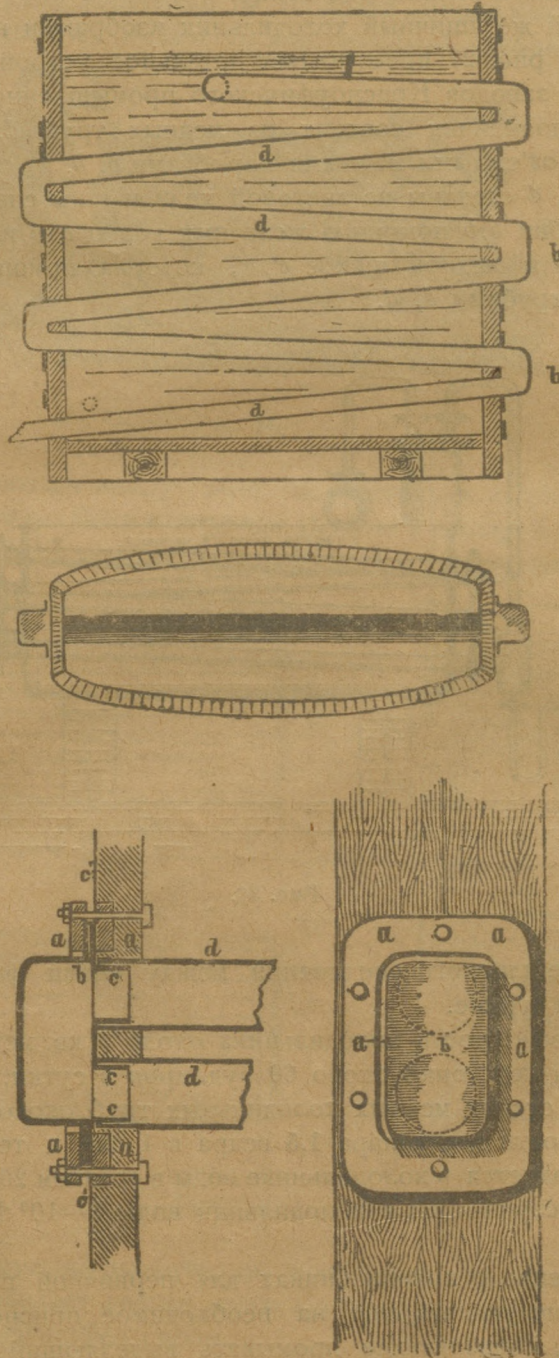


Рис. 27.

Труба из холодильника опускается почти до дна аппарата и, таким образом представляет гидравлический затвор.

Сбоку в прибор входит сифонная труба, по которой жидкий дистиллат сливается в резервуары.

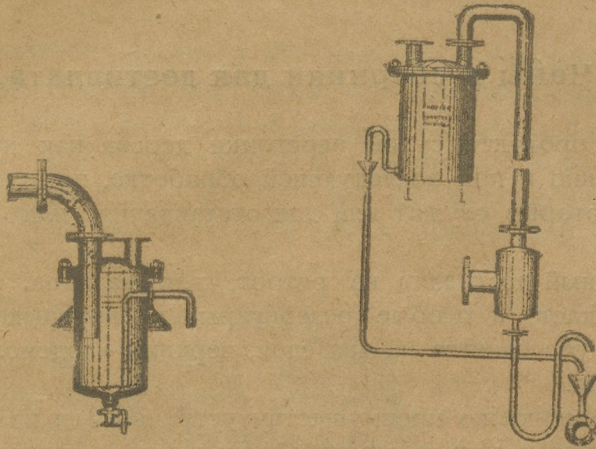


Рис. 28.

Такой прибор можно устраивать из чугуна, дерева или меди.

Что касается конструкции холодильников для других операций в сухой перегонке, напр., для дестилляции древесного спирта, уксу-

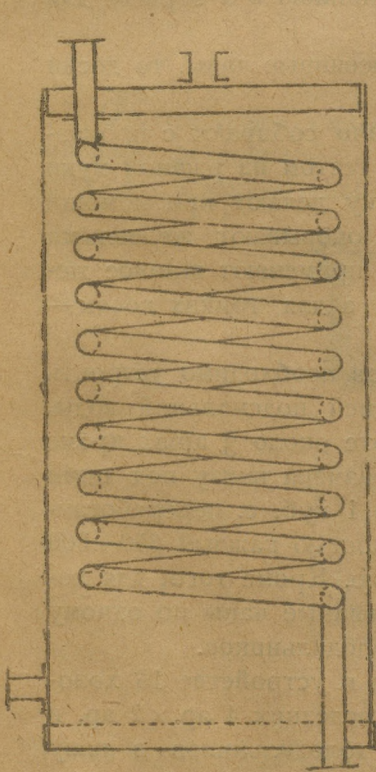


Рис. 29.

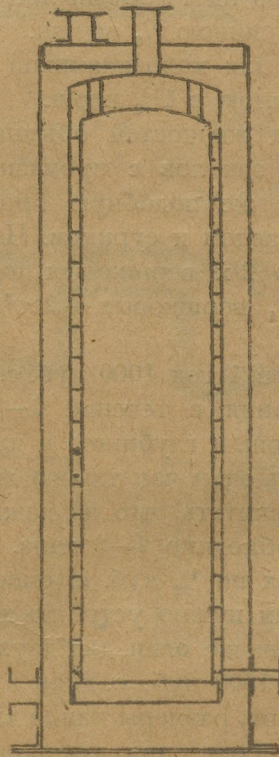


Рис. 30.

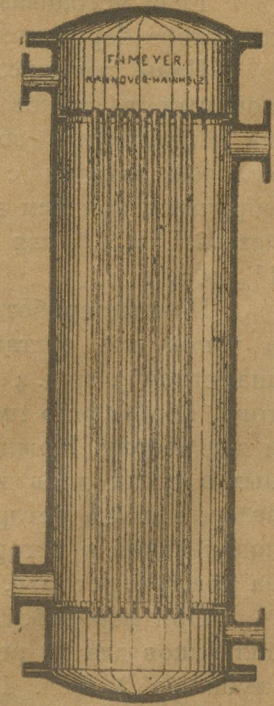


Рис. 31.

ной кислоты, ацетона, хлороформа и пр., то последние имеют самый разнообразный вид, что видно из приложенных рис. 29, 30, 31.

Чаны и сборники для дестиллата.

Жидкие продукты сухой перегонки дерева как при первичной гонке, так равно и при последующей обработке, поступают в особые приемники, которые служат или для отстаивания, или же для хранения.

Полученный дестиллат из реторт, или казанов, пройдя холодильник, стекает в особые резервуары, в которых он простым отстаиванием разделяется на два слоя, верхний—подсмольная вода и нижний—смола.

Эти приемники по преимуществу устраиваются из дерева в виде круглых, овальных, или четырехгранных чанов, обыкновенно с таким расчетом, чтобы в каждый из них вмещался дестиллат суточной переработки дерева, или же такого объема, чтобы смола успевала отстаиваться вполне до вторичной переработки подсмольной воды.

В зависимости от емкости перегонных аппаратов, числа их, устраиваются один, два, или несколько подобных приемников. Обычно для деревянных резервуаров идет еловый лес, толщиной в 2 вершка для баков и для бочек, толщиной $\frac{5}{8}$ вершк.

Если устраивают для холодильников деревянные чаны, то доски для этого берут толщиной в $1\frac{1}{2}$ верш.

Чаны для кислых жидкостей обыкновенно собирают с промазкой уторов, сучков и заколов с промазкой тестом из ржаной муки на силикате; для воды же подобную промазку делают при помощи меловой замазки с маслом и суриком. Чаны оковывают железными обручами, при чем для 2-х вершковых досок применяют шинное железо $2\frac{1}{2}'' \times \frac{1}{4}''$, для $1\frac{1}{4}$ вершковых — $2 \times \frac{3}{16}''$, а для тонких досок — $1\frac{1}{2}'' \times \frac{1}{8}''$.

При переработке в 1 год 1000 куб. с. дров необходимо устроить 9 чанов для отстаивания в течение 6—7 дней подсмольной воды, диаметром 3 арш. 4 верш. и глубиною в чистоте около 3 арш.; кроме того, необходимо иметь один чан такого же размера внизу под ними и два вверху. Можно считать, что на каждую 1 куб. с. переработанных в сутки дров необходимо 2—3 чана, емкостью каждый 250—300 ведер, при 2-х ретортах по $\frac{1}{2}$ куб. с. емкостью. Кроме того, для холодильников к ретортам нужно устроить деревянные чаны по одному на каждую реторту, или же один для двух холодильников.

При переработке 1000 куб. с. дров в год и устройстве 16 холодильников для 16 реторт, размеры чанов для последних 4 ар. \times 2 ар. и глубиною 2 арш. 12 верш.; при установке холодильников в чану по два — размеры чанов делают $4\frac{1}{2} \times 2\frac{1}{2}$ арш. и глубиною 2 ар. 12в.

Под холодильники для эмеевиков устраиваются более легкие чаны

из теса, толщиной в $1\frac{1}{4}$ верш., при диаметре 1 арш. 4 верш. и глубиной 2 арш.

Для отстаивания раствора порошка после нейтрализации подсмольной воды известью при такой же производительности завода необходимо 8 чанов, диаметром 3 арш., при глубине $2\frac{1}{2}$ арш.

Чаны для отстаивания смолы и подсмольной воды имеют обыкновенно два крана; один в дне его — для спуска отстоявшейся смолы, другой же в боковой стенке — для стока подсмольной воды, как показано на рис. 32.

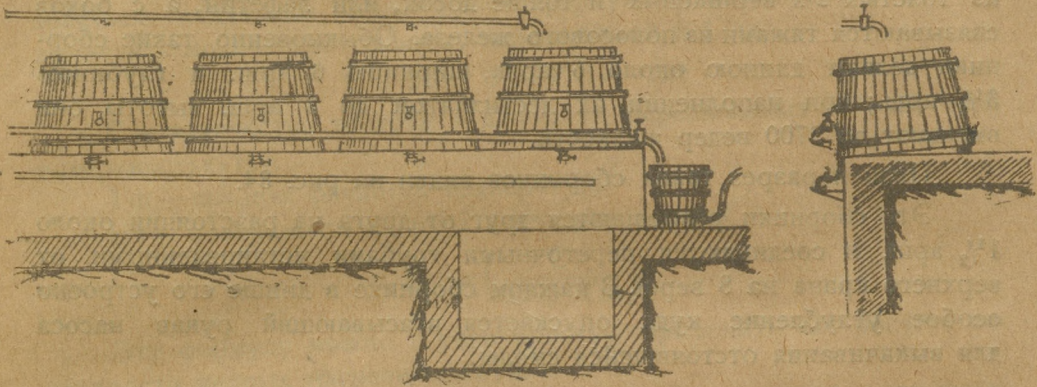


Рис. 32.

Отстоявшаяся смола спускается по обыкновенному желобу в большой резервуар, а подсмольная вода в особый приемник, из которого, помощью насоса подается для дальнейшей ее переработки.

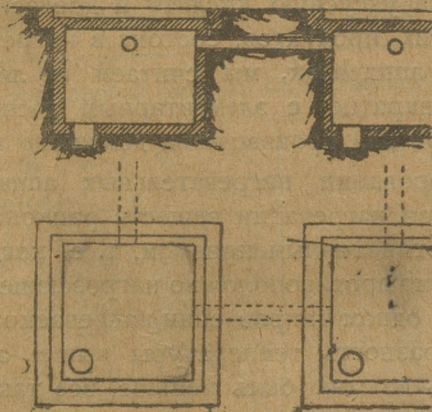


Рис. 33.

Особая труба соединяется с холодильниками перегонных аппаратов и служит для стока дистиллата в описанные приемные чаны. Подобную установку чанов возможно производить только в том случае, если выходная труба холодильника будет лежать выше верхнего края

приемного чана. В случае же, если этого сделать нельзя, то обыкновенно приемные чаны углубляют в грунт и пользуются, после оставления дистиллата, для выкачивания последнего насосом.

При производстве в большом масштабе подобные сборники крайне неудобны, как по своей численности, так равно и по громадному пространству площади, занимаемому ими.

Во избежание этого на больших заводах сухой перегонки дерева устраивают сборники в виде четырехугольных деревянных ящиков, врытых в землю. Такие ящики сколачиваются очень тщательно из толстых 2-х вершковых и толще досок, или лафетин, а с боков связываются тяжами из полосового железа. Обыкновенно такие сборники делают длиною около 6 арш., шириною 6 арш. и глубиною $3\frac{1}{2}$ арш.; при наполнении их дистиллатом до 3 арш. высоты, они вмещают до 2700 ведер жидкости.

План и разрез таких сборников виден на рис. 34.

Эти сборники размещаются друг от друга на расстоянии около $1\frac{1}{2}$ арш. и соединяются переточными трубами установленными от верхнего крана на 8 верш. В каждом сборнике в днище его устроено особое углубление куда опускается всасывающий рукав насоса для выкачивания отстоявшейся смолы.

Выпаривание жидкостей голым огнем и паром при помощи змеевиков и паровой рубашки.

В виду того, что почти все процессы в дальнейшей переработке подсмольной воды на уксусную кислоту и древесный спирт, а также смолы на ряд других продуктов, состоят в нагревании и выпаривании их в выпарных аппаратах, мы считаем не лишним познакомить читателя хотя бы вкратце с элементарным расчетом поверхностей нагрева, необходимой для производства должного выпаривания.

При конструировании нагревательных аппаратов необходимо иметь в виду, что при нагревании веществ рационально пользоваться так называемым противоточным приемом, т. е. когда нагреваемое вещество движется прямо противоположно нагревающему. Несмотря на то, что при движении в одном направлении нагреваемого и нагревающего вещества, средняя разность температуры выше, а след. и нагревательная поверхность должна быть меньше, все таки выгода противоточных аппаратов состоит в том, что они дают возможность достигнуть наиболее высокой температуры при нагревании и наиболее низкой при охлаждении, как это имеет место в холодильнике.

Нагревание голым огнем. При определении поверхности нагрева самым важным фактором является коэффициент передачи теплоты. В настоящее время принимают, что при всей разности температуры через 1 кв. метр. поверхности нагрева проходит в 1 час для выпарных

аппаратов с малой циркуляцией 8000—12000 калорий и с сильной циркуляцией от 18000 до 20000 калорий.

Зная количество теплоты, которое нужно сообщить в 1 час нагреваемому веществу для получения определенного эффекта и разделивши последнее на коэффициент теплопередачи, мы получим искомую поверхность нагрева.

Нагревание и выпаривание паром при помощи труб.

Для расчета величины поверхности нагрева возможно воспользоваться следующей эмпирической формулой, дающей возможность вычислить количество теплоты, передаваемой в 1 час.

$$C = 2200 \text{ } T_m \sqrt{Hv}, \text{ где}$$

C — количество теплоты в калориях, передаваемых в 1 час всей поверхностью Hv .

T_m — средняя разность температур.

Hv — поверхность нагрева в квадрат. метрах.

$$Hv = \left(\frac{C}{2200 \text{ } T_m} \right)^2$$

Эту формулу можно с уверенностью применить для расчета поверхности медных нагревных труб.

При помощи приведенного уравнения составлена следующая таблица, показывающая сколько килогр. воды в 1 час выпаривает медная труба 10—150 мм. внутреннего диаметра и от 2 до 40 метр-длины при 1° разности температур между паром и кипящей жидкостью; по данным этой таблицы можно легко определить для каждого случая правильные размеры поверхности нагрева медной трубы и вес W выпариваемой ею в 1 час воды.

Длина труб в метр.	Внутренний диаметр выпаривающей трубы в м/м.											
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	125	150
2 кв. м.	0,08	0,14	0,2	0,28	0,34	0,40	0,46	0,53	0,59	0,65	0,82	0,98
W	1,12	1,48	1,83	2,07	2,32	2,52	2,71	2,91	3,07	3,20	3,60	3,36
3 кв. м.	0,12	0,21	0,31	0,41	0,50	0,60	0,69	0,80	0,89	0,99	1,22	1,47
W	1,36	1,83	2,22	2,56	2,83	3,09	3,32	3,56	3,77	3,97	4,40	4,84
4 кв. м.	0,16	0,28	0,42	0,54	0,68	0,80	0,92	1,06	1,18	1,30	1,64	1,96
W	1,60	2,11	2,52	2,93	3,29	3,57	3,84	4,09	4,32	4,56	4,96	5,60
5 кв. м.	—	0,36	0,58	0,68	0,85	1,00	1,16	1,34	1,49	1,65	2,04	2,46
W	—	2,40	2,81	3,29	3,68	4,00	4,03	4,60	4,83	5,12	5,17	6,26
6 кв. м.	—	0,43	0,65	0,81	1,01	1,31	1,39	1,60	1,78	1,97	2,45	2,94
W	—	2,62	3,12	3,60	4,00	4,40	4,71	5,04	5,32	5,60	6,26	6,85
7 кв. м.	—	0,49	0,73	0,95	1,18	1,40	1,61	1,86	2,07	2,29	2,86	3,43
W	—	2,80	3,41	3,89	4,32	4,72	5,08	5,45	5,75	6,09	6,76	7,40
8 кв. м.	—	0,56	0,84	1,08	1,36	1,60	1,84	2,12	2,36	2,60	3,28	3,98
W	—	2,98	3,66	4,16	4,64	5,04	5,41	5,84	6,13	6,46	7,24	7,90
9 кв. м.	—	—	0,93	1,22	1,53	1,81	2,09	2,41	2,69	2,79	3,68	4,41
W	—	—	3,75	4,41	4,92	5,38	5,78	6,20	6,56	6,89	7,65	8,43

Длина трубы в метр.	Внутренний диаметр выпаривающей трубы в м/м.											
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	125	150
10 кв. м.			1,03	1,35	1,66	2,01	2,32	2,67	2,98	3,29	4,08	4,90
W	—	—	4,04	4,74	5,20	6,02	6,08	6,52	6,90	7,24	8,08	8,85
11 кв. м.			1,13	1,48	1,86	2,21	2,55	2,94	3,27	3,61	4,48	5,39
W	—	—	4,24	4,84	5,45	6,04	6,38	6,84	7,25	7,60	8,46	9,28
12 кв. м.			1,24	1,62	2,03	2,41	2,78	3,20	3,57	3,94	4,90	5,88
W	—	—	4,44	4,08	5,68	6,20	6,66	7,06	7,55	7,93	8,85	9,69
13 кв. м.			1,36	1,76	2,19	2,61	3,00	3,46	3,85	4,26	5,31	6,37
W	—	—	4,64	5,28	5,92	6,46	6,92	7,44	7,84	8,15	9,20	10,00
14 кв. м.			1,46	1,90	2,36	2,80	3,22	3,72	4,14	4,58	5,72	6,86
W	—	—	4,80	5,39	6,12	6,69	7,07	7,71	8,13	8,49	9,56	10,48
15 кв. м.			1,53	2,03	2,55	3,00	3,48	4,02	4,47	4,95	6,12	7,38
W	—	—	4,93	5,68	6,38	6,92	7,45	8,00	8,45	8,86	9,89	10,86
16 кв. м.				2,16	2,72	3,20	3,68	4,24	4,72	5,20	6,56	7,84
W	—	—	—	5,88	6,58	7,30	7,67	8,23	8,68	9,14	10,24	11,20
17 кв. м.					2,89	3,41	3,93	4,53	5,05	5,57	6,96	8,35
W	—	—	—	—	6,80	7,38	7,93	8,48	8,98	9,44	10,55	11,55
18 кв. м.					3,06	3,62	4,18	4,82	5,38	5,94	7,36	8,82
W	—	—	—	—	6,99	7,60	8,17	8,78	9,28	9,74	10,05	11,88
19 кв. м.					3,22	3,82	4,41	5,08	5,67	6,26	7,76	9,31
W	—	—	—	—	7,17	7,80	8,40	9,01	9,52	10,00	11,14	12,20
20 кв. м.					3,38	4,02	4,64	5,34	5,96	6,58	8,16	9,80
W	—	—	—	—	7,35	8,01	8,60	9,24	8,76	10,32	11,40	12,52
21 кв. м.						4,32	4,87	5,61	6,25	7,00	8,56	10,29
W	—	—	—	—	—	8,31	8,80	9,47	10,00	10,58	11,70	12,84
22 кв. м.						4,42	5,10	5,88	6,54	7,28	8,96	10,78
W	—	—	—	—	—	8,40	9,04	9,69	10,22	10,74	12,00	13,12
23 кв. м.						4,62	5,33	6,14	6,84	7,55	9,38	11,27
W	—	—	—	—	—	8,59	9,20	9,90	10,46	10,98	12,24	13,44
24 кв. м.						4,82	5,56	6,40	7,14	7,88	9,80	11,76
W	—	—	—	—	—	8,78	9,48	10,10	10,59	11,20	12,52	13,72
25 кв. м.							5,78	6,66	7,42	8,20	10,21	12,25
W	—	—	—	—	—	—	9,60	10,32	10,89	11,45	12,80	14,00
26 кв. м.							6,00	6,92	7,70	8,52	10,62	12,74
W	—	—	—	—	—	—	9,79	10,52	11,09	11,65	13,04	14,28
27 кв. м.							6,22	7,18	7,99	8,84	11,03	13,23
W	—	—	—	—	—	—	9,97	10,71	11,29	11,89	13,28	14,56
28 кв. м.							6,44	7,44	8,28	9,16	11,44	13,72
W	—	—	—	—	—	—	10,14	10,90	11,48	12,10	13,52	14,84
29 кв. м.							6,70	7,74	8,61	9,53	11,84	14,24
W	—	—	—	—	—	—	10,35	11,09	11,73	12,34	13,76	15,08
30 кв. м.								8,04	8,94	9,90	12,24	14,76
W	—	—	—	—	—	—	—	11,34	12,00	12,56	14,00	15,36
31 кв. м.								8,26	9,10	10,15	12,68	15,22
W	—	—	—	—	—	—	—	11,49	12,06	12,72	14,24	15,60
32 кв. м.								8,48	9,44	10,40	13,12	15,68
W	—	—	—	—	—	—	—	11,88	12,28	12,92	14,48	15,84
33 кв. м.									9,77	10,77	13,52	16,19
W	—	—	—	—	—	—	—	—	12,50	13,12	14,62	16,08
34 кв. м.									10,10	11,14	13,92	16,70
W	—	—	—	—	—	—	—	—	12,72	13,36	14,92	16,36
35 кв. м.									10,43	11,51	14,32	17,17
W	—	—	—	—	—	—	—	—	12,92	13,60	15,18	16,56
36 кв. м.									10,76	11,88	14,22	17,64
W	—	—	—	—	—	—	—	—	13,12	13,80	15,36	16,80
37 кв. м.										12,20	15,12	18,13
W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,00	15,56	17,04
38 кв. м.										12,52	15,52	18,62
W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,15	15,76	17,28
39 кв. м.										12,84	15,92	19,11
W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,32	15,96	17,78
40 кв. м.										14,16	16,32	19,60
W	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15,04	16,16	18,72

Если выпаривается не вода, а жидкий щелок с содержанием сухих веществ 10—25%, то результаты будут составлять.

для медных змеевиков	0,75	табличных данных
„ железных	0,6	„
„ чугунных	0,4	„
„ свинцовых	0,333	„

Для вязких густых с кристаллами жидкостей с малым содержанием воды, производительность выпаривания еще менее, а именно оно составляет

для медных змеевиков	0,5	табличных данных
„ железных	0,4	„
„ чугунных	0,25	„
„ свинцовых	0,225	„

Для приблизительного подсчета можно принять, что 1 кв. м. небольшого диаметра и недлинный медный змеевик выпаривает в 1 час при давлении пара 3—4 атмосферы около 100 литров воды, при чем большая нагреваемая поверхности выпаривают менее, а малых выпарительная способность с 1 кв. м. при этих условиях может быть принята до 130 литр воды в 1 час. Для совершенного действия трубчатой нагревательной поверхности ни в каком случае не безразлична в каком отношении находится ее диаметр к длине.

Для разности температур от 30 до 40° могут служить следующие приблизительные отношения $\frac{\text{длина}}{\text{диаметр}} = \frac{1}{d}$

Абсолютное давление пара в атмосферах.

5	4	3	2	1,5	1,25	0,834	0,466.
$\frac{1}{d} = 275$	250	225	200	175	150	125	100. *

Для всякой другой разности температур T_m наибольшее отношение $\frac{l_1}{d_1}$ получим из ур-ния $\frac{l_1}{d_1} = \frac{61}{\sqrt{T_m \cdot d}}$

Нагревание и выпаривание паром при помощи паровой рубашки. Величина коэффициента теплопередачи очень колеблется от 1300 до 3300 с 1 кв. м. в 1 час при средней разности температур 1° Ц. В среднем надо считать, что при выпаривании воды этот коэффициент = 1400—1800.; при диаметре дна сосуда 1 метр его можно принять = 1800; при 1 — 1,3 м. — 1700. при диаметре 1,5 — 2 метр — 1600 и свыше — 1400 калорий.

Таким образом передача теплоты для медного дна.

$C = \text{от } H. T_m. 1400 \text{ до } H. T_m. 1800., \text{ где}$

H — поверхность нагрева в кв. метр и T_m — средняя разность температур.

В малых котлах, диаметра до 1 метр принимают $T_m = 0,85t$ где

t — температура пара при входе в паровую рубашку, в котле с диаметром 1—1,2 м. — $T_m = 0,75t$, а при больших диаметрах $T_m = 0,65t$.

Из опыта найдено, что паром в 3—4 атмосферы выпаривают в открытом котле из не очень плотных жидкостей в 1 час с 1 кв. м. от 80 до 100 литров воды, помощью паровой рубашки с поверхностью от 1—2 кв. м. В больших котлах передача теплоты несколько меньше и в них вполне целесообразно устраивать несколько входов для пара, этим передача тепла очень повышается.

С помощью вышеприведенного уравнения составлена следующая таблица, показывающая сколько выпаривается в 1 час воды при паровой рубашке — диаметра от 500 до 3000 м/м при одном входе пара и при давлении пара от 2 до 5 атмосфер.

Диаметр паровой рубашки в м/м.											
500	800	1000	1250	1500	1750	2000	2250	2500	2750	3000	
Глубина паровой рубашки в м/м											
200	300	400	500	550	600	650	700	800	900	1000	
Поверхность нагрева в квадрат, метр.											
0,33	0,79	1,26	2,02	2,7	3,62	4,3	5,5	6,8	8,5	10,36	
Выпаривается воды в литрах в 1 час.											
давлен. в абс. атм.											
2	1.85	44	56	95	127	163	190	193	238	297	360
3	30	62	92	159	212	271	300	315	388	488	590
4	44	104	132	209	280	358	400	420	503	627	766
5	50	117	156	248	330	421	500	525	585	726	888

В котлах больших размеров при 2—4 входах пара количество выпариваемой в 1 час воды легко увеличить в 1,5 раза.

Выход продуктов.

Первоначальными продуктами обугливания дерева в перегонном аппарате, как уже было указано ранее, являются неконденсирующие в холодильнике газ, жидкий дестиллат, — жижка, состоящий из водянистой части — подсмольная вода и маслянистой — смолы и, наконец, остающийся в аппарате продукт — древесный уголь.

Выход продуктов зависит главным образом от породы и качества дерева, употребляемого для обугливания, от конструкции перегонного аппарата, от температуры гонки, продолжительности последней и от знания и умения заведующим этим делом техников.

По опытам Barillot, произведенным в реторте, имеющей диаметр 0,5 метр и высоту 0,68 метр, над различными породами и при разных условиях гонки, получились результаты, выраженные в следующей таблице.

П О Р О Д А.	Вес дров в килограм.	Продолжи- тельность гонки.	Количество литр под- смол. воды.	Плотность подсмольн. воды.	Вес подсм. воды в ки- лограммах.	Количество смолы в ки- лограммах.	Замечания.
		часов					
Бук.	41	16,5	19,456	1,030	20,050	1,200	{ березы 20 кил. осины и ивы 20 к.
Береза, осина и ива.	40	10,5	12,670	1,030	13,050	1,200	
Дуб старый.	39	11,5	20,435	1,030	21,050	1,200	
Дерево пиленое . . .	54	10,5	21,950	1,030	22,500	1,500	диам. от. 20—50 мм.
Береза кол.	45	10	20,380	1,030	21,00	1,450	
Береза кругл.	40	9,5	18,250	1,030	18,800	1,200	
Дуб.	52	10,5	22,800	10,30	23,500	1,000	

При совершенных условиях гонки 100 килограмм дерева (лиственные) дают 52%, килогр. подсмольной воды, 3 килограмма смолы и 25—27 килограмм угля.

По исследованиям Barillot реторта, вмещающая 1800 килограмм дерева дает 900 литров подсмольной воды и 50 литров смолы; при чем подсмольная вода имеет кислотность 11,0%.

По опытам Stoltze, произведенным в малом размере, 100 час. искусственно высушенного дерева, дают при сухой перегонке следующее количество веществ:

П О Р О Д А.	Подсмоль- ной воды в %.	Процентное сод. уксу- сной кислоты в подсмол. воде.	Смолы. в %.	Древесный уголь в %.
Береза.	44,5	9,9	8,6	24,2
Бук.	43,8	9,8	9,4	24,2
Липа.	42,9	9,4	11,7	22,7
Дуб.	42,9	9,0	9,4	25,8
Ясень.	46,9	7,9	8,6	23,2
Дикий каштан.	—	7,4	10,2	21,9
Тополь итальянск. . .	46,1	7,2	8,6	23,3
Тополь серебристый.	46,1	7,0	7,8	23,3
Крушина.	46,1	6,7	7,8	21,9
Ива.	46,1	6,3	9,4	21,9
Крушина колюч. . . .	46,9	6,1	8,6	21,9
Кампеш.	44,5	6,3	9,4	12,5
Ольха.	46,1	5,4	9,4	21,9
Можжевельник. . . .	45,3	5,3	10,9	22,7
Пихта.	41,4	5,3	13,3	21,1
Сосна.	42,3	5,1	11,7	21,9
Можжевельник кол. . .	43,8	4,9	11,7	22,7
Ель красная.	39,9	4,5	14,1	23,3

По опытам Klar'a произведенным в заводском масштабе с деревом различной породы, при подсчете на безводное дерево в весовых % были получены следующие выхода продуктов:

Род дерева.	Древесный уголь.		Уксусно-кальциевая соль 80%.		Сырой древесный спирт 100%.		Смола.		Скипидар.	
	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.
Красный бук (европейск)	33	28	10,5	8	2,5	1,7	6	5	—	—
Клен (американ)	35	—	8	—	2	—	7	—	—	—
Сосна (очень смолистая америк)	36	28	2,5	2,3	0,42	0,28	20	—	8	—
Пихта (европ)	36	33	3,6	3	0,8	0,6	12	6	5	0,4
Опилки (хвойн)	33	—	3	—	0,6	—	10	—	—	—

По опытам Peters'a, высушенное на воздухе дерево, при сухой перегонке, дает следующие выхода продуктов.

П О Р О Д А.	Смола %.	Подсмольная вода %.	% содержащие уксусн. кислоты.	Древесный уголь %.
Сосна	9,4	40,6	2,8	28,3
Пихта	10,1	44,9	2,7	28,0
Ель	11,0	40,9	2,4	26,1
Лиственница	9,5	42,8	2,9	22,6
Ива	6,2	43,4	6,3	23,6
Ясень	6,4	46,8	4,0	23,7
Клен	6,2	42,2	5,5	26,3
Липа	8,9	46,2	6,3	21,8
Бук белый	4,9	48,3	6,1	23,9
Дуб	6,4	47,6	5,4	24,9
Бук красный	6,3	46,3	5,3	23,8
Береза	6,0	48,0	5,7	21,1
Ольха	5,2	47,7	3,9	24,0

Средние выходы, которые получают три завода в окрестности Парижа из 1000 килогр. букового и дубового дерева, выражаются следующими числами:

древесного угля	253,5 килогр.
подсмольной воды,	584 „
смолы	85,5 „

По Smith'y при переработке старого дубового дерева и сучьев из 1000 килогр. получается

угля	327 килогр.
подсмольной воды, уд. в. 1,025—1,027.	559 „
смолы	55 „

По Fawsitt'y из 1000 ч. дерева получают в Шотландии:

	Дуб.	Пихта.
подсмольной воды	47,6%	45,0%
уксусной кислоты	5,4	2,7
смолы	6,4	10,0
угля	24,9	28,0

По Morgan'у в Англии из 100 ч. дубового дерева в среднем получают:

подсмольной воды и смолы	50—60%
кристалл. уксусной кислоты	3,44
древесного спирта уд. в. 0,8263	1,03
угля	31,25

По Hessel'ю 1000 ч. дерева дают:

	Смолы.	Скипид.	Подсмол. воды.	Угля.
сосна (лежавшая 3 г. на воздухе)	147	27	308	243
осмол пневой (леж. 3 г. на воздухе)	160	40	468	235
осмол пневой (свеж. и высуш. на возд.)	201	55	409	222
береза (воздушно-сухая)	24	—	533	254

Следующая таблица дает ясное представление о перегонке очищенным от коры березовых дров (воздушно-сухие) на учебном смолокурном заводе Красноуфимского промышленного училища:

Вес загруженных в казан берез. дров в пудах.	Продолжительность гонки в часах.	Подсмольной воды и смолы ведер.	Плотность подсмольной воды.	Содержание кислоты в %.	Количество угля в пуд.
72	25	45	1,029	11,86	20
79	30	55	1,029	10,8	21
80	29	53	1,029	10,6	22
83	30	54	1,029	10,2	24
81	30	51	1,029	10,5	21

В среднем из $4\frac{1}{2}$ куб. саж. березовых освобожденных от коры, дров (воздушно-сухих), весом около 960 пудов получается:
подсмольной воды и смолы — около 600 в. уд. в. 1,029 креп. 10—11° /
угля 240 пуд.

Осиновые дрова из $1\frac{1}{2}$ об. саж. (длина полен около 1 аршина) дают 36 ведер подсмольной воды, крепостью 7%.

Выходы подсмольной воды из липовых, ольховых, березовых сырых и искусственно высушенных дров видны в подробных таблицах наблюдений, произведенных на учебном смолокурном заводе Красноуфимского промышленного училища (см. в конце книги).

Senff, для выяснения влияния на выходы продуктов сухой перегонки различных условий, произвел весьма значительное количество опытов.

Для производства этих опытов служила небольшая реторта 0,2 метра диаметра и 0,6 метров длины.

Опыты медленной гонки с деревом в кусках длиною 20 сантим. толщиной 2—3 сантиметра приведены в нижеследующей таблице

под буквою (а). Дрова вносились в холодную реторту и перегонка велась до исчезновения горючих газов, при этом расходовалось от 4—6 килограмм угля и гонка продолжалась около 6 часов. В той же таблице под буквою (б) видны результаты гонки дров при сильном накаливании реторты.

Накаленную до красна реторту держали до самого конца гонки, которая в этом случае продолжалась только три часа.

Для этих опытов употребляли 100 килограмм воздушно-сухого дерева.

П О Р О Д А.		Общее количе- ство дестиллата в килограмм.	Смолы в кило- граммах.	Подсмоль- ная вода.		Выход уксусной кислоты в кило- граммах.	Уголь.		Газ в килограмм.
				Выход в килограмм.	Содержание кислоты в %.		Выход в килограмм.	Прибыль в весе %.	
1) Граб:									
ствол здоровый.	{ а	52,40	4,75	47,65	13,50	6,43	25,37	6,09	22,23
	{ б	48,52	5,55	42,97	12,18	5,23	20,47	10,03	31,01
2) Крушина:									
ствол очищен. от коры	{ а	52,79	7,58	45,21	13,38	6,05	26,50	5,09	20,71
здоровый.	{ б	45,38	5,15	40,23	11,16	4,49	22,53	6,85	32,04
3) Ольха:									
ствол очищен. от коры	{ а	50,53	6,39	44,14	13,08	5,77	31,56	6,29	17,91
здоровый.	{ б	47,76	7,06	40,70	10,14	4,13	21,11	9,52	31,31
4) Береза:									
ствол здоровый.	{ а	51,05	5,46	45,59	12,36	5,63	29,24	1,29	19,71
	{ б	42,98	3,24	39,74	11,16	4,43	21,46	7,37	35,56
5) Рябина:									
ствол здоровый.	{ а	51,54	7,43	44,11	12,60	5,56	27,84	4,62	20,62
	{ б	46,40	6,14	39,39	10,41	4,16	20,20	8,72	33,40
6) Бук белый:									
ствол здоровый.	{ а	51,65	5,85	45,80	11,37	5,21	26,69	4,61	21,66
	{ б	44,35	4,90	39,45	10,78	3,86	21,90	8,45	33,75
7) Бук белый:									
сучья здоровые.	{ а	49,89	4,81	35,08	16,40	5,14	27,19	5,95	23,92
	{ б	43,14	2,90	40,24	10,89	4,38	21,30	8,99	35,56
8) Осина:									
ствол здоровый.	{ а	47,43	6,19	40,54	12,57	5,10	25,47	—	27,09
	{ б	46,36	6,91	39,45	11,04	4,96	21,33	—	32,31
9) Бук:									
сучья с гнилью.	{ а	51,31	3,56	47,75	10,08	4,81	23,23	7,57	25,26
	{ б	47,32	5,99	41,33	8,88	3,67	20,98	—	31,70
10) Дуб летний:									
ствол здоровый.	{ а	48,15	3,70	44,45	9,18	4,08	34,68	4,67	17,17
	{ б	45,24	3,20	42,04	8,19	3,44	27,73	6,36	27,03
11) Ель:									
ствол здоровый.	{ а	45,37*)	3,42	40,95	6,66	2,73	30,27	4,85	24,26
	{ б	51,75	9,77	41,98	5,70	2,39	24,18	6,98	24,17
12) Лиственница:									
ствол здоровый.	{ а	51,61	9,30	42,31	6,36	2,69	26,74	8,08	21,65
	{ б	43,77	5,58	38,19	5,40	2,06	24,06	8,72	32,17
13) Ель:									
ствол гнилой.	{ а	46,92	5,93	40,99	5,61	2,30	34,30	4,82	18,78
	{ б	46,35	6,20	40,15	4,44	1,78	24,24	9,63	29,41

*) Не полное обугливание.

П О Р О Д А.		Общее количество дестиллата в килограмм.	Смолы в килограммах.	Подсмольная вода.		Выход уксусной кислоты в килограммах.	Уголь.		Газ в килограмм.
				Выход в килограмм.	Содержание кислоты в %.		Выход в килограмм.	Прибыль в весе %.	
14) Ель:									
сучья здоровые.	{ a	46,34	8,13	38,21	5,83	2,22	25,55	9,33	28,11
	{ b	48,85	5,44	38,41	4,20	1,61	23,35	9,93	29,21
15) Ель:									
кора	{ a	40,53	6,99	33,54	3,34	1,92	30,24	—	29,23
	{ b	78,80	5,36	32,44	3,64	0,86	31,59	—	30,61

На основании приведенной таблицы мы можем вывести следующие заключения:

1) Выходы подсмольной воды, смолы, угля и выделяющегося газа при употреблении различных древесных пород, существенно друг от друга не отличаются.

2) Выход уксусной кислоты сильно зависит от породы перегоняемого дерева: лиственные породы дают несравненно более кислоты, чем хвойные.

3) Стволы деревьев дают кислоты более, чем ветви.

4) Древесина дает более кислоты, чем кора.

5) Здоровое дерево дает более кислоты, чем больное.

6) Быстрая гонка дает более несгущающихся газов и меньший выход угля.

7) Быстрая гонка дает по содержанию уксусной кислоты, более бедный дестиллат, чем медленная.

8) Древесный уголь, получается при быстрой гонке, гигроскопичнее угля медленной гонки.

Г а з ы.

По исследованию Фишера выделяющиеся при сухой перегонке дерева в ретортах газы состоят главным образом из

59,0	%	объемных	CO ₂
33,0	"	"	CO
3,5	"	"	метана
3,0	"	"	водорода
1,5	"	"	паров древесного уксуса и др.

Выделение указанных газов идет неравномерно. В начале процесса выделяются исключительно углекислота, окись углерода и находившийся в реторте воздух, а также влага, содержащаяся в дровах. После этого начинается выделение паров уксусной кислоты, метилового

спирта и обильное количество горючих газов, выделение которых в дальнейшем замедляется.

При исследовании газов, выделяющихся при обугливание дуба в ретортах Мейера, в период энергичного выделения их, состав последних оказался следующий.

CO_2 — 35,5% CO — 47,5%
 O — 0,5% углеводороды, водород — 16,5%.

Кроме воздуха вместе с газами выделяется незначительное количество не сгустившихся паров древесного уксуса и смолистых веществ. Количество последних примесей зависит от скорости ведения процесса сухой перегонки и от степени охлаждения в холодильнике. Чем быстрее идет процесс и меньше охлаждение, тем более газами уносится указанных примесей, вследствие чего может в значительной степени понижаться выхода уксусной кислоты, древесного спирта и смолы.

Поэтому при процессе перегонки необходимо соблюдать следующие условия:

1) Процесс обугливания вести медленно и по возможности при низкой температуре.

2) Температура воды, вступающей в холодильник не должна быть выше 20° Ц.

3) Необходимо избегать проникновения воздуха в реторту, котрым окисляется древесный спирт.

При рациональном ведении процесса количество газов бывает 15—20% от веса дров.

Теплотворная способность газа, приведенного выше состава, по исследованию Фишера, оказалась 1312,8 кал., т.-е. 1 куб. м. газа при 15° Ц и атмосферном давлении, сгорая, выделяет указанное количество теплоты. Вес 1 куб. м. такого газа 1,479 килогр. и уд. вес его по отношению к воздуху при 15° = 1,244.

Практически можно принять, что 100 килогр. дерева максимум могут дать 20—25 килогр. газа, т.-е. около 15 куб. метр с теплотворной способностью 864 калор., а всего $15 \cdot 864 = 12960$ калор.

Если сравнить ценность этого газа с хорошим углем, теплотворной способностью в 7000 кал. и полезной в 5000 килогр., то получим, что газ, образовавшийся из 100 гр. дерева равноценен, как топливо $\frac{12960}{5000} = 2,59$ килогр. угля.

Если этот газ подогреть, воспользовавшись уходящей теплотой продуктов горения в дымовую трубу и сжигать его в таком состоянии, то он будет равноценен примерно 3,3 килогр. каменного угля.

Вследствие большой ценности этого газа, как топлива, его нерационально выпускать на воздух и при правильной постановки дела, этот газ промывают в скруббере водой, подогревают в рекуператоре отходящими продуктами горения и сжигают или под ретортами, под

паровыми котлами и пр., или же употребляют его для приведения в действие газовых двигателей. При этом 100 килогр. дерева дают газ по ценности равный сожженным 3 килогр. каменного угля, или, применяя в двигателях это будет эквивалентно 3,75 лош. силы в 1 час.

Подсмольная вода.

Наиболее важным продуктом сухой перегонки дерева является жидкая часть дестиллата, состоящая из громадного количества веществ, в числе которого существенным и для переработки служат уксусная кислота, древесный спирт и смола.

Эта часть дестиллата носит название подсмольной воды и представляет жидкость, окрашенную в бурый цвет с характерным смолистым запахом. При спокойном стоянии из подсмольной воды оседает на дно тяжелая смола, на верх всплывает более легкая смола и между ними отстаивается водянистая окрашенная в бурый цвет жидкость. Последняя служит для выработки из нее древесного спирта и уксусной кислоты и содержит следующие вещества:

Муравьиную кислоту.	Метилфурфурол.
Уксусную кислоту.	Ацетон.
Пропионовую кислоту.	Метилэтилкетон.
Масляную кислоту.	Этилпропилкетон.
Валериановую кислоту.	Диметилацеталь.
Капроновую кислоту.	Метилаль.
Кротоновую кислоту.	Валеролактон.
Ангеликовую кислоту.	Метилацетат.
Пироксизевую кислоту.	Пирокатехин.
Метиловый спирт.	Пироксантин.
Аллиловый спирт.	Аммиак.
Ацетальдегид.	Метиламин.
Фурфурол.	

В выделившейся смоле содержится главным образом.

Бензол.	Цимол.	Парафин.	Эйпион.
Ксилол.	Ретен.	Терпены.	Мерит.
Кумол.	Хризен.	Креозот.	Капномор.
	Цедризет.	Питтакаль.	Пикамор.

Что касается количественного состава подсмольной воды, то приведенная нижеследующая таблица дает ясную картину.

	Подсмольная вода из воздушно-сухо- го букового дерева из 100 килогр.	Подсмольная вода из воздушно-сухо- го хвойного дерева из 100 килогр.
Вода	81 килогр.	91 килогр.
Древесный спирт с сопровод. при- месями	3 клгр. в том числе 0,56 клгр. ацетона.	1,5 клгр. в том числе ацетона 0,28 клгр.
Уксусная кислота	7—9 клгр.	3,5 клгр.
Аммиак и его производные . . .	следы	следы
Растворимые смолистые вещества.	7 клгр. и более.	4 клгр.

Все вещества, содержащиеся в подсмольной воле можно разделить на две группы.

1) При температуре кипения подсмольной воды нелетучие вещества (смолообразные продукты).

2) При температуре кипения подсмольной воды летучие вещества, состоящие

- а) нейтрального характера (вода)
- в) спиртового, альдегидного, эфирного, кетонного характера (древесный спирт, ацетон и высшие кетоны, альдегиды, фурфурол, аллиловый спирт, метилацетат)
- с) кислотного характера (уксусная кислота и ее гомологи)
- д) основного характера (аммиак и амины).

Разделение и отделение примесей от продуктов, которые желательно получить, не смотря на весьма различные точки кипения, крайне затруднительно. Поэтому немудрено, что для получения древесного спирта, уксусной кислоты и др. в концентрированном и чистом виде прибегают иной раз к довольно сложным и дорогим операциям.

Древесный уголь.

Дерево при нагревании до 150° Ц теряет влагу не разлагаясь, при повышении же температуры выше 150° Ц происходит разложение дерева с образованием газообразных, жидких и твердых продуктов. Процесс разложения дерева при высокой температуре без доступа воздуха, как было указано ранее, носит название сухой перегонки дерева и применяется, как для получения древесного угля, так и других ценных продуктов.

Качество и количество получаемого древесного угля зависит от породы дерева, от способа ведения процесса сухой перегонки и от температуры процесса.

Последнее ясно видно из следующей таблицы, в которой указано содержание в угле полученного при различной температуре углерода и водорода.

	С	Н	Зола
При 300° Ц	73,2%	4,2%	0,57%
„ 432 „	81,6 „	1,96 „	1,16 „
„ 1100 „	90,8 „	1,58 „	1,2 „
„ 1775 „	96,5 „	0,6 „	1,95 „

Для практических целей обыкновенно довольствуются температурой от 400—до 500° Ц, при которой получают наибольшие выходы продуктов сухой перегонки дерева и довольно хорошего качества уголь.

Что касается состава угля в зависимости от способа ведения процесса сухой перегонки, а также и температуры, то это ясно видно из прилагаемой таблицы.

	С	Н	О—N	Зола	Кон. печн. темп.
В кострах (при темп. выше 600°)	90,36%	2,74%	5,72%	1,1%	выше 600 Ц.
В печах с поступлением во внутрь печи воздуха (при темп. от 350 до 520° Ц) . .	84,18	3,32	11,72	0,78	до 520 „
В ретортах (при темп. от 340 до 360 Ц)	81,15	4,24	13,64	0,97	до 530 „

Получение древесного угля можно вести различным путем: в ямах, кострах, печах, ретортах, или казанах.

Ямы. Наиболее примитивный способ обугливания дерева в ямах состоит в том, что в земле вырывают коническую яму, в диаметре примерно около 1 саж. и глубиною от 4 до 6 фут. Стенки ямы обкладывают дерном или берестой и в нее закладывают правильными рядами обугливаемые дрова, оставляя внутри дров канал, куда забрасывают мелкой щепы. Щепу расжигают и когда она достаточно разгорится, то яму сверху закрывают дерном и засыпают небольшим слоем земли.

При этих условиях с небольшим количеством воздуха, находящегося в яме, происходит медленное горение, за счет теплоты которого идет сухая перегонка дерева. Вначале выделяется через покрывку густой черный дым, который с течением времени становится синеватым. Когда из ямы будет выделяться легкий синеватый дымок, то процесс считают законченным, увеличивают толщину покрывки, набрасывая землю, и таким образом, приостанавливают процесс разложения.

Когда содержимое ямы совершенно погаснет, то всю покрывку снимают и приступают к выгрузке получившегося древесного угля.

Этот способ получения угля обладает большими недостатками. Полученный уголь неравномерно обожжен и засорен землей; кроме

того, при этом процессе не утилизируются весьма ценные продукты сухой перегонки, как-то смола, уксусная кислота и древесный спирт.

Иногда для утилизации части смолы с низу ямы, устроенной на косогоре, выводится труба, по которой и вытекают смолистые вещества.

В Пермской губ. такие ямы делают емкостью от $\frac{1}{2}$ до 8 куб. саж. и более; при чем из 1 куб. с. материала получают около 20 ведер березового или 30 ведер хвойного дегтя.

Выход древесного угля в зависимости от ведения процесса колеблется от 23 до 26% по весу, или около 63% по объему загруженных дров.

Костры. Другой способ получения древесного угля — это обжиг дерева в кострах. На очищенном ровном месте вбивают несколько кольев и около них правильными рядами укладывают дрова. В образовавшейся из кольев канал насыпают щепы и всю поверхность костра обкладывают дерном и засыпают землей. Раскигают щепу и ведут процесс сухой перегонки, регулируя его, при избытке воздуха, подсыпкой верхней крышки, при потухании же костра уменьшением верхнего слоя земли и проделыванием в нескольких местах небольших отдушин.

Костры устраивают различной величины от 2 до 30 куб. с. емкости. Обжиг продолжается от 3-х дней до 5 недель, в зависимости от размеров костра. Выход угля и недостатки этого способа примерно такие же, как и при ямном способе.

Состав и свойства древесного угля. В среднем хороший древесный уголь содержит около 81% углерода, около 4% водорода, кислорода и азота около 6%, золы около 1% и влаги около 8%. Весьма гигроскопичен, так что при хранении во влажном воздухе может содержать от 12 до 14% влаги. Горит без пламени и дыма и развивает довольно высокую температуру, около 1300° Ц. Теплотворная способность, считая на безводный и беззольный продукт, примерно 7800 кал. Хороший древесный уголь должен быть обожжен равномерно, иметь блестящий черный цвет, при ударе издавать звон, обладать пористостью и характерными для него радиальными трещинами.

Вес 1 куб. саж. угля хвойного (46 $\frac{1}{4}$ четверт.). . . 100 пуд.

„ „ „ „ „ дубового 145 „

„ „ „ „ „ березового 134 „

Древесный уголь в больших кусках представляет торговый продукт, имеющий значение в технике и обыденной жизни, но в виде мелочи, которой получается в производстве и транспортировании угля значительный процент, уголь безценен, а иногда, накапливаясь в значительном количестве на заводе, представляет обузу для последнего.

В Германии некоторые заводы угольную мелочь перерабатывают на брикеты, идущие в продажу по очень высокой цене (12—13 мар. за 100 кил.).

При изготовлении брикетов перерабатываемую мелочь отсеивают на сите, просеянную часть на особых мельницах истирают в порошок, смешивают в особых аппаратах с натровой селитрой, крахмальным клейстером и прессуют в прессе в виде брикетов, весом 0,3—0,5, кил.

Производительность пресса для этой цели около 10000 штук в день. Полученные брикеты укладывают на особые вагонетки с полками и просушивают в канальной печи, где поддерживают температуру 50—70° Ц. Для быстрого процесса сушки, такая сушилка должна иметь хорошую вентиляцию с подачей свежего воздуха.

Переработка подсмольной воды и смолы.

Конечным продуктом при обугливание дерева является только древесный уголь и газы; первый поступает как торговый продукт, а второй, как было указано, — утилизируют в качестве топлива.

Что касается подсмольной воды, то последняя, как мы уже знаем, хотя и содержит весьма ценные вещества — древесный спирт и уксусную кислоту, но в таком виде, что непосредственно, в качестве торгового продукта, идти на рынок не может; поэтому требует для разделения и очищения спирта и уксусной кислоты довольно сложных манипуляций.

То же самое можно сказать и о смоле, хотя в некоторых случаях последняя может сразу являться ценным рыночным продуктом, напр., берестовый деготь, скипидар и пр.

Для получения более ценных продуктов, как подсмольная вода, так и смола, получаемая из перегонных аппаратов, подвергается так-наз. вторичной переработке с целью получения чистого древесного спирта, чистой уксусной кислоты и ее солей, производных уксусной кислотой, ацетона, хлороформа и иодоформа, гваякола, формалина и пр.

В виду громадного значения в технике и промышленности перечисленных продуктов, мы постараемся хотя бы в кратких чертах познакомиться с выработкой этих более ценных продуктов, которые в экономическом отношении могли бы принести существенную пользу при эксплуатации заводов сухой перегонки дерева.

Жидкий погон из холодильника по особо устроенному желобу направляется в описанные ранее отстойные чаны, где происходит разделение жижки на два слоя — подсмольная вода и смола.

В виду того, что в первой стадии обугливания дерева в аппаратах идет довольно чистый дистиллат, мало содержащий смолы, полезно его сразу перепускать во 2-й или 3-й отстойник, смолистую же жижку второго периода гонки направлять в 1-й отстойник.

Этим приемом возможно получать подсмольную воду, менее загрязненную смолистыми веществами, что в сильной степени отзовется

на получении в дальнейшем из подсмольной воды более чистого порошка (уксуснокальциевой соли) и древесного спирта. После отстаивания жижка делится на два слоя: верхний — водянистый, красноватого цвета, уд. в. около 1,035, содержит уксусную кислоту и ее высшие гомологи, древесный и высшие спирты и, наконец, небольшое количество растворимых смолистых веществ, придающих подсмольной воде красную окраску и своеобразный смолистый запах. Нижний слой смолы, после отстаивания, имеет удельный вес в среднем 1,15 и содержит громадное количество разнообразных смолистых веществ.

Для более лучшего отстаивания жижки в проточных чанах полезно собирающуюся на дне смолу ежедневно откачивать в количестве суточной выработки.

Отделенная смола содержит довольно значительное количество древесного спирта и кислот, поэтому желательно эти примеси отмывать водой. Для последней цели в особом чанке, при помощи деревянных весел, перемешивают смолу с $\frac{1}{6}$ части по объему воды, дают отстояться и спускают водянистый слой. Последний прибавляют к ранее отстоявшейся подсмольной воде, с которой и перерабатывают для выделения из нее спирта и уксусной кислоты.

Отделенную и промытую смолу переливают в особое хранилище, представляющее обложенную срубом яму, покрытую из досок крышей.

Такая смола на заводе обычно является конечным продуктом; обыкновенно при медленной гонке ее получают с 1 куб. с. березовых дров в количестве 8—10 пуд., а при быстрой — до 15 пудов, но более жидкой, с меньшим уд. весом.

Отстоявшаяся подсмольная вода содержит от 9 до 12% различных кислот и, главным образом, уксусную кислоту. Растворимые в ней легкие смолистые вещества, перегоняющиеся вместе с ней, не дают возможности отделить уксусную кислоту дробной перегонкой в чистом виде.

Поэтому подсмольную воду обрабатывают обычно известью, которая с уксусной кислотой дает уксуснокислую соль, а уже и с последней выделяют более или менее чистую уксусную кислоту.

Переработку подсмольной воды на порошок, вместе с отделением из нее древесного спирта, ведут двояко: или насыщая подсмольную воду известью тотчас после отстаивания без предварительной перегонки ее, или же нейтрализацию известью ведут перегнанной воды.

В подсмольной воде, без перегонки ее, содержатся высшие кислоты и значительное количество смолистых веществ; благодаря этой примеси, после нейтрализации известью, получается древесный порошок темного, почти черного цвета, с содержанием 48—50%, главным образом, уксусной и других кислот. При переводе на уксусно-кальциевую соль такой порошок содержит ее максимум около 64% и носит название *черного порошка*.

При получении черного древесного порошка нейтрализованная

известью подсмольная вода предварительно поступает в особые железные кубы с холодильником и из нее отгоняется древесный спирт.

Выхода при этом приеме древесного спирта не велики вследствие того, что при нейтрализации подсмольной воды известью жидкость разогревается и часть спирта улетучивается.

Другой прием получения древесного порошка из подсмольной воды состоит в следующем. Отстоявшуюся подсмольную воду помещают в медный или деревянный куб и отгоняют на голом огне или паром древесный спирт. После чего остаток из куба выпускается в отстойный чан, где происходит осаждение смолистых веществ, бывших ранее в растворе спирта. После отделения смолы подсмольная вода нейтрализуется известью и по выпаривании получается древесный порошок несколько чище, чем черный порошок, с содержанием 67—68% уксуснокальциевой соли.

Кроме того, при этом способе не происходит потери древесного спирта.

Что касается получения древесного порошка из предварительно перегнанной подсмольной воды, то последнее можно вести двояко: или с одновременным насыщением известью и отгонкой спирта, или же, как было описано ранее, отделением спирта в кислом растворе, дальнейшей перегонкой подсмольной воды для отделения от высших кислот и смолистых веществ, а затем уже нейтрализацией перегнанной подсмольной воды известью.

Получающийся порошок из перегнанной подсмольной воды имеет более светлую окраску и содержит 61—62% кислоты или 80—82% и более уксуснокислой извести; в продаже носит название *белого древесного порошка*.

Для получения более чистого спирта, точно также, как и древесного порошка, употребляют для обугливания обычно лиственные породы деревьев. При употреблении для этой цели богатосмолистых деревьев, к древесному спирту примешиваются различные смолистые вещества, которые, даже при многократной перегонке спирта, не отделяются от последнего и вследствие этого спирт, будучи разбавлен водой, дает муть с выделением смолистых веществ. Точно также из дерева, освобожденного от коры легче получить спирт, не дающий мути с водой, чем, если бы подвергали дерево сухой перегонке вместе с корою.

Отделение древесного спирта из подсмольной воды основано на фракционной перегонке, при которой древесный спирт отгоняют в самом начале вместе с другими легко кипящими смолистыми веществами.

При подобной перегонке получается весьма слабый спирт, поэтому для увеличения его крепости обычно погоны подвергают дефлегмации в особых аппаратах.

Выделение древесного спирта из подсмольной воды, как было указано выше, возможно производить двумя способами: либо нейтрализуя предварительно подсмольную воду известью, или содой и под-

вергая нейтральную жидкость перегонке, либо же сразу подсмольную воду дестиллируют без нейтрализации. Последний прием получения древесного спирта выгоднее, а потому и более употребителен.

По первому способу нейтрализуют подсмольную воду известью или реже содой и нейтрализованную жидкость помещают для перегонки в железный куб; при перегонке же подсмольной воды без нейтрализации требуется непременно медный, или, в крайнем случае, деревянный куб, если нагревание ведется паром.

Расход извести зависит как от качества ее, так равно кислотности подсмольной воды и способа насыщения; обыкновенно при насыщении в баках идет на каждую куб. с. переработанных дров 5—6 пуд. извести, при паровом же насыщении на 20—30 фунт. более.

Таким образом, переработка подсмольной воды с целью получения древесного порошка, древесного спирта и выделения смолы может быть произведена: 1) при помощи обычной дестилляции и насыщении дестиллата известью, 2) при помощи так называемой трехкубовой системы.

1. Переработка подсмольной воды при помощи перегонки и последующей нейтрализации известью, или содой.

Дестилляцию подсмольной воды ведут в обыкновенных медных перегонных кубах, обогреваемых при помощи паровой рубашки.

Из подсмольной воды, содержащей в 100 клгр.—воды 81 клгр., 3 клгр. древесного спирта с примесями, 7—9 клгр. уксусной кислоты и растворимых смолистых веществ—7 клгр., получается при перегонке около 93 клгр. дестиллата и около 7 клгр. остатка в кубе в виде смолистых веществ. При этом переработку можно представить следующей схемой.

100 клгр. подсмольной воды дают.

Остаток в кубе: 7 клгр. смолы,
которая при дестилляции на го-
лом огне дает:

4,2 клгр.
твёрдого
пёка.

2,8 клгр.
дестиллата
содержащего
уксусную
кислоту.

Около 93 клгр. дестиллата. После сме-
нения с 21 клгр. известкового молока 20%,
древесный спирт отгоняется в колонном
аппарате.

106,5 клгр. раствора уксус-
но-кислого кальция выпаривается и высушивается.

7,5 клгр. сырого
древесного спирт-
а 40% весовых.

91,75 клгр.
выпаривается
воды.

14,75 клгр.
древесного
порошка
80%.

Ректификация
спирта.

При перегонке подсмольной воды получается дистиллат, содержащий большее, или меньшее количество перегоняющихся с парами летучих смолистых веществ; последние частью всплывают на поверхность, частью опускаются на дно сосуда.

После отделения смолистых веществ отстаиванием, напр. при помощи флорентийской стеклянки, дистиллат содержит главным образом уксусную кислоту и древесный спирт (последний представляет смесь метилового спирта, уксуснометилового эфира, ацетальдегида, ацетона и аллилового алкоголя).

Разделение уксусной кислоты и древесного спирта можно произвести фракционной перегонкой с предварительной нейтрализацией уксусной кислоты известью, или без нея.

Нейтрализация известью до слабощелочной реакции производится в закрытых сосудах с мешалкой, при помощи 20% раствора известкового молока. В среднем на 45 вед. подсмольной воды с содержанием 10% уксусной кислоты расходуется около 2,5 пудов извести, при чем получающийся раствор имеет крепость 9°Б.

После нейтрализации образуется осадок, состоящий из избытка извести, уксуснокислого алюминия, основной уксусножелезной соли, соединений извести с органическими веществами и пр.

После отстаивания, или фильтрации через фильтр-прессы и промывки осадка получается раствор, содержащий около 10% уксуснокислого кальция и древесный спирт.

При помощи непрерывно или периодически действующих ректификационных аппаратов отгоняют древесный спирт, крепостью 40—95%, а оставшийся раствор древесного порошка выпаривают и высушивают.

Для подсчета теоретического расхода теплоты на перегонку подсмольной воды, примем, что в 100 килогр. дистиллата содержится 8,9 килогр. уксусной кислоты, 3,2 аметилового спирта и 87,8 килогр. воды.

Принимая теплоту испарения при давлении 760 м.м. ртутн. столба

85 калор. на 1 килогр. уксусной кислоты с темп. кипения 120°

264 " " 1 " метилового спирта " " 66°

536 " " 1 " воды " " 100°,

получим общий расход теплоты.

$$8,9 \cdot 85 = 756,5$$

$$3,2 \cdot 264 = 844,8$$

$$87,8 \cdot 536 = 47060,8$$

$$99,9 \text{ клг.} = 48.662,1 \text{ калор., т. е. на 1 клг.}$$

$$\text{дистиллата будет расходоваться } \frac{48662,1}{99,9} = 487 \text{ калор.}$$

Для нагревания 100 килогр. подсмольной воды от 20 до 100°, принимая теплоемкость=1 имеем $100(100-20) = 8000$ калор.

Для отгонки 93 килогр. подсмольной воды $93 \cdot 487 = 45291$ калор.

Для нагревания 114 килогр. раствора уксуснокальциевой соли и отгонки из этого раствора спирта = 7700 калор.

Для испарения 91 килогр. воды из 106 килогр. раствора уксуснокальциевой соли— $91 \cdot 536 = 48776$.

Всего—109767 калор.

На прилаг. рис. 34 представлена схема расположения перегонного аппарата, состоящего из бака для нейтрализованной известью подсмольной воды, медного перегонного куба, холодильника и приемников.

На многих заводах подсмольную воду вначале дестиллируют с отгонкой спирта, а потом перегнанную кислоту нейтрализуют известью.

Для того, чтобы получить сразу более чистый и крепкий спирт перегонный куб снабжают дефлегматором в виде установленных тарелок Писториуса, или же устраивают особую для этой цели колонку с внутренним дефлегматором в виде полого медного цилиндра, куда можно впускать холодную воду.

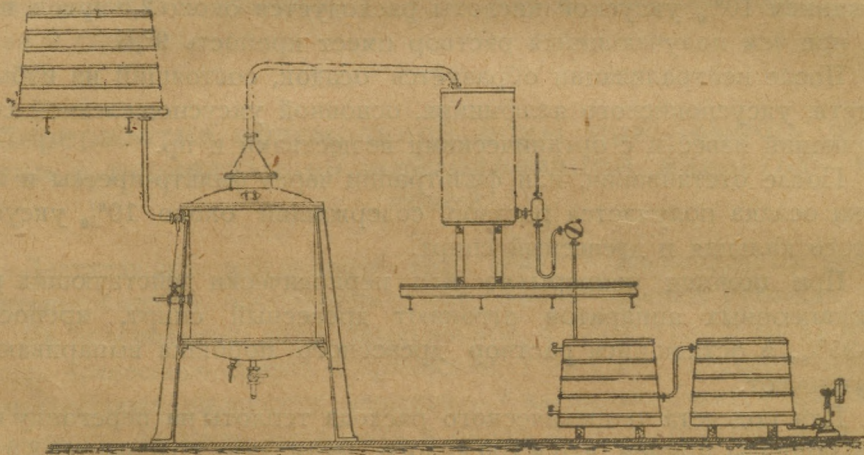


Рис. 34.

Определение конца отгонки спирта из подсмольной воды крайне затруднительно, так как присутствие в нем отгоняющейся уксусной кислоты повышает удельный вес дистиллата; кроме того, продолжительность отгонки зависит еще от работы дефлегматора. Поэтому окончание отгонки определяют обычно опытным путем.

При дефлегматоре в 4 тарелки Писториуса, диаметром 30" с водяным охлаждением и при скорости гонки 3 пуда в 1 час достаточно для этой цели отогнать около 8—10% от общей навалки куба.

После того, как отогнан спирт, прекращают впуск воды в дефлегматор и ведут перегонку уксусной кислоты. На учебном смолокуренном заводе Красноуфимского промышленного училища для перегонки подсмольной воды был устроен деревянный куб, рис. 35, с паровым змеевиком и деревянной колонкой в, наполненной коксом и имеющей особый дефлегматор, куда по трубке m впускалась вода.

Поверхность дефлегматора была 3,32 кв. фута, а паровой змеевик имел диаметр $1\frac{1}{2}$ " и длину 16 футов.

Отгонку спирта производили до тех пор, пока отгоняется около $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ части всего содержимого куба. Плотность получающегося дистиллата колебалась между 0,9—1,0.

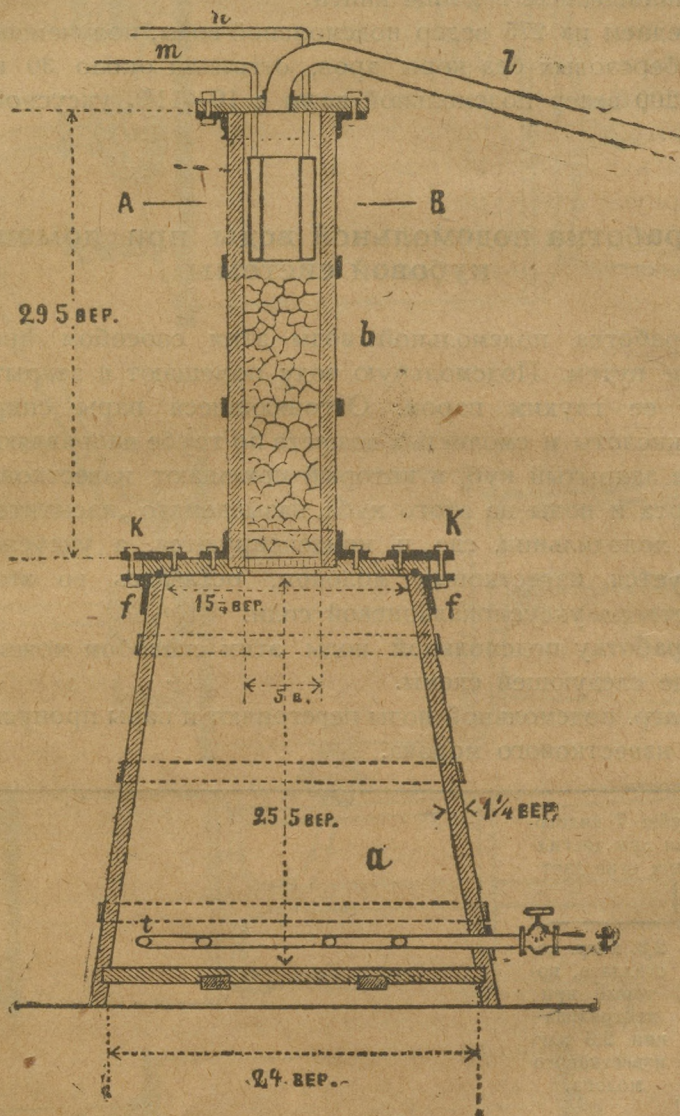


Рис. 35.

По отделении спирта продолжали гонку далее, пока в кубе останется половина всей взятой жидкости, после чего в него снова вливали свежую подсмольную воду и вели перегонку подобно предыдущему. Такое подливание новых количеств подсмольной воды продолжают до тех пор, пока в кубе соберется довольно значительное количество тяжелокипящих смолистых веществ. В описанный куб

нагружали 50 вед. подсмольной воды; первая струя дистиллата появлялась спустя 1 час после впуска пара в змеевик. В дефлеггатор впускали холодную воду с таким расчетом, чтобы скорость гонки была бы около 2 ведер в 1 час и крепость спирта 25—26%.

Детальные наблюдения за ходом гонки в этом кубе видны из таблиц приложенных в конце книги.

В среднем из 275 ведер подсмольной воды, полученной при обугливании березовых без коры дров, отгоняли около 30 ведер. 25% спирта и 200 ведер подсмольной воды с 10—11% уксусной кислоты.

2) Переработка подсмольной воды при помощи трехкубовой системы.

Переработка подсмольной воды этим способом производится следующим путем. Подсмольную воду помещают в закрытый куб и нагревают ее глухим паром. Отгоняющиеся пары спирта, воды, уксусной кислоты и смолистых веществ по трубе направляются в другой, также закрытый куб, в который помещают известковое молоко. Пары спирта и воды из этого куба, называемого „насытитель“ направляются в холодильник, где и конденсируются, а уксусная кислота нейтрализуется известковым молоком, оставаясь во втором кубе в виде раствора уксуснокальциевой соли.

Переработку подсмольной воды этим способом можно представить в виде следующей схемы.

100 килгр. подсмольной воды перегоняют и пары пропускают через 18,4 килгр. известкового молока.

Остаток в кубе: 7 килгр. смолы, которая при дистилляции на голом огне дает

4,2 килгр. твердого пека. 2,8 килгр. дистиллата, который при нейтрализации 2,6 килгр. известкового молока.

5,4 килгр. раствора уксуснокальциевой соли.

Из насытителя 64,55 килгр. раствора уксуснокальциевой соли, при выпаривании и высушивании.

55,20 килгр. паров. 14,75 килгр. уксуснокальциевой соли 80%.

Из холодильника 30 килгр. 10% сырого спирта.

Ректификация спирта.

16,85 килгр. паров.

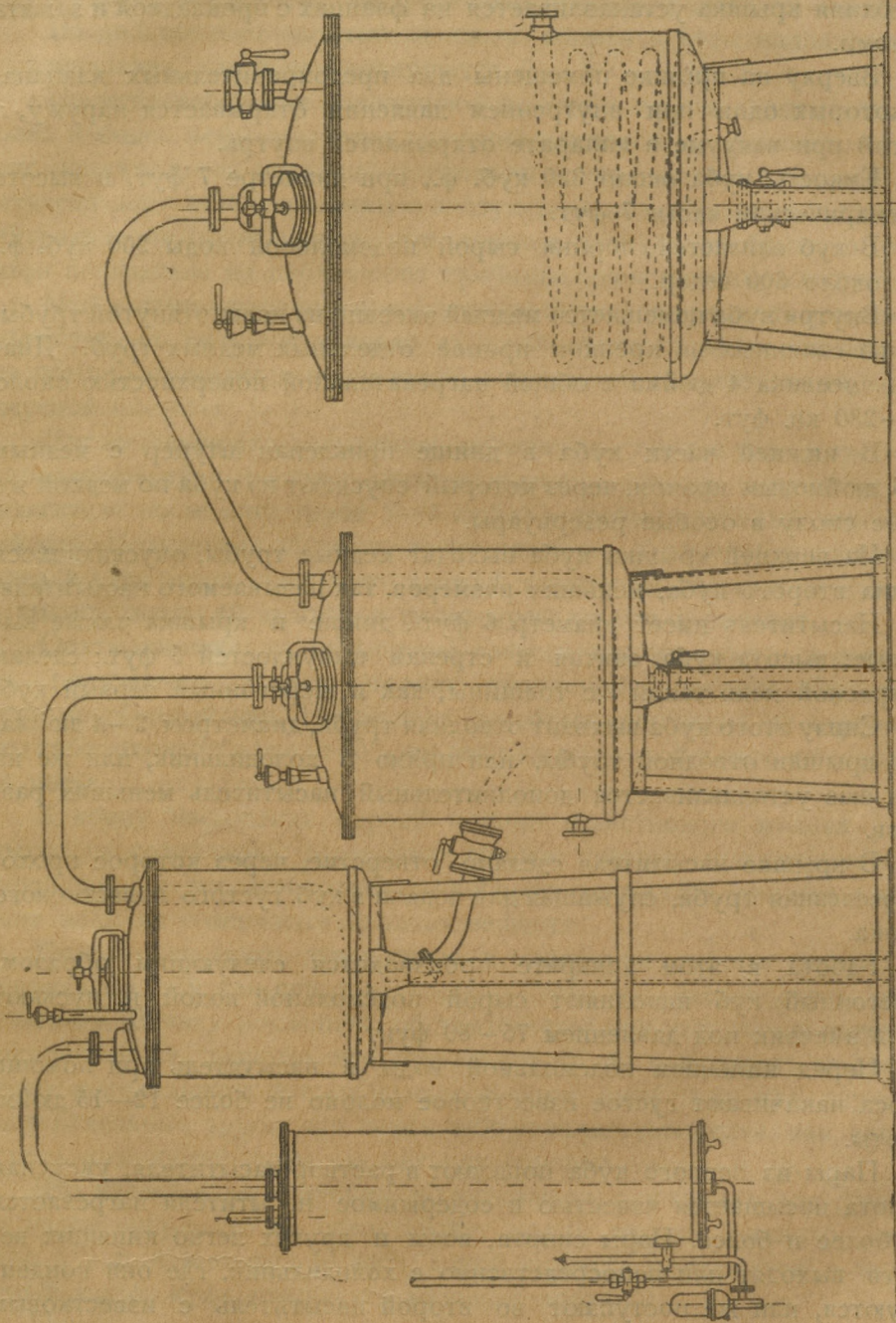


Рис. 36.

На прилагаемом рис. 36 показана схема аппаратов трехкубовой системы. Справа на рис. помещен медный куб, куда через медный кран вверху крышки наливается отстоявшаяся от смолы сырая под-

смольная вода. Куб имеет цилиндрическую форму, днище и верхняя крышка выпуклые; сделан из красной меди, толщина которой 4—5 м/м., бока его иногда делаются тоньше—3 м/м. Днище склепано и спаяно, а верхняя крышка устанавливается на фланцах с прокладкой и зажата болтами.

Вверху на крышке помещены два предохранительных клапана, из которых один при внутреннем давлении открывается наружу, а другой при вакууме в аппарате открывается внутрь.

Емкость куба около 320 куб. ф., при диаметре 7 фут. и высоте цилиндрической части 7 фут.

В куб вливается порция сырой подсмольной воды 260 куб. ф., т.-е. около 600 ведер.

Внутри куба помещается медный змеевик из цельнотянутой трубы, или из спаянных на крепком припое отдельных медных труб. Диаметр змеевика 4 дюйма с общей нагревательной поверхностью около 210—230 кв. фут.

В нижней части куба в днище приклепан штуцер с медным 4—5 дюймовым краном, через который спускают из куба по медной же трубе смолу в особые резервуары.

Из верхней крышки куба выходят медные трубы, опускающиеся до дна второго куба, меньших размеров, так называемого насытителя.

Насытитель имеет диаметр 6 фут., днище и крышка также выпуклые; высота куба, считая и стрелки выпуклостей 5 фут.; сделан из красной меди такой же толщины, как и перегонный первый куб.

Снизу этого куба выходит отводная труба, диаметром 3—4 дюйма, а из крышки отводной трубы, или прямо в холодильник, или же на пути еще устанавливается дополнительный насытитель меньших размеров.

В крышке насытителя сделано отверстие, через которое проходит железная труба, служащая для подачи в куб густого известкового молока.

Работа в этом аппарате производится следующим образом. Перегонный куб наполняют сырой подсмольной водой и пускают пар в змеевик под давлением 75—80 фунт.

Перед кипением подсмольной воды в насытитель при помощи насоса накачивают густое известковое молоко не более 12—15 дюйм. высоты.

Пары из первого куба попадают в раствор насытителя, уксусная кислота насыщается известью и содержимое насытителя нагревается все более и более. Пары спирта, воды и других легко кипящих веществ выходят или непосредственно в холодильник, где они конденсируются, или же поступают во второй насытитель с известковым молоком.

Этот насытитель представляет такой же медный сосуд, но меньших размеров; имеет диаметр 2½ фута и высоту 4 фута. Спускная труба из него переводит жидкость в первый насытитель.

Добавочный насытитель необходим потому, что из первого насытителя вместе с парами воды и спирта может улетучиваться часть паров уксусной кислоты, не успевшей прореагировать с известью.

Из добавочного насытителя пары спирта и воды направляются в холодильник, где и конденсируются.

По мере перегонки известковое молоко в первом насытителе все более и более нейтрализуется уксусной кислотой и, наконец, наступает момент, когда поглощение кислоты прекращается и раствор насытителя дает ясно выраженную кислую реакцию. Определение конца нейтрализации производится при помощи лакмусовой бумажки, смачивая последнюю из небольшого пробного крана в стенке насытителя.

Что касается внешних признаков, то окончание реакции возможно определять по виду вытекающей из пробного крана жидкости; последняя обычно становится прозрачной, желтоватой и имеет ясный запах уксусной кислоты.

После окончания насыщения, прекращают приток пара в змеевик и образовавшийся раствор уксусно-кислого кальция выпускают из насытителя по медной трубе 3—4 дюйма в особый приемный деревянный чан. Полученная жидкость носит название „травленной жидкости“. Затем в насытитель наливают свежую порцию известкового молока на высоту около 10 дюймов и снова пускают пар в змеевик.

Опять происходит насыщение извести так же, как и в первый раз полученную вторую порцию травленной жидкости спускают в тот же сборный чан. После двух подобных насыщений из перегонного куба отгоняется около 40% по весу загруженной в него подсмольной воды.

К концу насыщения первой порции известкового молока уже в парах не содержится древесного спирта, поэтому при насыщении второй порции нет необходимости собирать дестиллат, так как в нем кроме воды не содержится никаких веществ.

Поэтому собирать эту порцию в приемники сырого спирта не рационально, так как спирт вследствие этого получается очень разбавленным. В виду последнего обстоятельства при насытителе имеется приспособление, позволяющее отводящую трубу разделять от спиртового холодильника и выделяющиеся пары выпускать или наружу или в отдельные трубы для каких-либо специальных целей, как, напр. нагрева помещений, воды для питания паровых котлов и пр.

Что касается конструкции холодильника, служащего для сгущения паров спирта, то он представляет полый медный цилиндр, диаметра 1½ ф. и высотой 10 фут. Такой цилиндр помещается в деревянный чанок, куда впускается холодная вода.

После насыщения двух порций известкового молока, прекращают нагрев перегонного куба и снова в него вливают подсмольной воды до прежней высоты и продолжают операцию вышеописанным порядком и т. д.

Когда перегонка замедляется, то это указывает на значительное

Накопление в перегонном кубе смолистых веществ; в этом случае из куба выливают все содержимое и наполняют его свежей подсмольной водой и операцию ведут также, как и раньше. В выпущенной из куба смоле содержится значительное количество уксусной кислоты, для отделения ее необходимо смолу промыть или водой, или же нагреть ее в медном кубе на голом огне с холодильником и отогнать в приемный чан для уксусной кислоты.

В заключение о работе насытителя остается еще упомянуть, что весьма часто отверстия трубы, по которым вступает пар уксусной кислоты засариваются смолистыми веществами. Во избежание этого полезно сделать следующее приспособление, к дну насытителя приливается выпуклостью вверх шаровой сегмент диаметром 10—12 дюйм., над шаровым сегментом припаивается другой шаровой сегмент, в верхнюю часть которого подведена труба из перегонного куба; верхний сегмент имеет по всей окружности недалеко от основания его продырявленные отверстия, диаметром $\frac{1}{2}$ дюйма, через которые и устремляются в жидкость перегоняемые пары из куба.

Так как в насытитель попадают смолистые вещества, то его необходимо время от времени через сделанный люк подвергать чистке.

Слой известкового молока в насытителе не должен быть слишком высоким, так как при увеличении слоя повышается давление в перегонном кубе, а, следовательно, и температура кипящей в нем жидкости.

При повышении же температуры кипения могут перегоняться более тяжелые смолистые части и тем самым в значительной степени загрязнят раствор уксуснокислого кальция, а, след., и вырабатываемый древесный порошок.

Нормальной высотой этого слоя нужно признать около 6 верш. Кроме того при работе насыщения известкового молока необходимо заботиться, чтобы употребляемая известь была бы хорошо обожжена и содержала по возможности минимальное количество углекислого кальция. При большом содержании мела, при реакции нейтрализации, наблюдается обильное выделение пены, которая может перебрасываться в холодильник и тем засорять отгоняющийся спирт.

Во избежании этого рекомендуется гасить известь большими порциями и хранить ее в этом состоянии в больших массах, так как в виде гашеного теста она сохраняется гораздо лучше.

Для этой цели устраивают большие творила и известь гасят заблаговременно. После гашения известь для сохранения засыпают песком и покрывают соломой.

Перед употреблением готовое известковое тесто смешивают с необходимым количеством воды и процеживают через железное сито для отделения твердых посторонних примесей в особый чан.

Чан снабжается мешалкой и устанавливается обычно выше насытителя, в который известковое молоко поступает самотеком. Для получения хорошего по качествам древесного порошка необходимо

готовому раствору из насытителя дать отстояться от мелких осевших частиц извести, глины, песку и пр.

При переработке на заводе 1000 куб. с. дров в год необходимо для тщательного отстаивания 8—10 чанов, которые наполняются поочередно.

Для более полного отделения потравленной извести от примесей желательно раствор пропускать через фильтр-пресс.

Скопляющийся остаток от нескольких порций обычно промывают водой, которую пускают в переработку.

Для более успешного отстаивания раствора уксуснокальциевой соли он не должен иметь плотность более 15°B .

Для полной иллюстрации конструкции трехкубовой системы, ее работы и выходов, не лишне здесь привести данные работы одного завода.

Перегонный куб для подсмольной воды имеет высоту 2300 м/м, диаметр 2100 м/м и вмещает около 600 ведер жидкости. Следующие два куба, где происходит насыщение, имеют каждый высоту 1300 м/м, при диаметре 1900 м/м.

Отгонка спирта продолжается 10—12 часов; первая натравка вместе с отгонкой спирта идет 10—17 часов, вторая натравка 7—10 часов.

Из указанного количества подсмольной воды получается около 54 пудов сухого белого древесного порошка 84% и 120 пуд. 10% сырого древесного спирта.

В заключение не лишнее здесь привести теоретический подсчет расхода теплоты на переработку 100 килгр. подсмольной воды из воздушно сухого букового дерева и таким образом сравнить этот расход при работе в трехкубовой системе с обычным способом перегонки подсмольной воды и последующей нейтрализации ее, (см. стр. 91).

Расход теплоты на нагревании 100 килгр. подсмольной воды от 20° до 100° , при теплоемкости ее=1.

$$100 (100 - 20) = 8000 \text{ кал.}$$

на отгонку 93 килгр. подсмольной воды $93.487 = 45291$ калогр.

на выпаривание 55 килгр. воды из 70 килгр.

раствора уксуснокислого кальция $55.536 = 29480$ „

Всего 82771 калогр.

Таким образом экономия в расходовании теплоты выразится $109767 - 82771 = 26996$, что составляет около 25% в расходе топлива.

Упаривание травленной жидкости, сушка и поджаривание порошка.

Полученные растворы уксуснокальциевой соли, или, так называемая, травленная жидкость, будет ли она получена обычным путем, или же в трехкубовых аппаратах, после отстаивания и фильтрации,

поступает на упаривание, сушку и поджаривание с целью получения сухого древесного порошка.

Упаривание жидкости можно производить или на голом огне, или паром в особых чренах. Концентрация жидкости на голом огне представляет большую опасность в том отношении, что при перегреве порошка выше 150°C , последний может разлагаться с потерей большего или меньшего количества уксусной кислоты.

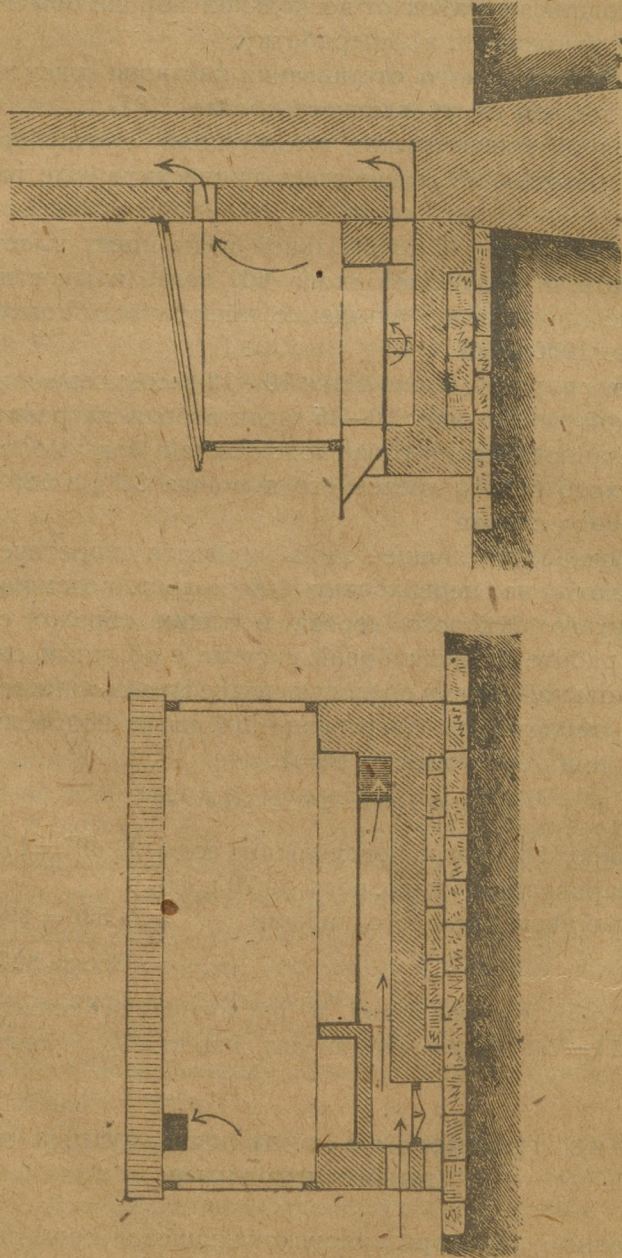


Рис. 37.

На прилагаемом рис. 37, представлена конструкция и вмязка железного чрена, нагреваемого голым огнем.

Такой чрен, при поверхности нагрева 19,5 кв. ф. и толщине днища около 9 м/м, выпаривает 50 ведер раствора уксуснокальциевой соли, плотностью 9° Б. до кашицеобразной консистенции в продолжении 9 часов.

При установке этого чрена необходимо заботиться, чтобы выделяющиеся продукты разложения смолистых веществ, а также пары воды уходили бы в наружную атмосферу. Для этой цели устраивают поверх чана особый колпак, из которого продукты разложения поступает непосредственно в дымовую трубу, как видно из указанного рисунка.

При переработке 1000 куб. с. дров в год для выпаривания раствора порошка требуется 3 чрена, площадью каждый 2×6 арш. Для экономии в расходе топлива лучше делать одну топку на три чрена. Подобных же размеров можно делать чрены и при выпаривании паром.

Процесс выпаривания ведут следующим образом. Вначале выпаривание ведут медленно; при этом на поверхность жидкости всплывает смолистая пена, которую счерпывают плоскими черпаками. Удаление этой пены стараются сделать до начала кипения жидкости, так как она во время кипения разбивается на мелкие уже неуловимые частицы.

После снятия пены выпаривание ведут быстро, заставляя содержимое чрена кипеть ключем. Но как только на поверхности жидкости станет образоваться сплошная корка порошка, то топку умеряют настолько, чтобы кипением не раздроблять образующиеся хлопья порошка.

При спокойном кипении крупные куски порошка поднимаются кверху, нарастают и собираются в одну рыхлую корку, которая, по мере упаривания, утолщается.

При хорошо отстоянном растворе и умелом выпаривании, к концу процесса содержимое чрена обыкновенно представляет сплошную рыхлую пористую массу порошка, под которым на дне чрена остается тонкий слой жидкости; вследствие чего не наблюдается пригибания порошка, а след. и потери его, даже при полном выпаривании жидкости.

Для сушки выпаренной массы достаточно теплоты исходящих от реторт дымовых газов, поэтому отдельных топок при сушилках для порошка не делают.

Конструкция сушилок бывает крайне разнообразна; если позволяет место, то делают особый ток, выложенный на панчах, по которым идут продукты горения.

Для подобной сушки порошка, при переработке заводом 1000 куб. с. дров в год, достаточно поверхность 15 кв. саж.

Для высушивания порошка на некоторых заводах устраивается сушилка в роде русской лежанки, 1 кв. арш. поверхности ее в сутки высушивает 1 пуд соли.

На других заводах травленая жидкость выпаривается на особых тарелках, расположенных террасообразно одна выше другой.

Щелок поступает в вышестоящую тарелку, на которой сгущается и далее переливается в нижележащую, где окончательно выпаривается. Выпаривание ведется непрерывно до содержания в соли 40% влаги. Размер каждой тарелки 5 кв. арш., слой жидкости наливается около 8 верш. В сутки с двух тарелок получают около 7,5 пуд. сухого порошка, что составит производительность 1 кв. арш. поверхности тарелки около 30 ф. сухого продукта.

При сушке порошка необходимо заботиться о тщательном перемешивании его, так как в сыром виде он может присыхать к торчащему полу сушилки и нарушать правильность сушки.

Иногда подобные сушилки устраивают с механической мешалкой. Высушенный порошок ссыпается в особые ящики, где и оставляется до полного охлаждения. Ящики делают в виде ларя с нижней выгрузкой. Под такой ящик ставят весы и производится развеска и укупоривание порошка, если с завода он поступает на рынок в виде торгового продукта.

Что касается выходов, то черного порошка с содержанием 64% уксусно-кальциевой соли с 1 куб. с. дров получается 18—24 пуда, а серого 80—82%—от 15 до 20 пуд.

Выпаривание травленной жидкости паром представляет более рациональную операцию, чем выпаривание голым огнем, так как порошок не подгорает и получается в рыхлом состоянии.

Аппаратами для этой цели служат или медные, или железные чашки с паровой рубашкой.

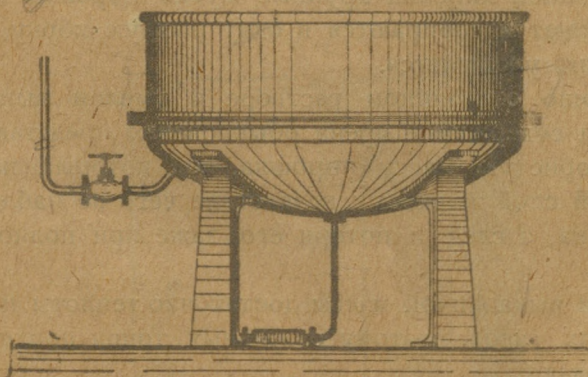


Рис. 38.

На рис. 38 изображена медная выпарительная чашка с двойным сферическим дном, между стенками во внутрь впускают пар давлением 3—4 атмосферы. Такие чашки имеют диаметр около 6 фут. и высотой около 4 фут.

На рис. 39 представлен железный чрен прямоугольной формы с закругленными краями и паровой рубашкой; иногда внутреннее днище

делается медным. Над выпарительными чашками, как и при огневом выпаривании, устраивают колпаки с вытяжными трубами.

При этом нужно заметить, что железные выпарительные чрены неудобны в том отношении, что железо может растворяться в свободной уксусной кислоте и окрашивать порошок в более темный цвет.

Работа в паровых чренах идет следующим образом. Травленая жидкость наливается в чрен и доводится до средней реакции прибавлением небольших кусочков извести; после чего пускают пар и

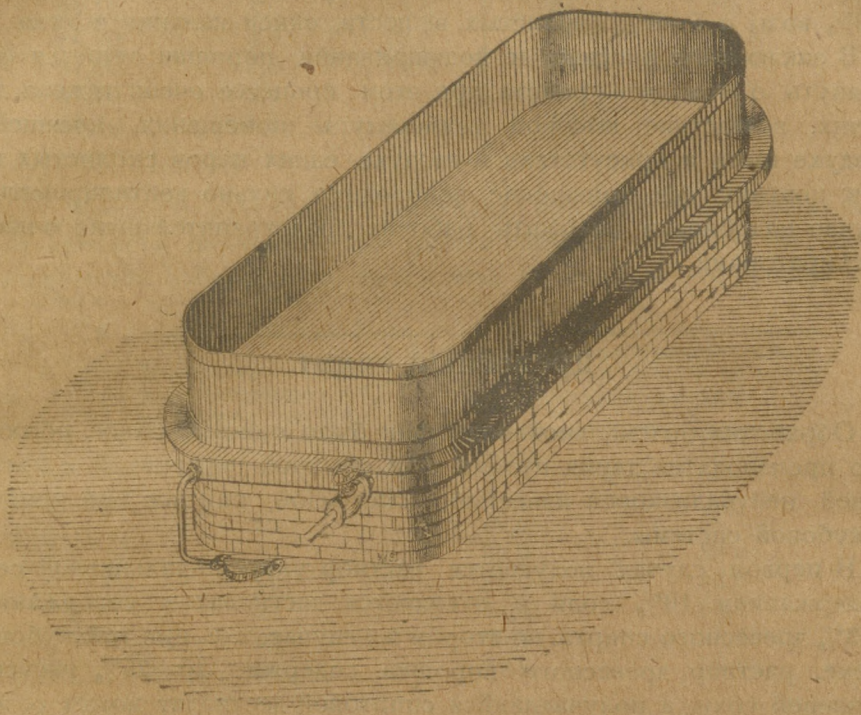


Рис. 39.

выпаривание ведут до образования кашеобразной массы, с трудом перемешиваемую веслами. Образовавшуюся кашеобразную массу желтого цвета переносят на носилках в помещение, где расположены особые каналы, перекрытые чугунными плитами. В этот канал вводят или дымовые газы печей, или же для них устраивается особая топка, куда подводится газ, выделяющийся из реторт, где его и сжигают.

В тех местах, где помещаются очаги с горящим газом, плиты находятся в раскаленном состоянии; на эти места при помощи лопат набрасывают толстый слой порошка и быстро перемешают с одного места на другое, т.е. перемешивают.

Благодаря содержащейся в порошке воды, последняя приходит в сфероидальное состояние, которое предохраняет соль от перегревания и разложения. Этим путем соль быстро теряет воду и просу-

шивается. После этого порошок перемещают на менее горячие места поверхности сушилки слоем $1-1\frac{1}{2}$ дюйма, где, при постоянном перемешивании лопатами, досушивают.

Прежде чем порошок окончательно высохнет, его пропускают через наклонно-поставленное сито и просеивают; получается порошок ровного вида, серого цвета, величиною отдельных кусочков, примерно с горошину.

Такой порошок в торговле известен под именем „белого порошка“, так как при растирании дает белый продукт.

В этом порошке содержится 82—85% уксусно-кальциевой соли, 9—10% воды и 5—6% смолистых веществ, окиси кальция и мела.

В заключение о сушке и поджаривании порошка остается еще упомянуть о том, что работа при этом процессе очень тяжела для рабочих, вследствие высокой температуры помещения, носящейся в воздухе пыли и присутствия в воздухе едких паров смолистых веществ; поэтому все помещение необходимо сильно вентилировать и в случае надобности снабжать рабочих предохранительными очками и респираторами.

Древесный спирт.

Обработка подсмольной воды, как было описано ранее, обыкновенно производится двумя путями, или обычной перегонкой и последующей нейтрализацией известью, или содой, или же при помощи трехкубовой системы.

В первом случае получается раствор уксусно-кальциевой соли с содержанием 10% соли и отгоняется дестиллат с содержанием 2,5—3% древесного спирта, во втором же случае, т.е. при трехкубовой системе, раствор древесного порошка содержит 20—25% уксусно-кальциевой соли, а получающийся спиртовой дестиллат может содержать до 10% метилового спирта.

Задача последующей переработки спиртового дестиллата состоит в отделении древесного спирта, как от легко кипящих, так равно и тяжело кипящих примесей.

При решении этой задачи пользуются обычным приемом дробной перегонки, соединенной с процессом ректификации и дефлегмации.

Следующая таблица дает ясное представление о температурах кипения различных концентраций древесного спирта и концентрации получающихся при перегонке дестиллатов.

Температура кипения в ° Ц.	Содержание метилового спирта в ‰		Температура кипения в ° Ц.	Содержание метилового спирта в ‰	
	в перего- няемом растворе.	в дистил- лате.		В перего- няемом растворе.	В дистил- лате.
90,90	10,0	46,8	98,82	1,0	7,4
91,70	9,0	43,1	98,94	0,9	6,7
92,60	8,0	39,7	99,07	0,8	5,9
93,40	7,0	36,3	99,18	0,7	5,2
94,30	6,0	32,6	99,29	0,6	4,5
95,10	5,0	28,6	99,41	0,5	3,8
96,00	4,0	23,8	99,54	0,4	2,9
97,00	3,0	18,8	99,66	0,3	2,2
97,70	2,0	14,8	99,79	0,2	1,3
98,40	1,5	11,7	99,90	0,1	0,6

Крепость получаемого дистиллата при перегонке зависит не только от крепости первоначально перегоняемого раствора, но также и от количества отбираемого дистиллата, что видно из следующей таблицы.

Количество отгоняе- мого дистиллата в ‰ от взятого на пере- гонку раствора.	Количество получаемого древесного спирта в ‰, если взятый на пере- гонку раствор содержит	
	10‰ древесного спирта.	2‰ древесного спирта.
10	40,0	55,0
20	65,0	82,0
34	87,0	93,0
40	95,0	95,0
50	98,6	99,4
60	99,6	99,9

Так, напр., если перегоняем 10‰ древесный спирт и отбираем 34‰, то в дистиллате находим 87‰ древесного спирта, содержавшегося в растворе, взятом на перегонку.

При обыкновенной перегонке из 10‰ древесного спирта обычно получается дистиллат, содержащий метилового спирта в 4,7 раз, из 5‰—в 5,7 раз и из 2‰—в 7,4 раза более, чем было в растворе, взятом на дистилляцию.

При помощи фракционной перегонки, древесный спирт можно получать крепостью 99—100‰, что не удастся для обыкновенного винного спирта, предельная крепость которого в этом случае будет не выше 97‰ объема; для получения более крепкого винного спирта приходится прибегать к помощи обезвоживающих веществ, напр. хлористого кальция, извести и пр. Для очистки и получения крепкого древесного спирта пользуются теми же колонными перегонными аппа

ратами, какие применяются в винокуренном производстве и работу по очистке спирта ведут следующим образом.

Спиртовой погон, полученный при работе в трехкубовом аппарате, представляет мутную желтоватую жидкость с неприятным запахом смолистых веществ; она содержит обычно от 8 до 10% метилового спирта и большее, или меньшее количество самых разнообразных примесей, как легко, так и тяжело кипящих.

Для отделения некоторых смолистых нерастворимых веществ, спиртовую жидкость подвергают отстаиванию в особых железных отстойниках. Средняя часть таких отстойников делается цилиндрической, днище же и верх коническими; такая конструкция удобна потому, что некоторые смолистые вещества всплывают, другие же опускаются на дно, и отделение, как тех, так и других не представляет затруднений.

Слитые через особые краны отстоявшиеся масла содержат в растворе спирт, поэтому желательно последний выделить; отделение спирта от масел производится взбалтыванием их с водой, в которой растворяется спирт. При этом нужно иметь в виду, что такую обработку следует производить отдельно с легкими и тяжелыми маслами, поэтому, как легкие масла, так и тяжелые нужно собирать в сборники отдельно и обрабатывать их водой порознь.

Полученная водяная вытяжка из указанных масел присоединяется к общей массе сырого древесного спирта.

Для получения хорошего качества древесного спирта, последний приходится подвергать нескольким перегонкам в особых спирторектификационных аппаратах. Количество таких перегонок иногда бывает 3 и даже 4, при чем в куб обыкновенно прибавляют от 2 до 5% негашеной извести, а иногда едкого натра. При таких условиях возможно получить спирт без посторонних примесей, крепостью 99—97,7°Тг.

При переработке на заводе 1000 куб. с. березовых дров в год, для спирта достаточен куб, вмещающий около 150 ведер спиртовой жидкости и имеющий диаметр = 5,5 ф. при высоте 4,5 ф. Гонка в таком кубе идет один раз в сутки; куб изготовляется из железа, толщиной $\frac{3}{16}$ " и снабжается в крышке люком для загрузки его и чистки; днище его лучше делать конусообразным для того, чтобы смолистый остаток в кубе легче бы сползал к выходному отверстию, устроенному внизу аппарата с краном в $2\frac{1}{2}$ ".

Подогревание куба производится паром при помощи паровой рубашки, или парового змеевика; паровой вентиль на входящей трубе $1\frac{1}{2}$ ", конденсационная же вода выходит по трубе в 1" через конденсационный горшок. Сверху такого куба устанавливается колонка, заполненная внутри дырчатыми тарелками с переточными трубками. Диаметр колонки и тарелок = 20"; последние делаются из тонкой меди и снабжаются припаянной к одной стороне чашечкой, диаметром 4", глубиной $1\frac{1}{2}$ ". Ближе к другому краю припаявается трубка в $2\frac{1}{2}$ " диаметра и $6\frac{1}{4}$ " длиною, выступающая выше тарелки на $\frac{1}{2}$ "; на всем

остальном пространстве тарелок сделаны отверстия, диаметром $\frac{1}{8}$ " в расстоянии друг от друга $\frac{3}{8}$ ".

Для правильной очистки спирта и отделения содержащегося в нем ацетона нужно 10 тарелок, внизу колонки, диаметром 25" и 20 тарелок в верхней более узкой части колонки, диаметром 10". Колонку как и сито делают обычно из меди, толщиной $\frac{1}{16}$ ". Верх колонки соединяется или непосредственно с дефлегматором, или же при помощи трубы. Конструкция дефлегматора бывает разнообразна; он представляет или змеевик, охлаждаемый снаружи током холодной воды, или полный цилиндр, или же подобие трубчатого холодильника.

Для колонки указанных размеров дефлегматор должен быть сделан из 2" медных труб в виде змеевика, длиной 45 фут., при толщине стенок 3 мм.

Дефлегматор устанавливается в железном, или деревянном резервуаре, куда по произволу возможно впускать более, или менее холодной воды и таким образом охлаждать вступающие во внутрь дефлегматора пары различных веществ.

Несколько ниже дефлегматора устанавливается особый медный разделитель в виде цилиндра, диаметром 5" при длине 15" с тремя патрубками. Первый 2-х дюймовой патрубок впаивается в боку его и соединяется с дефлегматором; жидкость, вытекающая из последнего стекает по $1\frac{1}{2}$ " патрубку и изогнутой с гидравлическим запором трубе в колонку. Несконденсировавшиеся пары направляются по 2-х дюймовому патрубку вверх разделителя и поступают в холодильник. Последний может быть разной конструкции и имеет обычно такую же поверхность, как и дефлегматор.

Для питания дефлегматора и холодильника водой проводятся или две трубки, по 1", или же холодильник помещается в железный закрытый резервуар и отработанная вода из него может частью вступать в резервуар дефлегматора.

В нижней части холодильника на выходной трубе для дистиллата устанавливается особый стакан, через который проходит дистиллат и, перед поступлением в приемники, измеряется его крепость, при помощи опущенного спиртомера.

Такой стакан имеет диаметр $2\frac{1}{2}$ " и высоту 14", при чем нижняя его часть соединяется с трубой холодильника, сверху которой припаивается 1" трубка для выхода из перегонного аппарата и холодильника воздуха.

Несколько ниже верхнего края стакана припаивается воронка, вниз которой впаивается 1" трубка для стока дистиллата в приемник. Сверху этот стакан прикрывается стеклянным колпаком, под которым плавает в стакане спиртомер.

Для окончательной очистки спирта необходимо иметь второй такой же колонный аппарат.

На рис. 40 представлена схема ректификационного аппарата, состоящего из перегонного куба *A*, колонки *B*, дефлегматора *C* и холодильника *D*.

Рис. 41 дает более детальное представление о конструкции и размерах этого рода аппаратов.

Работа на этих аппаратах ведется следующим образом. В куб загружают определенное количество спиртовой жидкости и пускают

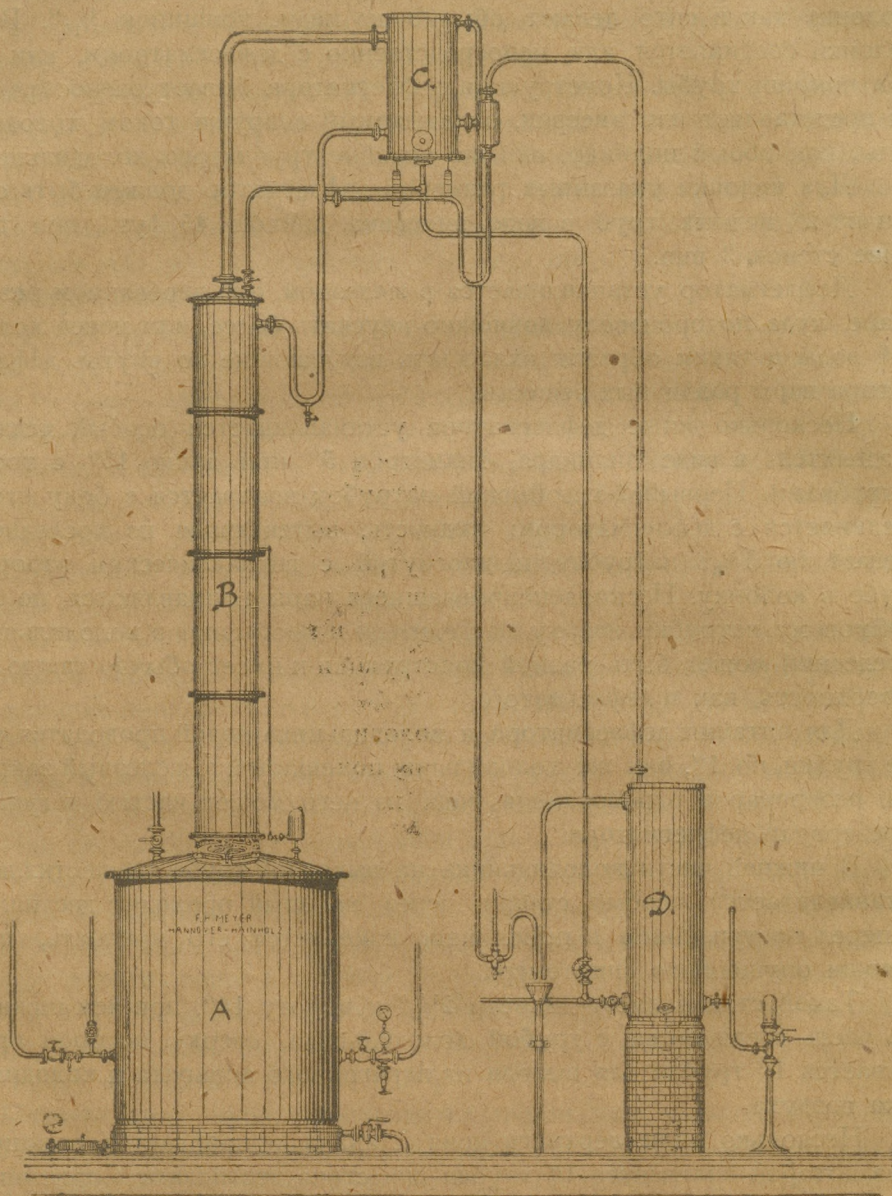


Рис. 40.

пар в змеевик. Образующиеся пары из куба поступают в колонку, частью конденсируются на тарелках, а частью проходят с одной тарелки на другую через слой находящегося на каждой тарелке конденсата.

Таким образом пары жидкости, проходя с одной тарелки на другую, испаряют находящуюся на них жидкость, пары которой все бо-

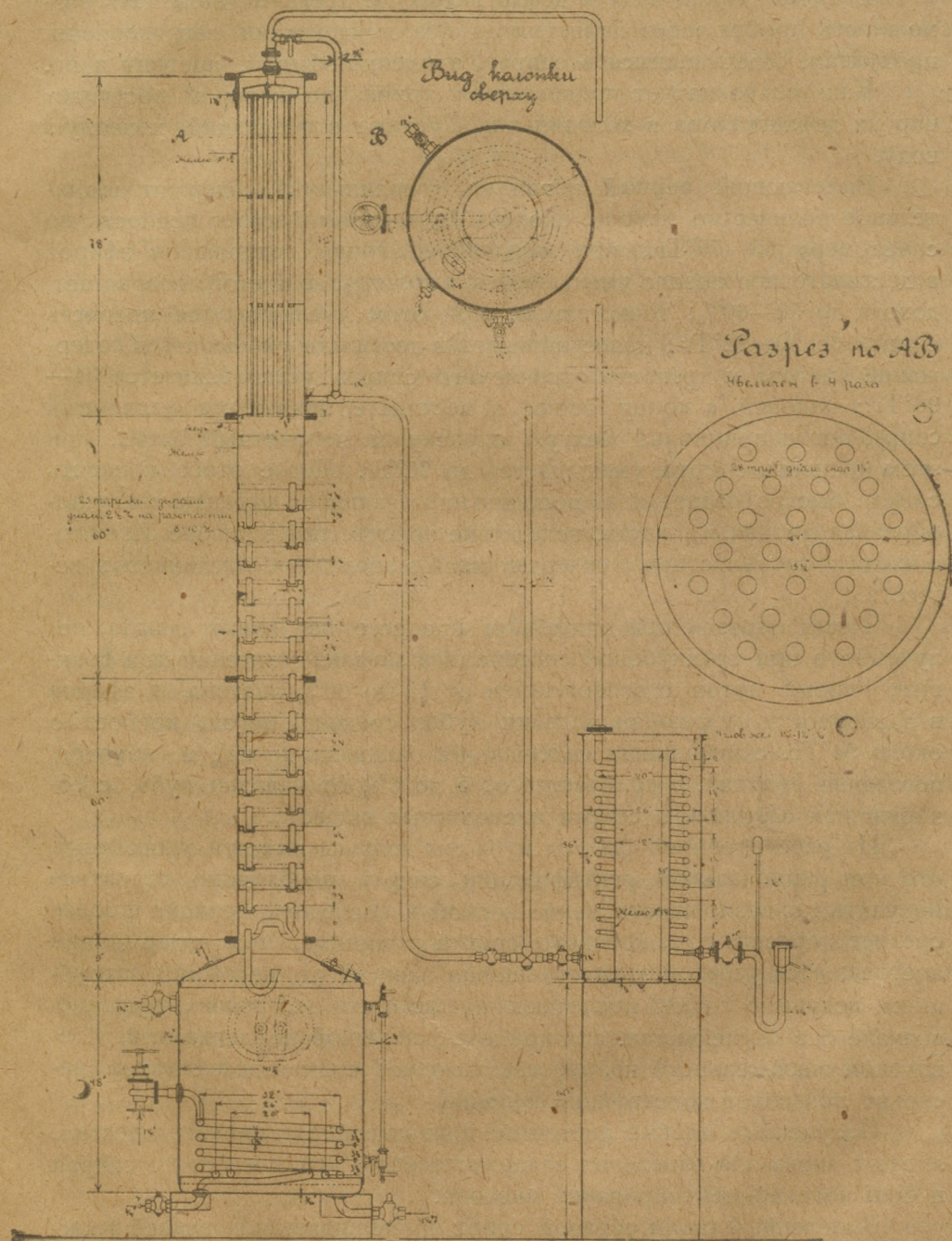


Рис. 41.

лее и более будут обогащаться метиловым спиртом. Крепость метилового спирта на тарелках, по мере удаления их от куба, будет

постепенно увеличиваться, а след. получающиеся пары в колонке будут все более и более обогащаться спиртом, по мере прохода ее.

В начале гонки воду в дефлегматор не пускают, дабы дать возможность пройти через дефлегматор без конденсации легкокипящим продуктам, содержащимся в спирте, а именно эфирам, ацетону и пр.

Как только начнет прогреваться труба, по которой поступает пар из дефлегматора в холодильник, пускают в последний холодную воду.

Вытекающий первый погон из холодильника содержит значительное количество эфиров, около 15%, ацетона, и имеет крепость по спиртомеру 65—70°Тг.; при дальнейшей гонки содержание эфиров в дистилате постепенно уменьшается, а количество ацетона возрастает, доходя до 50—60%; точно также при этом увеличивается крепость спирта до 90—92°Тг.; далее начинает в дистилате уменьшаться содержание ацетона и крепость отгоняемого спирта устанавливается 94—96°Тг.; наконец, к концу гонки в дистилате появляется аллиловый спирт, погон принимает желтую окраску и неприятный запах, при этом крепость спирта уменьшается до 70°Тг. После этого крепость спирта быстро падает и из холодильника начинает вытекать молочно-образная мутная жидкость, вследствие присутствия в погоне отгоняющихся с парами спирта, содержащихся в последнем, маслянистых веществ.

Таким образом при описанном процессе перегонки спирта, полученного при трехкубовой системе, вся завалка делится на три фракции; первый погон с содержанием от 15 до 60% ацетона и эфиров в зависимости от размера завалки куба; средний погон, крепостью около 94°Тг. с небольшим содержанием ацетона до 2% и, наконец, последняя фракция, в количестве от 5 до 6% от навалки куба, с содержанием аллилового спирта и смолистых веществ.

Из рассмотренной работы куба мы должны вывести заключение, что при рациональной ректификации спирта необходимо стараться получить по возможности менее первой и последней фракции и более среднего погона, т. е. крепкого спирта с минимальным содержанием ацетона; весь успех в этом отношении зависит от опытности затрубщика, ведущего гонку; последнюю нужно вести осторожно, медленно, вначале без дефлегмации, а в конце с усиленной дефлегмацией, т. е. впуском значительного количества холодной воды в дефлегматор, насколько позволяет конструкция колонки.

Полученные первые ацетонные погоны собирают вместе и дистиллируют вновь для отделения содержащегося в них древесного спирта и большого концентрирования ацетона.)

Выделенный таким образом спирт примешивается к средней фракции спирта первой гонки, а спирт с большим содержанием ацетона поступает в особые резервуары, где рассырапливается согласно инструкции по изготовлению спирта, идущаго для денатурирования винного спирта.

При содержании в первой фракции значительного количества эфиров, последние понижают показание спиртомера до 70°Тг и хотя бы содержание ацетона было бы достаточно по инструкции для денатурирования винного спирта, все таки этот спирт не может идти для этой цели, так как для этого требуется спирт около 92°Тг . Для разрушения эфиров необходимо такой спирт перегонять через раствор едкого натра, обмыливающий этот эфир, разлагая их на соли и спирт.

Что касается средней фракции, т.е. спирта $94\text{—}96^{\circ}\text{Тг}$. с содержанием около 2% ацетона, то она поступает на рынок, как торговый продукт, или перерабатывается далее.

При спирте, полученном из дров с очищенной корой и при хорошо отстоявшейся подсмольной воде, такой спирт поступает непосредственно в куб для вторичной перегонки.

При смолистом спирте, последний предварительно обрабатывается каустической содой, количество которой в зависимости от чистоты спирта употребляют от $\frac{1}{2}$ до 2%.

Эта операция производится в хорошо закрытом железном резервуаре, куда вливается спирт и разбавляется водой до крепости $30\text{—}40^{\circ}\text{Тг}$.; операция обработкой щелочью идет в течение около 12 час.

После подобной обработки, спирт вливают в куб и нейтрализуют серной кислотой для связывания легко летучих продуктов, аммиака, аминов и других оснований.

Полученный спирт после подобной обработки имеет слабокислую реакцию, поэтому перегонный аппарат должен быть или медный или оцинкованный.

Гонка производится, как описано ранее; в первом погоне отделяют спирт, содержащий до 8% ацетона, снова собирают более чистую среднюю фракцию, под конец гонки увеличивают охлаждение дефлегматора и собирают последний погон с аллиловым спиртом и смолистыми веществами.

Последние погоны от всех операций смешивают с сырым спиртом и подвергают обработки вновь, как описано при ректификации сырого спирта. Такие погоны подвергают переработке до тех пор, пока станут выделяться последние погоны в виде красновато-бурой жидкости. Уже такие погоны выливают прѣчь.

Средняя фракция вторичной перегонки поступает в резервуар, где разбавляется водой до крепости $90\text{—}95^{\circ}\text{Тг}$.; разливается в стеклянные балоны, или бочки и поступает в продажу.

Выхода такого спирта колеблются от 2,75 до 3,25 пуд. с 1 куб. с. дров.

Кроме такого спирта в продажу поступает еще чистый метиловый спирт, крепостью $99\text{—}95,5^{\circ}\text{Тг}$. с содержанием незначительного количества ацетона 0,01—0,03%. Такой спирт применяется в производстве приготовления анилиновых красок, высоких сортов лака, одеколона, формалина и пр.

Для получения этого спирта, выход которого колеблется от 30%.

до 60% от взятого на перегонку технического ацетонного спирта, необходимо работать в больших перегонных аппаратах, напр., с навалкой до 800 пуд. спирта. Перегоняемый спирт предварительно разбавляется водой до крепости 30—40°Тг. и поступает на аппарат; кроме того, к нему прибавляется до 1/2% едкого натра. Гонка ведется обычным путем, при этом отбирается часть погона, содержащая менее 1% ацетона и подвергается вторичной перегонке, при подкислении его до слабокислой реакции, серной кислотой; фракция дистиллата, дающая в среднем содержание 0,10% ацетона, собирается отдельно и поступает в продажу.

На некоторых заводах в последнее время получали чистый метиловый спирт на перегонных аппаратах Барбе без прибавления химических реагентов.

Перегонка древесного спирта с 8% ацетона на одном из таких непрерывно действующих аппаратов Барбе, дала следующие результаты.

Спирт раширапливался до крепости 30°Тг. и гонка его велась так, что в 1 час отгонялось от 10 до 20 ведер 99,8°Тг. спирта, при чем в результате было получено от всего перегоняемого спирта 2/3 по объему, крепостью 99,8°Тг., 1/3—более слабого спирта с содержанием 15% ацетона и небольшое количество последнего погона, содержащего аллиловый спирт и смолистые вещества.

В заключение об очистке спирта с применением извести и едкого натра, необходимо указать, что известь, после очистки спирта, остается в кубе, окрашенная в желтый цвет с острым едким запахом. Такую известь после окончания гонки необходимо удалять из куба, а последний тщательно промывать водой.

При этих операциях нужно быть крайне осторожным и недопускать рабочих без соответствующих предосторожностей к этим отбросам.

Парообразные и газообразные вещества, выделяемые последними, вредно действуют на слизистую оболочку глаз; при продолжительном действии этих выделений, рабочие на несколько дней лишаются зрения, хотя болезнь эта сама по себе не опасна, но требует соответствующего ухода.

Заканчивая описание переработки сырого древесного спирта на чистый метиловый спирт и спирт, употребляемый для целей денатурирования остается упомянуть, что потеря при подобной работе составляет от 5 до 10% на 100 килогр. 100% спирта.

Сырой древесный спирт имеет в среднем следующий состав:

13%—ацетона

53,0%—метилового алкоголя

7,5%—альдегида, кетонов, аллилового спирта и пр.

26,5%—воды.

При 10% потери и выработки спирта для денатурирования с 25% ацетона, возможно получить из 100 килогр. 100% сырого спирта:

65 килогр. древесного спирта для денатурирования.

31 „ чистого метилового алкоголя.

Для иллюстрации переработки сырого древесного спирта, крепостью 32° Тг. приведем следующие данные *).

1) В железный куб, соединенный с тарелками Писториуса, загружают 27 пуд. сырого древесного спирта 32° Тг. с прибавлением 0,01—0,02% извести в виде известкового молока и каустической соды 0,1—0,2%; пускают в змеевик пар и собирают дестиллат, отделяя лишь незначительное количество первого и последнего погона.

Вре- мя	Крепость дестиллата Тг.	Скорость струи де- стиллата в 1 час.	Количество дестиллата.	Примечание.
6 ч. утра.	—	— ф.	—	Загружено 27 пуд. спирта 32° Тг. пущен в змеевик пар.
8 ¹ / ₂ „ „	—	25 „	—	Начало гонки.
9 „ „	—	— „	¹ / ₄ бутылл.	Грязная жидкость — отброс.
10 „ „	85,2	45 „	1-я бутылл.	Красная и слабо желтая жидкость, идущая обратно на перегонку.
11 „ „	—	— „	2 „	То-же.
12 ч. 20 м.	76,0	50 „	3 „	6 бутылей спирта, весом 7 пуд., средней крепости 60° Тг., употребляемого для дальнейшей очистки.
1 „ 15 „	—	— „	4 „	
2 „ 30 „	61,0	35 „	5 „	
4 „ дня.	—	— „	6 „	
5 „ „	—	35 „	7 „	Жидкость молочного вида, подвергается особой пере- гонки в таком же кубе.
6 ч. 15 м.	42,5	— „	8 „	
8 ч. вечера.	33,0	30 „	9 „	
9 ¹ / ₂ „ „	27,0	25 „	10 „	
11 ¹ / ₂ ч. ночи.	22	— „	11 „	
	0	0 „	¹ / ₄ бутылл.	

Полученный дестиллат в количестве 24 пуд., крепостью 60° Тг. загружают в медный, выложенный внутри свинцом куб с прибавлением 0,26% купоросного масла; куб имеет ректификационную колонку, дефлегматор и холодильник. Перегонку ведут закрытым паром, собирая дестиллат в бутылки; при чем отделяют последнюю порцию дестиллата „молочного“ спирта в количестве ¹/₃; остальные ²/₃ всего количества дестиллата, средней крепости 96,5° Тг., составляющую главную фракцию, пускают для дальнейшей очистки.

*) Взяты из книги Н. И. Козловский. Сухая перегонка дерева.

Ч а с ы.	Крепость дестиллата Тг.	Скорость струи де- стиллата в 1 час.	Количество дестиллата.	Примечание.
6 ч. утра. . . .	—	— ф.	—	Загружено 24 пуда спирта 60° Тг. Пушен пар. Начало гонки.
8 " "	—	45 "	—	
10 " "	96	— "	2-я бутыл.	Главная фракция 13½ пуд. прозрачного, безцветного спирта, средней крепости 96,5° Тг., употребляемого для дальнейшей очистки.
11 " "	—	— "	3 "	
12 ч. 30 м. . . .	97	— "	5 "	
2 " 20 "	—	40 "	7 "	
3 " 30 "	—	— "	8 "	
6 " 30 "	96	— "	11 "	Дестиллат желтого и за- тем красного цвета; идет на вторичную перегонку с известью, как слабый 32° Тг. спирт.
8 " 44 "	—	25 "	12 "	
— " — "	—	— "	13 "	Молочно-мутный дестил- лат; перегоняется еще раз особо с каустической содой. Гонка прекратилась.
12 " 15 "	—	20 "	14 "	
— " — "	—	— "	15 "	
— " — "	—	— "	16 "	
8 ч. утра. . . .	—	— "	17 "	
— " "	—	— "	—	

Полученный дестиллат 96,5° Тг. в количестве 38 пуд. загружают в медный ректификационный аппарат системы „Нейман“. Предварительно его разбавляют водой до крепости 60° Тг. и прибавляют в куб 0,6% извести и 0,15% каустической соды. Отгоняемый дестиллат средней крепости 96—98° Тг. представляет готовый продукт. Таким образом из 27 пуд. сырого спирта 32° Тг. получается после трех последующих перегонок с химическими реагентами около 2,5 пуд. хорошего очищенного спирта, крепостью 97° Тг. и содержащего незначительное количество ацетона. Как видно из этого потеря спирта является довольно значительной, так из $27 \times 32 = 864$ пуда градусов сырого спирта получается $2,5 \times 97 = 242,7$ пудоградусов очищенного спирта, при этом некоторое количество спирта из отбросовых порций возвращается в производство.

Ч а с ы.	Крепость ° Тг.	Скорость струи.	Температура.			Количество дестиллата.	Примечание.
			В аппа- рате ° Ц.	Воды де- флегма- тора ° Ц.	Дестил- лата ° Ц.		
9 ч. утра. . . .	—	—	обыкн.	обыкн.	—	—	Пушен пар.
10 " "	—	—	40	—	—	—	
11 " "	—	—	70	—	—	—	
12 " "	—	—	71	—	—	—	Начало гонки.
12 ч. 45 м. . . .	97	40 ф.	73,5	60	20	—	
1 " 30 "	97	—	74	—	—	1 бут.	Дестиллат с характер- ным резким запахом— ацетонистый спирт.
6 " 15 "	98	—	75	—	—	4 "	
9 " — "	98,3	36 ф.	75	—	—	5 "	
9 " 30 "	98,5	—	75	—	—	6¼ "	

Ч а с ы.	Крепость ° Тг.	Скорость струи.	Температура.			Количество дестиллата.	П р и м е ч а н и е.
			В аппа- рате ° Ц.	Воды де- флегма- тора ° Ц.	Дестил- лата ° Ц		
10 " 20 "	98,3	40 ф.	76	—	—	7 бут.	Дистиллат бесцветный приятного запаха, сред- ней крепости 98° Тг.— представляет очищен- ный древесный спирт.
11 " 30 "	97,7	—	77	—	—	8 "	
12 ч. ночи.	97,7	—	77	—	—	9 "	
7 ч. утра.	97,3	45 ф.	80	—	22	16 "	
8 " "	99,1	—	—	—	—	17 "	
9 " "	99,1	22,5	—	—	—	18 "	
11 " "	99,0	30,0	81,5	62,5	—	19 "	
11 ч. 30 м. дня. . .	99,0	35,0	—	—	—	20 "	
— " — "	99,0	—	—	—	—	21 "	
— " — "	98,1	40	—	64	—	22 "	
— " — "	98,6	35	—	—	—	23 "	
7 " 30 " утра. . .	98,8	20	87	—	—	24 "	Дистиллат резкого за- паха, содержащий алли- ловый спирт. Окончаниегонки.
10 " — " " . . .	98,1	—	89	—	—	25 "	
— " — " " . . .	93,0	—	90	—	—	26 "	
1 ч. дня.	91,0	0	—	—	—	27 "	

Химически чистый метиловый спирт. Получающийся ректифициро-
ванный древесный спирт все-таки представляет еще не такой чистый
продукт, который мог бы употребляться для получения анилиновых
красок.

Для последней цели необходимо метиловый спирт иметь в хими-
чески-чистом состоянии; выход такого спирта редко превышает 0,5%
от веса разложенных дров.

Для получения химически-чистого алкоголя употребляют ректи-
фикованный древесный спирт, переводя последний в щавелево-кислый
нерастворимый в воде эфир.

По Wöhler'у смешивают 1 часть древесного спирта, 1 часть кон-
центрированной серной кислоты с 2 частями щавелево-калиевой солью
и нагревают осторожно в реторте.

При умеренном нагревании жидкие составные части полученной
смеси отгоняются, а щавелево-метиловый эфир остается в твердом
виде.

При сильном нагревании перегоняется также и метиловый эфир,
поэтому необходимо заботиться об умеренном нагревании.

По Erlenmeyer'у этот эфир получается растворением безводной
щавелевой кислоты в кипящем древесном спирте.

Обезвоживание щавелевой кислоты производят высушиванием
последней (кристаллической) при температуре 60—70° С. до полного
выветривания ее, а потом уже сушат при 100° С. Равные части без-
водной щавелевой кислоты и чистого древесного спирта нагревают
на водяной бане с обратным холодильником до получения эфира, ко-
торый, по охлаждении жидкости, выделяется в виде красивых бесцвет-
ных кристаллов.

Полученные кристаллы отделяют от жидкости и промывают водой.

Дальнейшее разложение эфира производят кипячением кристаллов с раствором едкого кали, который реагирует с эфиром с выделением свободного метилового спирта и образованием щавелево-калиевой соли.

При этой операции метиловый спирт отгоняется, а щавелево-калиевая соль остается в реторте.

Carius для получения чистого метилового спирта переводит ректификованный спирт, помощью бензойной кислоты, в бензойнометиловый эфир, а последний уже разлагает щелочью, подобно предыдущему.

Krämer пользуется для этой цели низкой точкой кипения муравьино-метилового эфира 32°C ., который легко отделяется от других посторонних веществ, имеющих температуру кипения несравненно выше. Полученный эфир точно так же разлагают слабой натровой щелочью.

Bardy и Bordet нагревают рассчитанное количество высушенного при 130°C муравьино-кислого калия с возможно чистым спиртом и водной соляной кислотой. Нагревание ведут в колбе на водяной бане.

Пары эфира пропускают сперва вверх по холодильнику без смены воды, после чего они поступают во второй холодильник со слабым охлаждением.

Как только в первом холодильнике вода нагреется до 45°C ., то перегонку оканчивают и полученный дистиллат обрабатывают небольшим количеством содового раствора (для удаления свободной соляной кислоты) или же подвергают раза два ректификации для получения продукта с постоянной точкой кипения в 32°C .; после чего уже разлагают эфир щелочью, как описано выше.

Для удаления из метилового спирта легко кипящих веществ, например, ацетона, прибавляют к первому около 10%, по весу иода и концентрированного раствора едкого натрия до полного обесцвечивания спиртового раствора иода, после чего при умеренном нагревании производят перегонку.

Во всех этих случаях получается водный метиловый спирт, крепость которого возможно повышать повторною перегонкою с известью.

Последняя же часть воды удаляется с трудом и требует для этого более сильных реагентов, например, перегонки спирта с металлическим натрием или фосфорным ангидридом.

При разложении муравьино-метилового эфира, помощью концентрированной щелочи, получается при первой гонке спирт, плотностью 0,901—0,889.

Для удаления воды его обыкновенно перегоняют один раз с поташем и раз с металлическим натрием.

Свойство и испытание метилового спирта.

В продажу поступает в виде абсолютно чистого алкоголя, уд. в. 0,7997 при 15°C . и температуры кипения 66°C .; чистого метилового

спирта, уд. в. 0,810 и температуры кипения 64—70° Ц с содержанием около 1% ацетона и сырого метилового спирта—желтоватая жидкость с смолистым запахом, уд. в. не выше 0,840, содержит значительное количество примесей ацетона, уксусно-метилового эфира, аллилового спирта, смолистых веществ и 90% чистого метилового алкоголя. Сырой древесный спирт содержит около 75% по весу метилового спирта (спиртомер Рихтера), или 81,7% объемных по спиртомеру Траллеса. Он состоит из метилового алкоголя 50—55%, ацетона—12—14%, альдег., кетонов, аллилов. спирта и др. 5—10% и воды около 25%. При испытании метилового спирта определяют удельный вес, температуру кипения и содержание примесей.

Определение ацетона. В склянку с притертой пробкой вливают 20 куб. с., а при значительном содержании ацетона, 30 куб. с. нормального раствора едкого калия и 1—2 куб. с. испытуемого спирта. При исследовании чистого спирта можно влить 10—15 куб. с. Склянку закрывают пробкой и сильно взбалтывают.

После чего из бюретки вливают туда же определенное количество $\frac{N}{5}$ нормального раствора иода, напр., 20—30 куб. с. и взбалтывают содержимое склянки в течение $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ минуты до получения прозрачного раствора. После этого подкисляют раствор соляной кислотой, уд. в. 1,025, прибавляя ее столько же куб. с., сколько было взято при исследовании куб. с. едкого калия и туда же вливают $\frac{N}{10}$ нормального раствора гипосульфита в избытке до исчезновения свободного иода. Прибавляют крахмального клейстера и титруют $\frac{N}{5}$ раствором иода до появления голубого окрашивания.

1 молекула ацетона для образования иодоформа требует 6 атомов иода, т. е. 58 ч. ацетона соответствует 762 ч. истрасходованного иода.

Испытание сырого древесного спирта, применяемого для денатурирования винного спирта.

1) Должен быть бесцветный, или слегка желтоватый. Цвет его не должен быть темнее цвета раствора 2 куб. сант. $\frac{N}{10}$ нормального раствора иода в литре дистиллированной воды.

2) 100 куб. с. испытуемого спирта подвергается перегонке в стеклянной колбе с коротким горлом, вместимостью 180—200 куб. с. Колба снабжена дефлегматором, представляющим трубку с шариком и отводной трубкой. Длина трубки дефлегматора 170 м/м, диаметр 12 м/м. Отводная трубка помещена на 1 сант. выше шарика и сообщается с Либиховским холодильником, имеющим водяную охлаждающую поверхность на протяжении 400 м/м. В верхнее отверстие

дефлегматора вставлен термометр для температуры от 0 до 200° Ц., ртутный шарик которого помещается в середине шарика дефлегматора.

Колба помещается на металлической сетке и перегонка ведется так, чтобы в минуту перегонялось около 5 куб. с. дистиллата, собираемого в стеклянном цилиндре с делениями на куб. сант. Из древесного спирта, надлежащих качеств, должно отгоняться до температуры 76° Ц не менее 90 куб. сант.

3) 20 куб. с. испытуемого спирта при смешении с 40 куб. с. дистиллированной воды должны давать прозрачную или слегка опалесцирующую смесь.

4) При взбалтывании 20 куб. с. спирта с 40 куб. с. раствора едкого натра, уд. в. 1,3 через $\frac{1}{2}$ часа должно выделиться по крайней мере 5 куб. с. древесного спирта.

5) Для определения ацетона готовят смесь из 10 куб. с. испытуемого спирта с 90 куб. с. воды, из этой смеси берут 1 куб. с. помещают в стеклянный цилиндр с 10 куб. с. двунормального раствора едкого натра (80 гр. NaOH в 1 литре) и взбалтывают. После чего туда же прибавляют 5 куб. с. двунормального раствора иода (254 гр. иода в литре) и снова взбалтывают. К выделившемуся иодоформу прибавляют 10 куб. с. эфира и сильно взбалтывают; из всплывшего слоя эфира берут пипеткой 5 куб. с. и помещают на взвешенное стекло. Дают эфиру медленно испаряться, после чего помещают стекло в эксиккатор с серной кислотой и выдерживают там в продолжение 2 часов. Количество иодоформа должно быть не менее 0,07 гр.

Подобное определение ацетона можно производить еще следующим образом. К 1 куб. с. смеси спирта с водой, как было указано выше, прибавляют 10 куб. с. двунормального раствора едкого натра и затем приливают при взбалтывании 50 куб. с. $\frac{N}{10}$ нормального раствора иода.

Полученную смесь, по прошествии 3 минут от начала прибавления иода, подкисляют разведенной серной кислотой. Избыток иода титруется обратно $\frac{N}{10}$ раствором серноватистокислого натра, прибавляя в конце титрования несколько капель крахмального клейстера. При надлежащем содержании ацетона, древесный спирт в этих условиях должен поглотить иод, по крайней мере, из 22 куб. с. прибавленного $\frac{N}{10}$ нормального раствора.

В течение опыта температура жидкости должна быть между 15—20° Ц.

6) Для определения поглощаемости брома применяют 100 куб. с. раствора бромистого и бромноватокислого калия (8,719 гр. бромистого калия и 2,447 гр. бромноватокалиевой соли в 1 литре воды, при чем соли должны быть чисты и высушены), к которому прибавляют 20 куб. с. разбавленной серной кислоты, уд. в. 1,29. К этой смеси, содержащей в растворе 0,703 гр. брома, приливают из бюретки

по каплям и при постоянном помешивании испытуемого древесного спирта до тех пор, пока раствор станет бесцветным.

Прибавление древесного спирта по каплям должно производить так, чтобы в минуту притекало приблизительно 10 куб. с. Для обесцвечивания 100 куб. с. смеси должно расходоваться не более 30 куб. с. и не менее 15 куб. с. испытуемого древесного спирта. Испытание должно производиться при дневном свете, при чем температура жидкости не должна подниматься выше 20° Ц.

Технически чистый метиловый спирт.

1) Метиловый алкоголь представляет бесцветную жидкость, горящую синем пламенем.

2) Удельный вес метилового алкоголя при 15° Ц. лежит между 0,795 и 0,810.

3) 100 куб. с. метилового алкоголя, при перегонке в условиях, указанных для древесного спирта, должны дать отгона до 63° не более 2 куб. с., до 68° Ц., по крайней мере, 90 куб. с.

4) 20 куб. с. метилового алкоголя растворяют при взбалтывании с 40 куб. с. воды, или с куб. сант. едкого натра, плотностью 1,357, образуя вполне прозрачную жидкость.

Удельный вес растворов метилового алкоголя при 15,56° Ц.

(Dittmar и Fawsitt).

Весовой %.	Удельный вес, при 15,56° Ц.	Весовой %.	Удельный вес при 15,56° Ц.
1	0.99729	34	0.94732
2	0.99554	36	0.94399
4	0.99214	38	0.94055
6	0.98893	40	0.93697
8	0.98569	42	0.93335
10	0.98262	44	0.92975
12	0.97962	46	0.92610
14	0.97668	48	0.92237
16	0.97379	50	0.91855
18	0.97089	51	0.91661
20	0.96908	52	0.91465
22	0.96524	53	0.91267
24	0.96238	54	0.91066
26	0.95949	55	0.90863
28	0.95655	56	0.90567
30	0.95355	57	0.90540
32	0.95053	58	0.90239

Весовой %.	Удельный вес при 15,56° Ц.	Весовой %.	Удельный вес при 15,56° Ц.
59	0.90026	80	0.85035
60	0.89798	81	0.84779
61	0.89580	82	0.84521
62	0.89358	83	0.84262
63	0.89133	84	0.84001
64	0.88905	85	0.83738
65	0.88676	86	0.83473
66	0.88443	87	0.83207
67	0.88208	88	0.82938
68	0.87970	89	0.82668
69	0.87714	90	0.82396
70	0.87487	91	0.82123
71	0.87262	92	0.81849
72	0.87021	93	0.81572
73	0.86779	94	0.81293
74	0.86535	95	0.81013
75	0.86290	96	0.80731
76	0.86042	97	0.80448
77	0.85793	98	0.80164
78	0.85542	99	0.79876
79	0.85290	100	0.79589

Уксусная кислота.

Вся уксусная кислота, поступающая на рынок в виде технической кислоты с содержанием до 40%, эссенции до 80% и ледяной уксусной кислоты 100%, вырабатывается в настоящее время из древесного порошка, приготовление которого было рассмотрено ранее при описании переработки подсмольной воды.

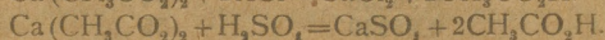
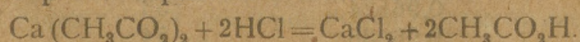
Белый древесный порошок, как мы уже знаем, содержит:

80—82% уксусно-кальциевой соли,

10% воды,

8—10% посторонних примесей, главным образом, органического происхождения.

Выделение из древесного порошка уксусной кислоты основано на взаимодействии уксусно-кальциевой соли с минеральными кислотами, главным образом серной и соляной кислот



При выборе для разложения порошка соляной, или серной кислот, необходимо принимать в соображение следующие обстоятельства.

При процессе с соляной кислотой получается выхода ледяной кислоты 96—99,5% и слабой уксусной кислоты 30—50%, много меньше, чем при работе с серной кислотой; единица стоимости 1% уксусной кислоты в слабых продуктах значительно меньше, чем в концентрированных; более крепкие кислоты легче находят сбыт, чем слабые и, наконец, при работе с соляной кислотой происходит сильное разъедание аппаратуры, что также увеличивает ценность вырабатываемого продукта.

С другой стороны, при помощи соляной кислоты, возможно перерабатывать сорта древесного порошка с большим содержанием смолистых веществ, напр. черный порошок и получать более чистую кислоту. Для последнего крепкая серная кислота мало пригодна, поэтому приходится употреблять кислоту слабую, напр. 60°Б. и менее.

Разложение порошка соляной кислотой. Для разложения 100 кг. белого древесного порошка расходуется в среднем около 110 кг. соляной кислоты, крепостью 20—21°Б., при чем отгонка выделившейся уксусной кислоты может быть произведена в перегонных кубах, обычной конструкции, нагреваемых или на голом огне, или паром.

Материалом для изготовления перегонных кубов может служить красная медь, железо, или чугун, футерованные внутри обожженными глиняными плитками, поставленными на фуксовом, или растворимом стекле и, наконец, такие куба весьма часто изготовляются из кислотоупорной, хорошо обожженной глины.

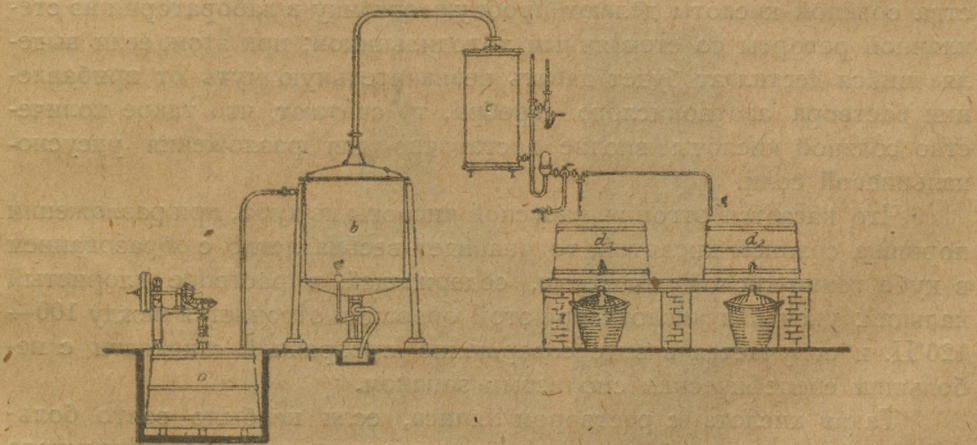


Рис. 42.

Рис. 42 дает представление об аппаратуре для получения уксусной кислоты, состоящей из деревянного резервуара с мешалкой *a*, который внутри, для прочности, может быть покрыт свинцовыми спаянными листами; медного куба *b* с паровым нагреванием, медного холодильника *c* и деревянных приемников *d₁* и *d₂*.

В резервуар *a* помещается необходимое количество перерабатываемого древесного порошка и туда же вливается следующее по

расчету количество соляной кислоты. При действии мешалки содержимое резервуара разжижается, при чем в растворе будет находиться уксусная кислота и хлористый кальций. После чего полученную смесь оставляют на некоторое время в покое для выделения на поверхность жидкости смолистых веществ, соломы, кусочков дерева и пр.

Выделившиеся на поверхности примеси счерпывают, а прозрачный щелок, имеющий уд. в. около 1,254, переливают в перегонный куб *б*. Пускают пар в змеевик, или паровую рубашку и отгоняют уксусную кислоту.

По теории из 100 клгр. 82% древесного порошка можно получить около 61—62 клгр. уксусной кислоты, считая на 100%; в практике при этом процессе получается кислоты всегда меньше, вследствие того, что довольно значительное количество ее остается в кубе в виде раствора в хлористом кальции.

В среднем уксусная кислота получается крепостью около 45% и обычно идет непосредственно в продажу в виде технической уксусной кислоты.

Определение необходимого количества соляной кислоты для разложения древесного порошка без предварительного опыта в малом размере крайне затруднительно, ибо кроме уксусно-кальциевой соли древесный порошок содержит переменное количество извести, смолистых веществ и угля.

Для производства пробного определения необходимого количества соляной кислоты делают пробную отгонку в лаборатории из стеклянной реторты со стеклянным холодильником; при этом, если выделяющийся дистиллат будет давать незначительную муть от прибавления раствора азотнокислого серебра, то считают, что такое количество соляной кислоты вполне достаточно для разложения уксусно-кальциевой соли.

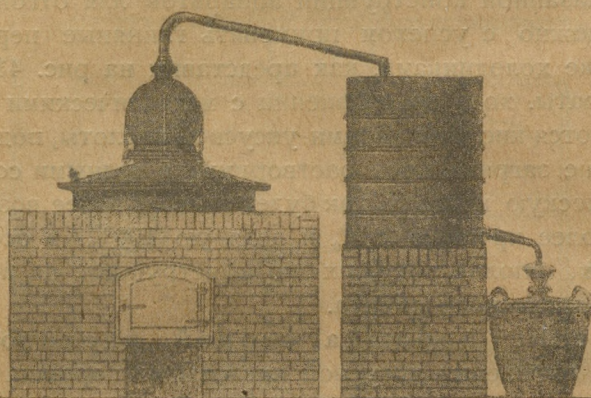
Что касается отгонки уксусной кислоты из куба, при разложении порошка соляной кислотой, то она идет весьма легко с образованием в кубе темно-кислой жидкости, содержащей в растворе хлористый кальций; уксусная кислота при этой операции отгоняется между 100—120°C. и получается в виде совершенно прозрачной жидкости с небольшим специфическим смолистым запахом.

Такая кислота с раствором ляписа, если не было взято большого избытка соляной кислоты, дает незначительную муть хлористого серебра. Удельный вес, полученный этим способом, уксусной кислоты колеблется от 1,052 до 1,061, в зависимости от крепости, употребляемой для разложения порошка соляной кислоты.

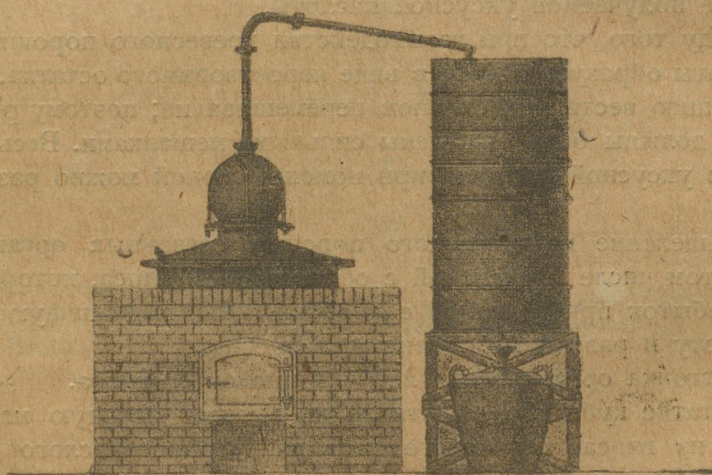
При желании получить более слабую уксусную кислоту, употребляемую соляную кислоту разбавляют определенным количеством воды и производят отгонку уксусной кислоты, подобно предыдущему; при этом можно заметить, что получение слабой уксусной кислоты при этом процессе выгоднее, ибо последняя не вступает в соединение с хлористым кальцием и легче отгоняется.

Наоборот же, крепкая уксусная кислота может реагировать с хлористым кальцием в кубе и вытесняет соляную кислоту.

Лучшим отношением между всеми входящими в реакции веществами следует признать следующее: 100 ч. древесного порошка, 90—95 ч. соляной кислоты, уд. в. 1,16 и 25 ч. воды. Из указанного



А



В

Рис. 43.

количества в среднем получается 95—100 ч. уксусной кислоты, уд. в. 1,05, что соответствует содержанию 39% уксусной кислоты.

Для очистки полученной уксусной кислоты от примесей и главным образом от соляной кислоты, уксусную кислоту перегоняют снова с небольшим количеством уксуснонатровой соли.

Для уничтожения смолистого запаха полезно уксусную кислоту

перегнать с 2—3% двуххромокалиевой соли, или фильтровать через хорошо обожженный свежий древесный уголь.

Этим способом получается вполне очищенная уксусная кислота, ничем не отличающаяся по своим качествам от уксусной кислоты, полученной при разложении чистого уксуснокислого натрия.

Такая кислота не окрашивается при нагревании с купоросным маслом и не восстанавливает металлического серебра из аммиачного раствора азотнокислого серебра.

Кроме указанной конструкции аппаратов для отгонки уксусной кислоты, возможно с успехом применять глиняные перегонки куба с подобными же холодильниками, как представим на рис. 43.

Эти аппараты, хотя по сравнению с металлическими и ломки, но они не раз'едаются кислыми парами уксусной кислоты, подобно медным и дистиллаты не загрязняются растворимыми медными солями. Полученную техническую кислоту, как будет описано далее возможно переработать на более крепкую 80% и ледяную 100%, в особых колонных аппаратах, вполне похожих по конструкции на аппараты для ректификации древесного спирта.

Разложение порошка серной кислотой. Отличие этого способа выделения уксусной кислоты из порошка заключается не только в том, что вместо соляной кислоты употребляют серную, но там же в самом методе работы, в конструкции аппаратов, в выгоде и качестве получаемой уксусной кислоты.

В виду того, что при взаимодействии древесного порошка и серной кислоты образуется гипс в виде нерастворимого остатка, необходимо реакцию вести при сильном перемешивании; поэтому реакционные кубы должны быть снабжены сильными мешалками. Весь процесс выделения уксусной кислоты при помощи серной можно разбить на две фазы.

1) Выделение из древесного порошка связанных органических кислот в том числе и уксусной с образованием гипса, который удерживает избыток прибавленной серной кислоты, выделившуюся уксусную кислоту и различные смолистые вещества.

2) Отгонка органических летучих кислот от гипса.

В остатке куба после дистилляции находят твердую массу, состоящую из гипса, сернистого кальция, сернистокислого кальция, некоторого количества серной кислоты, уксуснокальциевую соль и смолистые вещества.

Количество и качество их зависит от ведения процесса и главным образом от температуры нагревания перегонного аппарата. Нагрев перегонного куба можно производить различно, на голом огне, в бане с определенной температурой, перегретым воздухом, или газом, перегретой водой, паром высокого давления или перегретым.

Для выделения из гипсового остатка всей уксусной кислоты необходимо поднять температуру значительно выше 160°C; высокая температура сильно влияет на разложение серной кислоты, имеющей

мися в кубе органическими веществами; это разложение идет до сернистого газа, подобными же продуктами восстановления является CaS и CaSO_3 .

В виду изложенного необходимо, при работе перегонного куба, подобрать такие условия, при которых возможно было бы отгонять всю уксусную кислоту при более низкой температуре.

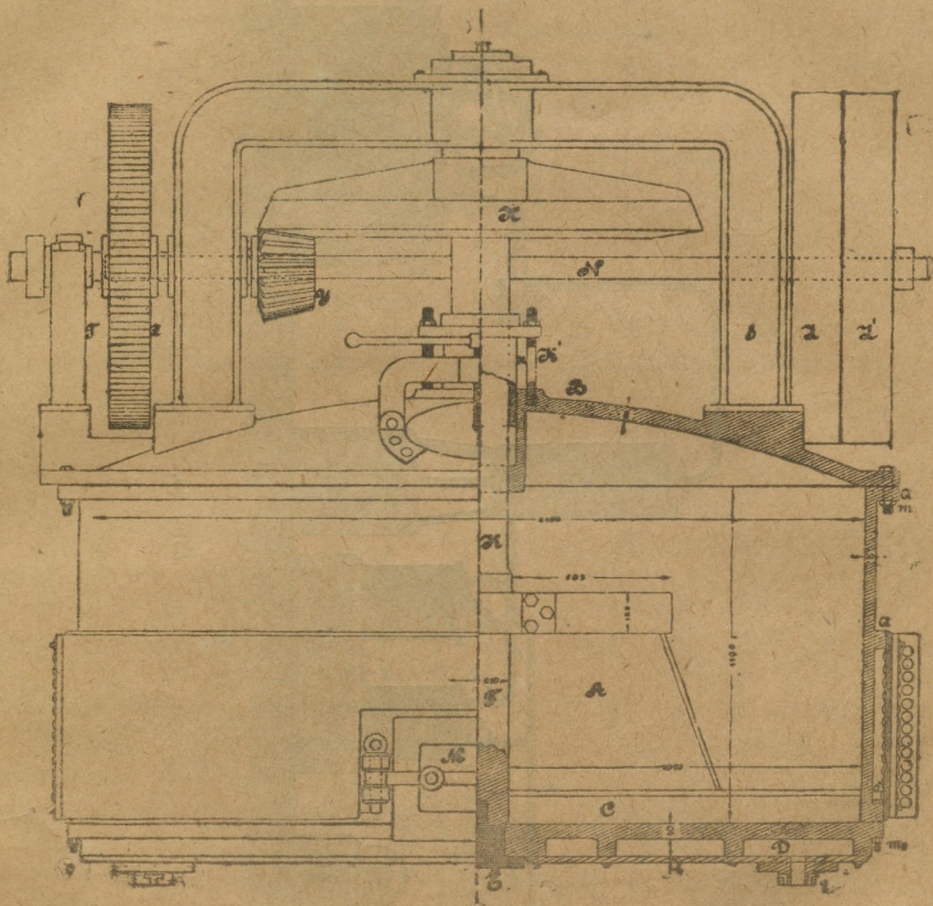


Рис. 44.

Вот почему в настоящее время, при рационально поставленном деле, перегонные куба работают под уменьшенным давлением. Температура кипения уксусной кислоты около 120°C , под уменьшенным давлением около 70°C , поэтому в практике нашли возможным при вакууме пользоваться для отгонки паром, давлением 6—8 атм., что будет соответствовать температуре около 160°C .

При нагревании куба на голом огне без вакуума возможно содержание куба перегреть так сильно, что реакция восстановления серной кислоты идет энергично с обильным выделением сернистого газа и вместо теоретического расхода серной кислоты 53,9 клгр. на 100 клгр.

уксуснокальциевой соли 80—82%, расходуется в практике до 70 клгр. серной кислоты, что составляет 130% от теории.

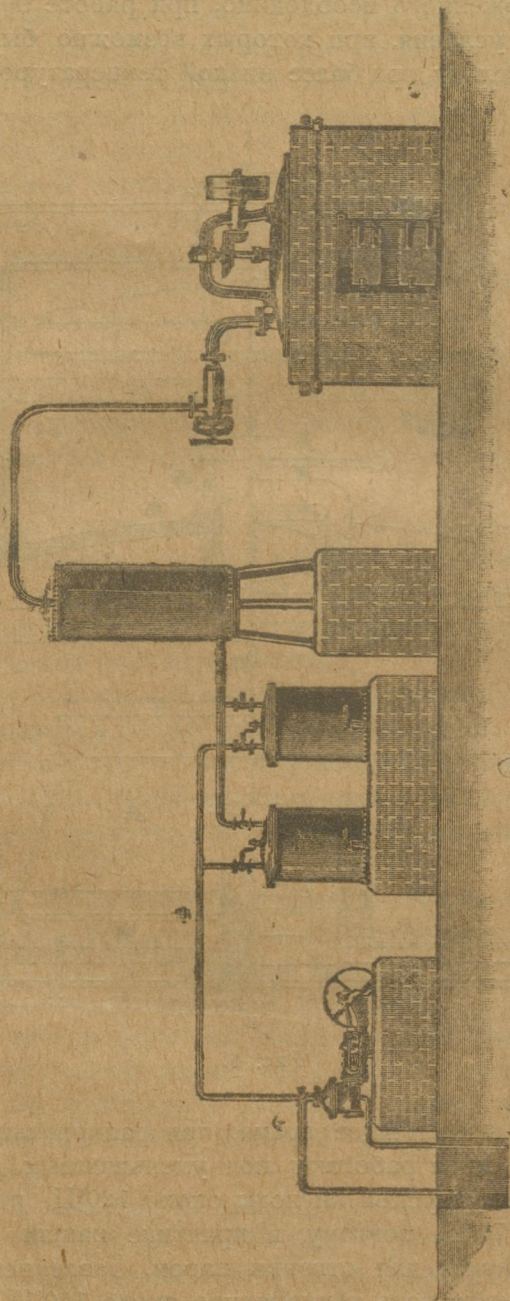


Рис. 45.

Кроме того, избыток серной кислоты влияет на чистоту отгоняемой сырой уксусной кислоты: вместо 80% отгоняется 72% кислота, содержащая значительное количество сернистого газа и сероводорода.

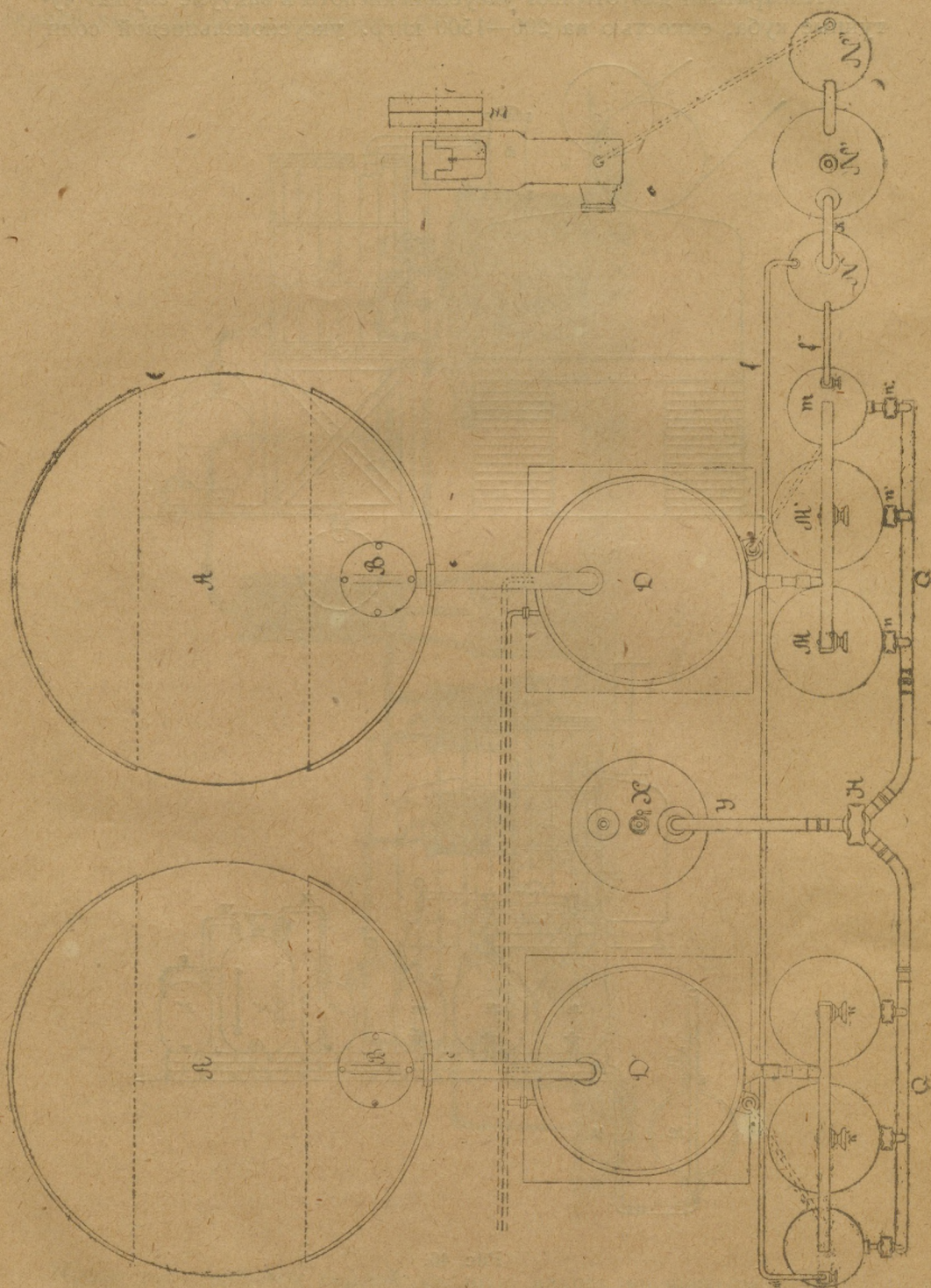


Fig. 47.

ния и температуры пара, поступающего для нагревания в паровую рубашку; при нормальных условиях из 100 клгр. древесного порошка, при употреблении 60 клгр. серной кислоты 66°Тг, получается около 74—75 клгр. сырой уксусной кислоты в 80%, в которой содержится 0,005—0,05% сернистого ангидрида, следы серной кислоты и медные соли, если холодильник сделан из меди.

Прилагаемый рис. 44 дает ясное представление об аппарате Линде, работающем при разрежении 700 м/м ртутного столба.

Этот аппарат состоит из чугунного цилиндра, диаметра 2400 м/м и высоты 1100 м/м; как днище, так и крышка прикрепляются на бол-

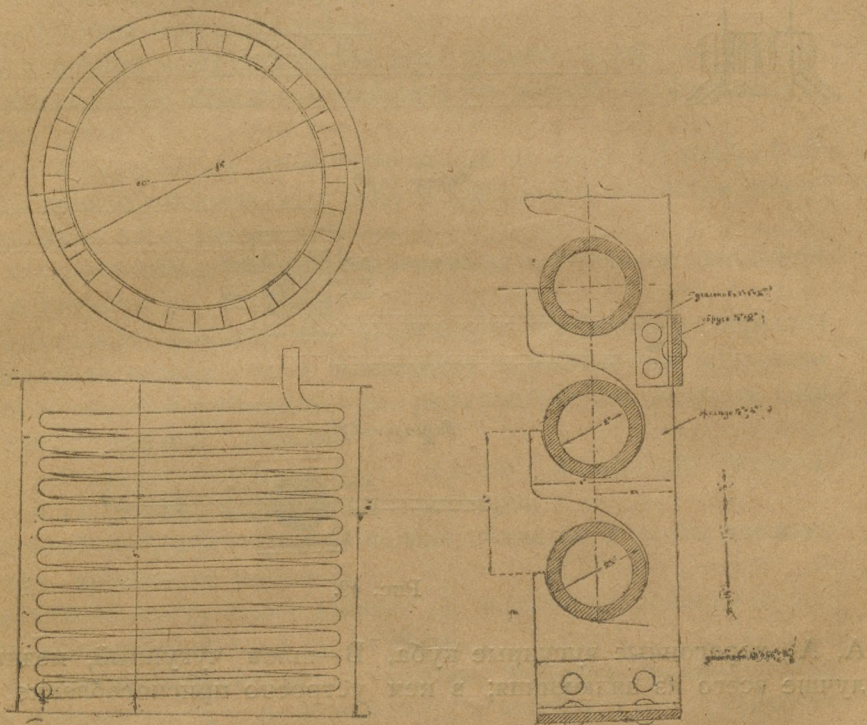


Рис. 48.

тах к цилиндрическому остову; сверху в крышке имеется лаз для загрузки материалов, а внизу сбоку—люк М для выгрузки гипса.

В центре через крышку проходит чугунная ось, приводимая во вращение при помощи конической передачи х, у, z от шкива Z. Днище и половина высоты цилиндрической части нагреваются устроенной паровой рубашкой, в которую входит пар под давлением 5—6 атмосфер.

При скорости мешалки до 6 оборотов в минуту и загрузки в этот куб 100 пуд. древесного порошка, аппарат требует 10 лош. с. Реакция разложения порошка с отгонкой всей уксусной кислоты, в зависимости от разрежения, протекает в течение 12—16 часов при

давлении пара 5—6 атмосфер. Из 100 пуд. 80—84%, древесного порошка получается 72—75 пудов сырой 78% уксусной кислоты.

На рис. 45, 46 и 47 представлена схема соединения перегонного аппарата с соответствующими другими приборами сбоку и в плане.

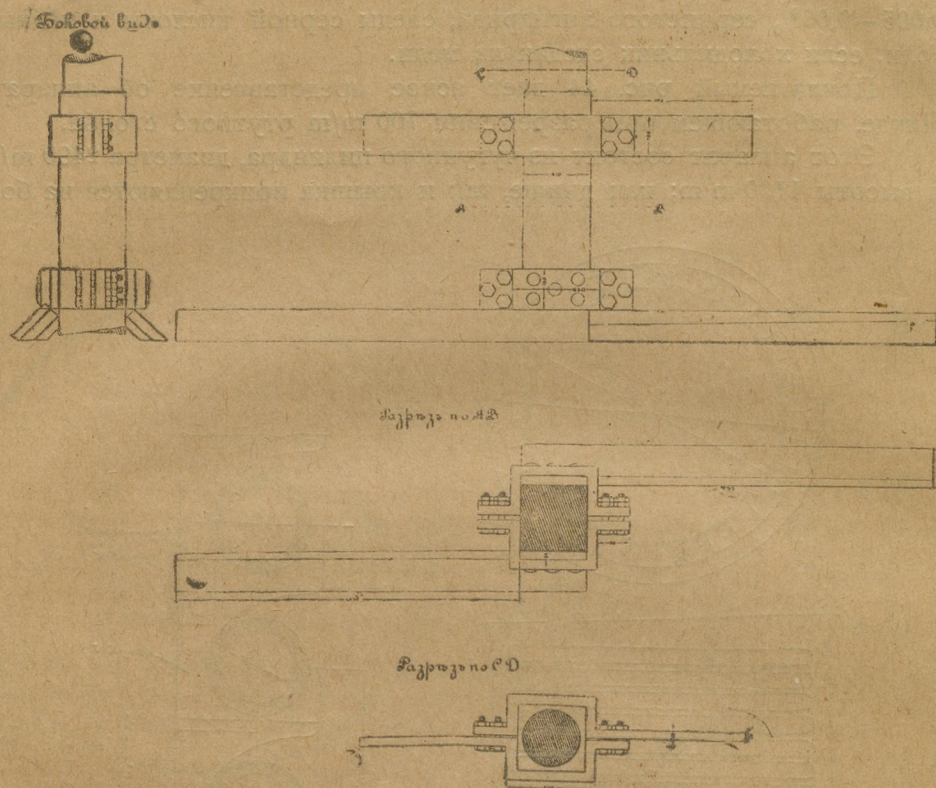


Рис. 49.

А, А—перегонные чугунные куба, В—шлем чугунный, медный или лучше всего из алюминия; в нем устроено приспособление в виде

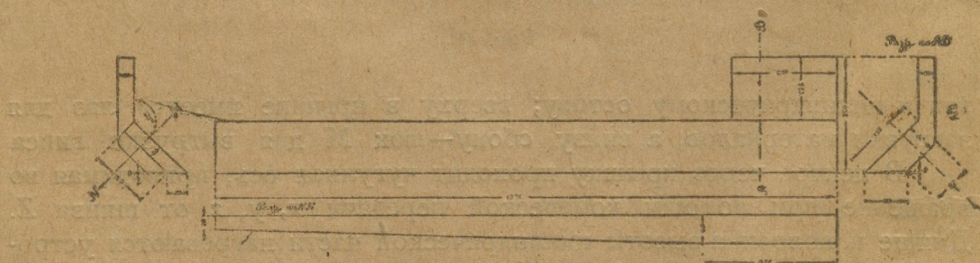


Рис. 50.

сеток для пылеулавливания, D—оловянный холодильник, медный или лучше алюминиевый; устройство его показано на черт. 48.

М, М' и m—гончарные сборники для дистиллатов.

N, N' N"—промывные сосуды, наполненные раствором щелочи для улавливания кислых паров и газов перед вступлением их в вакуум — насос z. На рис. 49 и 50 представлены детали мешалки. X—монтежу для перекачивания дистилатов из сосудов M, M' и m.

Работа на аппарате Линде производится следующим образом.

При действии мешалки через верхний люк загружают необходимое количество древесного порошка; закрывают лаз и туда же, неостанавливая работы мешалки, вливают предварительно отмеренное необходимое для реакции количество серной кислоты.

В первой фазе реакции масса сильно разогревается и пары органических летучих кислот поступают в холодильник, где конденсируются и стекают в соответствующие приемники. В этот период нет необходимости работы вакуума насоса.

После вливания всей серной кислоты пускают в действие вакуум насос и производят подогревание аппарата до полной отгонки уксусной кислоты.

Остаток в перегонном кубе, состоящий из гипса, CaSO_3 , CaS и свободной серной кислоты, при работе мешалки и открытом внизу перегонного куба лазе, удаляют прочь.

Этот отброс необходимо анализировать на содержание свободной и связанной кислоты.

На небольших заводах для разложения древесного порошка серной кислотой весьма часто применяют подобные же аппараты с мешалкой и паровой рубашкой, но работающие без вакуума. Эти аппараты носят название „вальяны“.

Такие аппараты конструируют обычно небольшой емкости, например, на 12—20 пудов древесного порошка.

Перегонный куб, высотой 0,25 м., при диаметре 2 метра, вмещает около 20 пуд. древесного порошка.

Продолжительность гонки зависит от качества порошка и нагревания куба, обычно идет от 8 до 10 часов.

Эти аппараты устраивают из железа, боковая цилиндрическая часть его толщиной $\frac{3}{8}$ ", а днище — $\frac{5}{8}$ "; внутри куб футуруется медью; обогрев, при помощи паровой рубашки, происходит только дна, паром при давлении 4—5 атмосфер.

Из 20 пуд. древесного порошка 60% получится 14—15 пудов уксусной кислоты 48% и 12—14 пуд. кислоты 10—12%; серной кислоты для этой операции расходуется около 15 пуд. крепостью 55° То.

Расход силы на приведение в действие мешалки составляет 4.

Размер подобного аппарата для переработки 12 пуд. древесного порошка составляет диаметр 60", высота 14"; продолжительность отгонки 4—6 часов.

Очистка уксусной кислоты и получение ее в концентрированном виде.

Вырабатываемая уксусная кислота из древесного порошка, при помощи соляной, или серной кислоты, представляет продукт не чистый, содержащий различные примеси. Качество и количество этих примесей зависит, как от добротности перерабатываемых материалов такравно от способа выделения уксусной кислоты, конструкции аппарата и сноровки в работе.

Древесный порошок, кроме уксусно кальциевой соли, всегда содержит большее или меньшее количество пропионово-и масляно-кальциевой солей, которые при действии минеральной кислоты, дают свободные пропионовую и масляную кислоты.

Пары последних вместе с отгоняющейся уксусной кислотой, переходят в дистиллат и можно принять, что в сырой уксусной кислоте их содержится около 5%, пересчитывая на уксусную кислоту.

Кроме того сырая уксусная кислота, в особенности слабая, содержит значительное количество воды, нелетучих органических и неорганических веществ, смолистых веществ и следы сернистого газа.

Ранее были указаны приемы для очистки технической уксусной кислоты при помощи вторичной перегонки с некоторыми окислителями, напр., двуххромокалиевой солью; но этим способом все-таки нельзя получить чистую уксусную кислоту и сконцентрировать ее до желаемой крепости.

Поэтому для очистки уксусной кислоты и получении ее в концентрированном виде применяют в настоящее время в технике такой же прием, как было описано при получении чистого и высокой крепости древесного спирта, т. е. ректификацию, соединенную с дефлегмацией.

Эту операцию производят на подобных колонных аппаратах какие применяются для очистки спирта.

Каждый такой аппарат состоит из об'емистого куба, на котором устанавливается ректификационная колонка, дефлегматора, установленного вверху и обычного холодильника.

На прил. рис. 51 показана схема такого аппарата, сделанного из меди.

Медные аппараты неудобны в том отношении, что весьма сильно подвергаются раз'едающему действию кислых паров дистиллата, поэтому в последнее время такие аппараты футеруются внутри, особенно колонка, кислотоупорным материалом, или же вся колонка, дефлегматор и холодильник делаются гончарными, как показано на рис. 52.

Более детальный чертеж колонного медного аппарата с внутренней кислотоупорной футеровкой изображены на рис. 53.

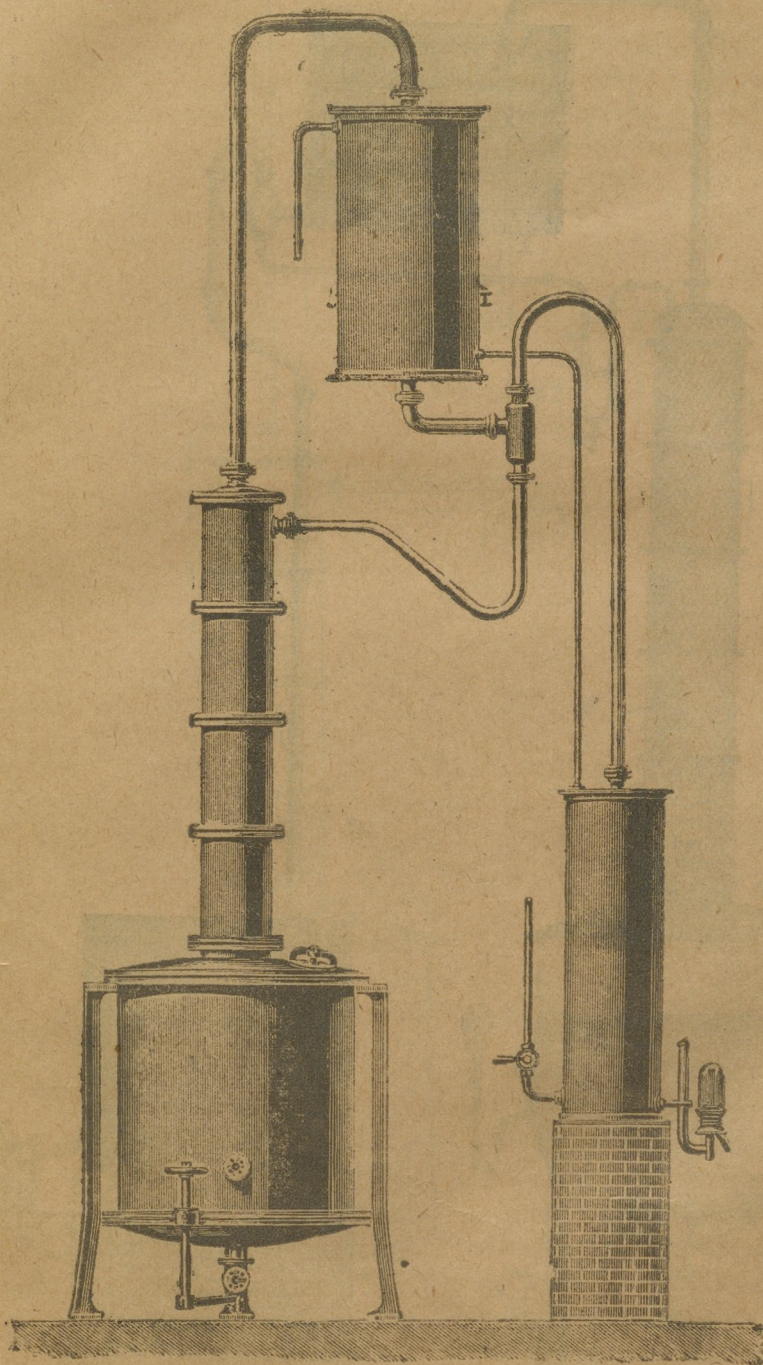


Рис. 51.

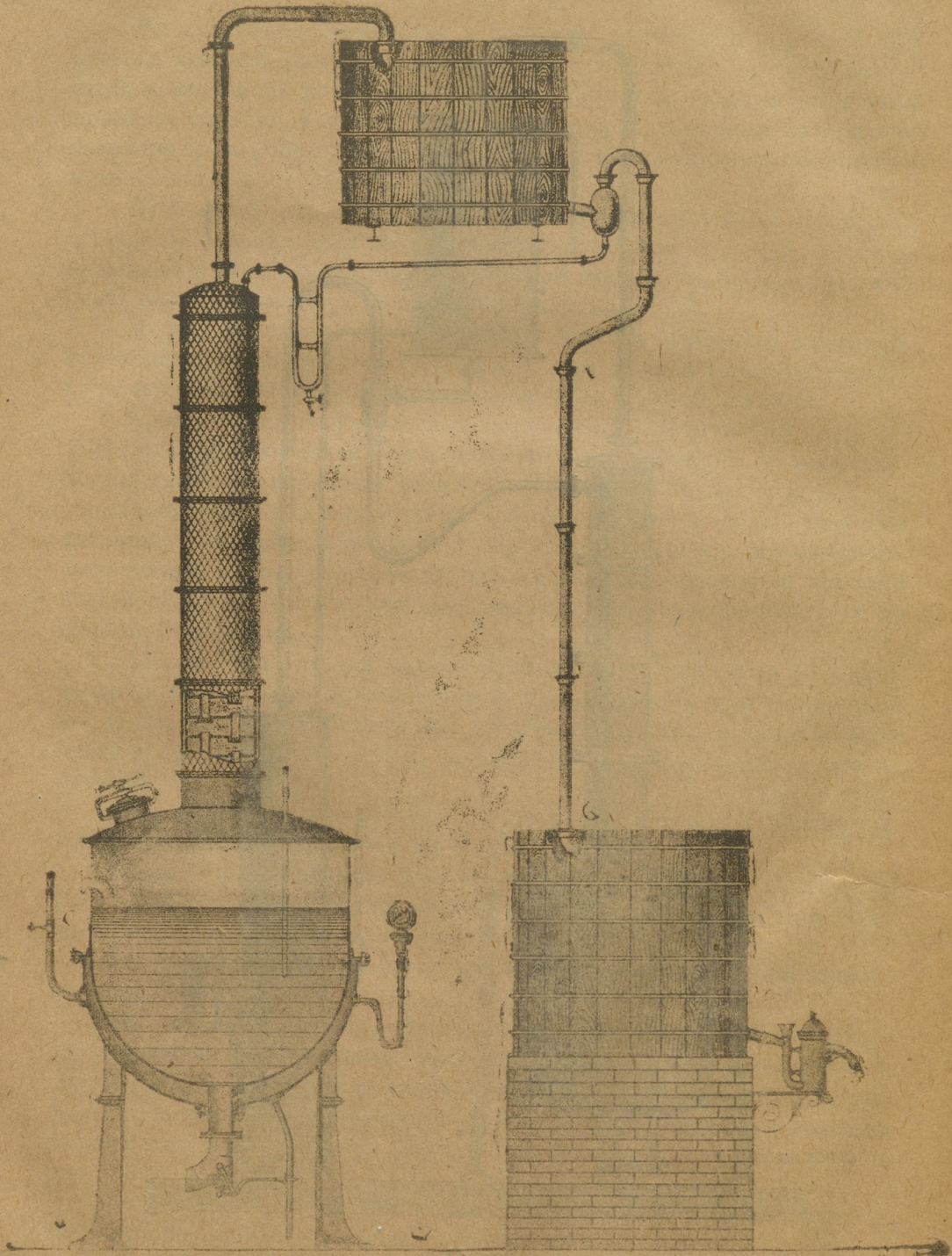


Рис. 52.

Этот аппарат имеет диаметр 2150 м/м, высоту цилиндрической части куба 2200 и вмещает около 400 пуд. 78% уксусной кислоты.

Колонка состоит из 4-х частей, внутреннего диаметра 680 м/м. и общей высоты 3200 м/м, имеет 28 тарелок.

Вверху помещается дефлегматор в виде змеевика, а внизу холодильник; оба сделаны из тянутых медных труб.

На рис. 54, 55, 56, 57 изображены детали гончарных или фарфоровых тарелок с отверстиями, переточными трубками и пр.

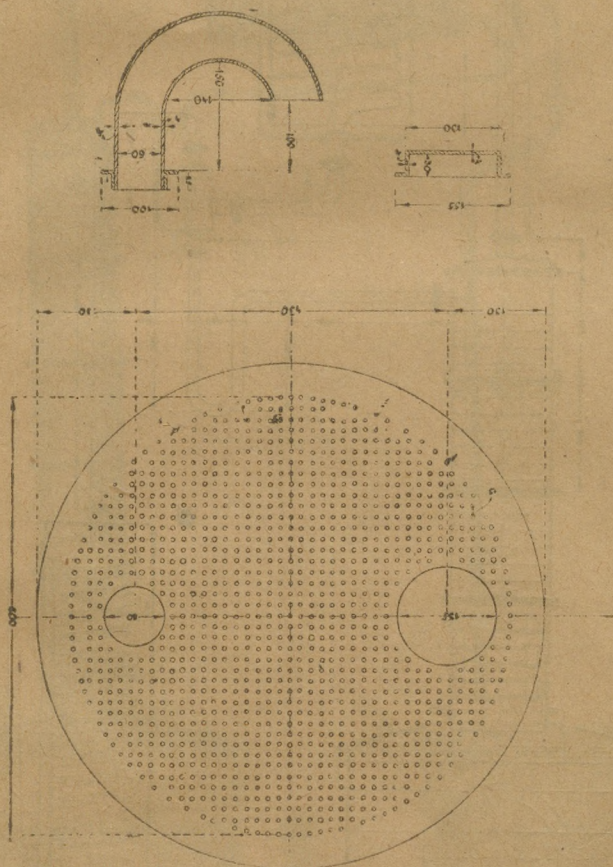


Рис. 54.

Внутренняя стенка колонны также футеруется кислотоупорным материалом на замазке из фуксового стекла.

В этот куб загружают 400 пуд. 78% уксусной кислоты, полученной непосредственно из аппарата Линде и пускают пар в медный змеевик.

В начале гонки из холодильника вытекает мутная жидкость, содержащая сернистую кислоту, потом идет прозрачная бесцветная слабая уксусная кислота 30%, которая, по мере гонки, увеличивается

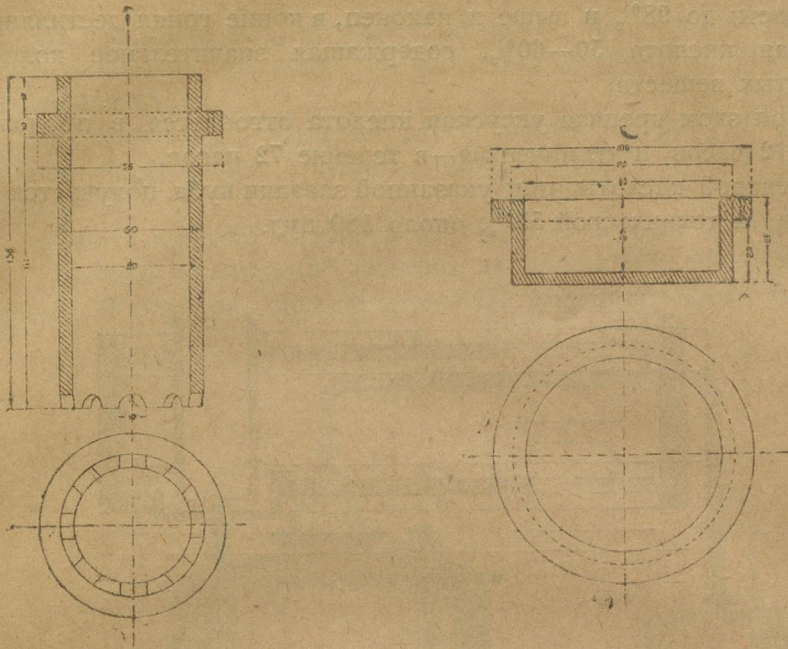


Рис. 55.

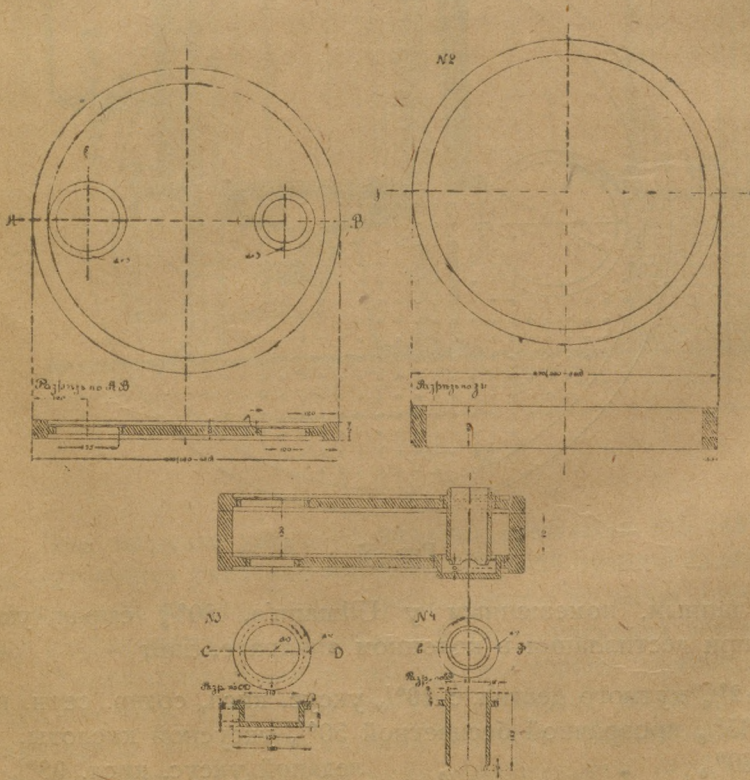


Рис. 56.

в крепости до 98% и выше и, наконец, в конце гонки дистиллируется уксусная кислота 50—60%, содержащая значительное количество смолистых веществ.

При этом крепкая уксусная кислота отгоняется в продолжение около 12 часов, и техническая—в течение 72 часов.

Ледяной кислоты, при указанной завалки куба, получается около 200 пуд., а технической 55%, около 180 пуд.

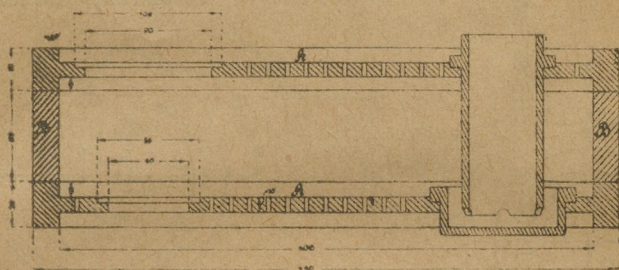


Рис. 57.

По данным, помещенным у Ullmann'a, 80% сырая уксусная кислота, при дистилляции в колонном аппарате, дает

около 1—2%	мутного дистил. с 10% укус. кисл, содер. серн. кисл.
" 35%	прозрачной бесцветной 50% уксусной кислоты.
" 60%	" " ледяной укус. кисл. 98%—99%.
" 3.00	" " уксусной кислоты 50—60% с примесью смолистых веществ.

Из 100 клгр. 30% уксусной кислоты при повторной ректификации возможно получить 80 клгр.—15% кислоты и 20 пуд.—90% уксусной кислоты.

В заключение, приведем здесь размер и работу небольшого медного перегонного аппарата, емкостью на 72 пуда 44% уксусной кислоты.

Высота куба 50", диаметр 48", сделан из меди толщиной $\frac{1}{8}$ ".

Диаметр колонки 16", состоит из 3 х частей, общая высота 108" и имеет 25 тарелок. Внутри футерован кислотоупорным материалом.

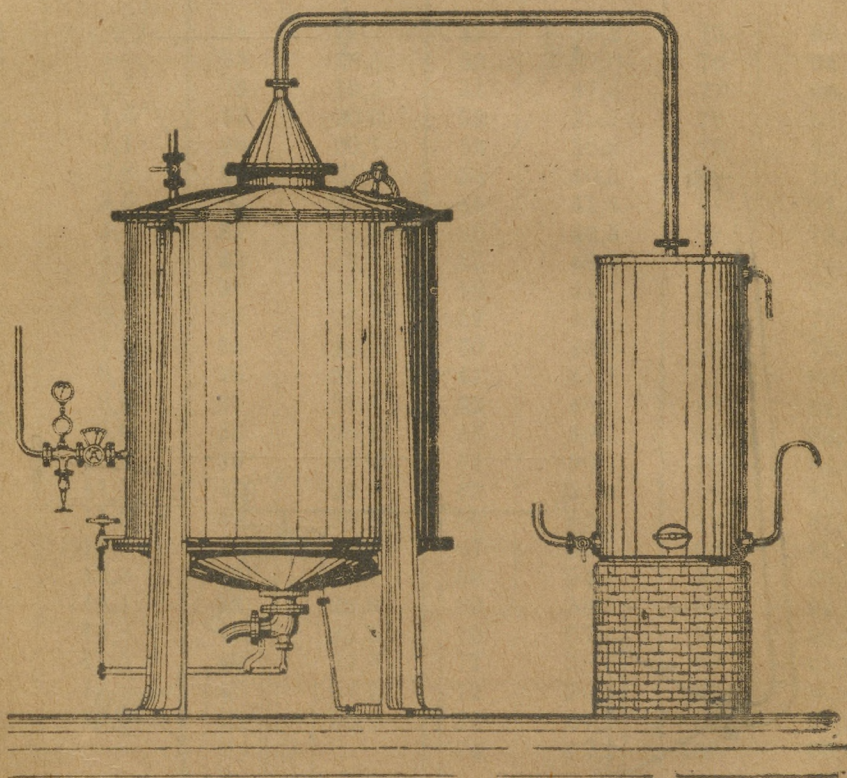


Рис. 58.

При загрузке уксусной кислоты, крепостью 8°Б (44%), из 72 пудов получается уксусной эссенции 80%—25 пудов и слабой 20% уксусной кислоты 45 пуд. Гонка продолжается 30 часов, при чем 28 часов идет слабая уксусная кислота, а 2 часа—уксусная эссенция.

Окончательной операцией при получении химически-чистой ледяной кислоты, крепостью 99—100%, служит обработка полученной технической 96—98,5% ледяной кислоты окисляющими веществами и дестилляцией из медного куба, снабженного серебряным шлемом и таким же холодильником.

На рис. 58 представлен такой куб, обогреваемый паром.

В такой куб загружают очищенную уксусную кислоту, прибавляют к ней незначительное количество марганцовокалиевой соли и нагревают при помощи парового змеевика.

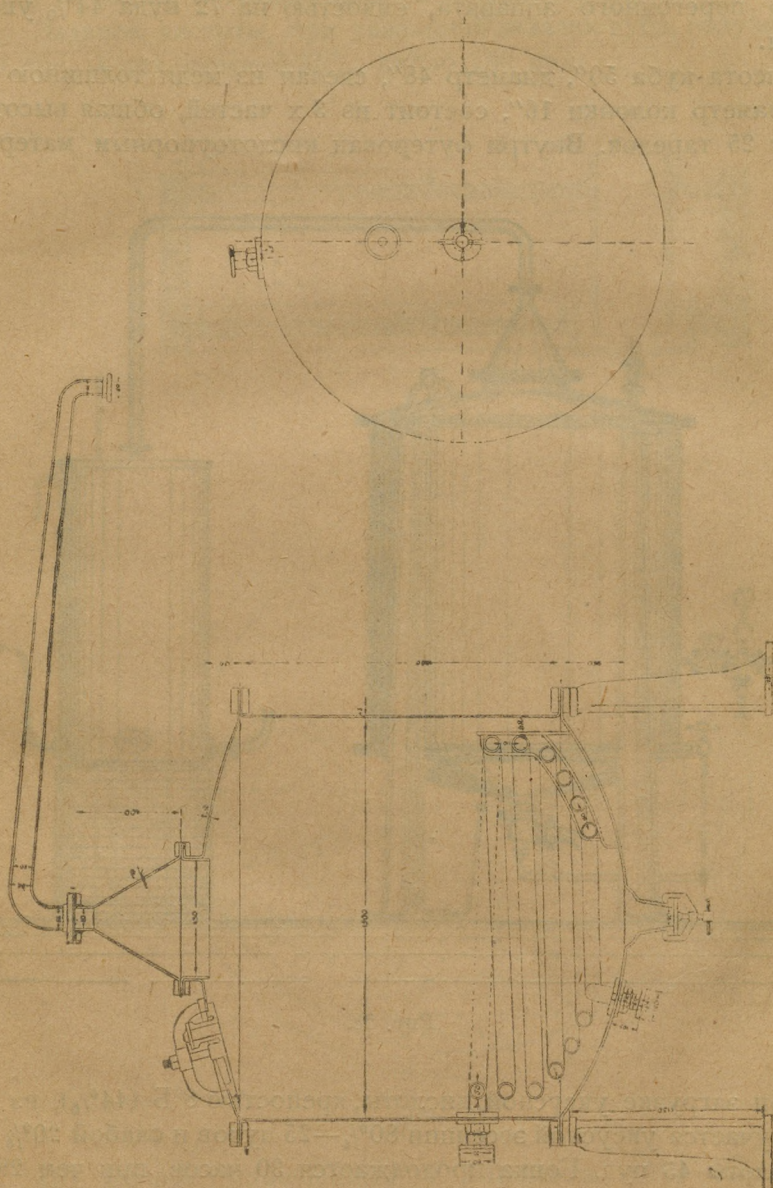


Рис. 59.

На прилагаемом рис. 59 представлен такой куб в разрезе, с указанием размеров.

Содержание уксусной кислоты в парах, получаемых при дестилляции водной уксусной кислоты.

Содержание в растворе весов. %	Содержание в парах весов. %	Содержание в растворе весов. %	Содержание в парах весов. %	Содержание в растворе весов. %	Содержание в парах весов. %	Содержание в растворе весов. %	Содержание в парах весов. %
0,1	—	24	17,7	49	36,2	75	63,4
0,5	—	25	18,5	50	37,0	76	64,7
1	0,7	26	19,2	51	37,6	77	66,1
2	1,4	27	20,0	52	38,7	78	67,4
3	2,1	28	20,7	53	39,6	79	68,8
4	2,8	29	21,5	54	40,5	80	70,2
5	3,6	30	22,2	55	41,4	81	71,5
6	4,4	31	22,9	56	42,3	82	73,0
7	5,1	32	23,7	57	43,2	83	74,3
8	5,9	33	24,4	58	44,1	84	75,7
9	6,7	34	25,1	59	45,1	85	77,2
10	7,4	35	25,8	60	46,0	86	78,6
11	8,5	36	26,6	61	47,1	87	80,1
12	8,9	37	27,3	62	48,2	88	81,6
13	9,6	38	28,1	63	49,2	89	83,1
14	10,3	39	28,8	64	50,2	90	84,6
15	11,1	40	29,6	65	51,4	91	86,0
16	11,8	41	30,3	66	52,5	92	87,4
17	12,6	42	31,0	67	53,7	93	88,9
18	13,3	43	31,7	68	54,9	94	90,3
19	14,1	44	32,5	69	56,2	95	91,8
20	14,8	45	33,3	70	57,4	96	93,4
21	15,5	46	34,0	71	58,6	97	95,0
22	16,2	47	34,7	72	59,8	98	96,6
23	17,0	48	35,5	73	61,0	99	98,2
				74	62,2	100	100,0

Теплоемкость уксусной кислоты между 0—100°—0,497.

Теплота испарения при 118,1° для 1 килгр. уксусной кислоты 85 калор.

Температура отвердевания растворов уксусной кислоты.

100 ч. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ смешивают с водой.	100 ч. смеси содержит воды.	Температура отвердевания в градус.
0,0	0,0	+16,75°
0,5	0,497	+15,65
1,0	0,980	+14,80
1,5	1,477	+14,0
2,0	1,961	+13,25
3,0	2,912	+11,95
4,0	3,846	+10,50
5,0	4,761	+ 9,4
6,0	5,660	+ 8,2
7,0	6,542	+ 7,1
8,0	7,407	+ 6,25
9,0	8,257	+ 5,3
10,0	9,090	+ 4,3
11,0	9,910	+ 3,6
12,0	10,774	+ 2,7
15,0	13,043	— 0,2
18,0	15,324	— 2,6
21,0	17,355	— 5,1
24,0	19,354	— 7,4

% содержание уксусной кислоты и удельный вес.

% уксусной кислоты.	Удельный вес при		
	12°	15°	20°
0	0,9995	0,9992	0,9983
10	1,0151	1,0142	1,0126
20	1,0297	1,0284	1,0261
30	1,0429	1,0412	1,0383
40	1,0543	1,0523	1,0488
50	1,0638	1,0615	1,0575
60	1,0711	1,0685	1,0642
70	1,0761	1,0733	1,0686
80	1,0778	1,0748	1,0699
90	1,0745	1,0713	1,0660
100	—	1,0553	1,0497

Свойство и испытание уксусной кислоты.

В практике приходится иметь дело со следующими фабрикатами,— сырой уксусной кислотой, технической, ледяной и уксусной эссенцией, поэтому испытание этих фабрикатов мы рассмотрим в отдельности.

а) Сырая уксусная кислота.

В зависимости от способа выработки этой кислоты, напр., при помощи соляной кислоты, серной, при обыкновенном давлении и той же кислоты под уменьшенным давлением, состав сырой уксусной кислоты бывает различен.

Уксусная кислота, вырабатываемая при помощи соляной кислоты, редко бывает выше 45%, содержит значительное количество смолистых веществ, высших гомологических кислот и соляную кислоту.

При испытании такой кислоты отвешивают последней 20 гр. на обыкновенных тарирных весах, что можно произвести с точностью до 0,05 гр., вливают ее в колбу с меткой в 100 куб. с. и доливают до черты водой. Из разбавленного раствора берут по 5 куб. с. (1 гр. уксусной кислоты) и титруют нормальным раствором едкого натрия.

Можно также отвесить на химических весах в закрытой склянке 1 гр. испытуемой кислоты, слить в коническую колбу, разбавить водой и титровать обычным путем. Если в испытуемой кислоте азотносеребряная соль дает только муть, а не осадок, то количеством содержащейся соляной кислоты пренебрегают и определение уксусной кислоты ведут по количеству израсходованных куб. с. нормального раствора едкого натрия, на 1 гр. или 1 куб. с. испытуемой кислоты, для чего можно пользоваться нежеприведенной таблицей.

Первый столбец представляет количество израсходованных куб. с. нормального раствора едкого натрия на 1 гр., или на 1 куб. с. кислоты; второй столбец—весовое % содержание уксусной кислоты, при употреблении для анализа 1 гр. испытуемой сырой кислоты и, наконец третий—объемный % при употреблении для испытания 1 куб. с. сырой уксусной кислоты.

На основании цифр третьего столбца легко определить истинное весовое % содержание уксусной кислоты, которое будет соответствовать числу, стоящему во 2-м столбце и одной и той горизонтальной строчке найденного объемного %.

Куб. сант. норм. раствора NaOH на 1 гр. или 1 куб. с. укус. кислоты	Истинный ве- совый % при употреблении 1 гр. уксусной кислоты.	Об'емн. % при употреблении 1 куб. с. уксус- ной кислоты.	Куб. сант. норм. раствора NaOH на 1 гр. или 1 куб. с. укус. кислоты.	Истинный во- совый % при употреблении 1 гр. уксусной кислоты.	Об'емн. % при употреблении 1 куб. с. уксус- ной кислоты.
16,66	99,96	105,53	40	80,40	—
61	99,66	—	32	80,00	85,98
56	99,36	—	30	79,80	—
51	99,06	104,74	20	79,20	—
46	98,76	—	16	79,00	84,90
41	98,46	—	10	78,60	—
36	98,16	—	13,00	78,00	83,83
31	97,86	103,92	12,90	77,40	—
26	97,56	—	83	77,00	82,75
21	97,26	—	80	76,80	—
16	96,96	103,06	70	76,20	—
10	96,66	—	65	76,00	81,67
16,00	96,00	102,18	60	75,60	—
15,90	95,40	—	50	75,00	80,59
83	95,00	101,27	40	74,40	—
80	94,80	—	32	74,00	79,50
70	94,20	—	30	73,80	—
65	94,00	100,34	20	73,20	—
60	93,60	—	16	73,00	78,44
50	93,00	99,37	10	72,60	—
40	92,40	—	12,00	72,00	77,32
32	92,00	98,40	11,90	71,40	—
30	91,80	—	83	71,00	76,23
20	91,20	—	80	70,80	—
16	91,00	97,41	70	70,20	—
10	90,60	—	65	70,00	75,13
15,00	90,00	96,41	60	69,60	—
14,90	89,40	—	50	69,00	74,03
83	89,00	95,40	40	68,40	—
80	88,80	—	32	68,00	72,93
70	88,20	—	30	67,80	—
65	88,00	94,38	20	67,20	—
60	87,60	—	16	67,00	71,83
50	87,00	93,35	10	66,60	—
40	86,40	—	11,00	66,00	70,73
32	86,00	92,32	10,90	65,40	—
30	85,80	—	83	65,00	69,62
20	85,20	—	80	64,80	—
16	85,00	91,28	70	64,20	—
10	84,60	—	65	64,00	68,52
14,00	84,00	90,23	10,60	63,60	—
13,90	83,40	—	50	63,00	67,42
83	83,00	89,17	40	62,40	—
80	82,80	—	32	62,00	66,32
70	82,20	—	30	61,80	—
65	82,00	88,11	20	61,20	—
60	81,60	—	16	61,00	65,21
50	81,00	87,05	10	60,60	—

Куб. сант. норм. раствора NaOH на 1 гр. или 1 куб. с. уксус. кислоты	Истинный ве- совый % при употреблении 1 гр. уксусной кислоты.	Объемн. % при употреблении 1 куб. с. уксус- ной кислоты	Куб. сант. норм. раствора NaOH на 1 гр. или 1 куб. с. уксус. кислоты.	Истинный ве- совый % при употреблении 1 гр. уксусной кислоты.	Объемн. % при употреблении 1 куб. с. уксус- ной кислоты.
10,00	60,00	64,11	60	39,60	—
9,90	59,40	—	50	39,00	41,00
83	59,00	63,00	40	38,40	—
80	58,80	—	32	38,00	39,90
70	58,20	—	30	37,80	—
65	58,00	61,90	20	37,20	—
60	57,60	—	16	37,00	38,82
50	57,00	60,80	10	36,60	—
40	56,40	—	6,00	36,00	37,73
32	56,00	59,70	5,90	35,40	—
30	55,80	—	83	35,00	36,64
20	55,20	—	80	34,80	—
16	55,00	58,59	5,70	34,20	—
10	54,60	—	65	34,00	35,56
9,00	54,00	57,49	60	33,60	—
8,90	53,40	—	50	33,00	34,37
83	53,00	56,38	40	32,40	—
80	52,80	—	32	32,00	33,39
70	52,20	—	30	31,80	—
65	52,00	55,28	20	31,20	32,31
60	51,60	—	16	31,00	—
50	51,00	54,18	10	30,60	31,23
40	50,40	—	5,00	30,00	—
32	50,00	53,07	4,90	29,40	—
30	49,80	—	82	29,00	30,16
20	49,20	—	80	28,80	—
8,16	49,00	51,97	70	28,20	—
10	48,60	—	65	28,00	28,92
8,00	48,00	50,87	60	27,60	—
7,90	47,40	—	50	27,00	27,91
83	47,00	49,76	40	26,40	—
80	46,80	—	32	26,00	26,94
70	46,20	—	30	25,80	—
65	46,00	48,66	20	25,20	—
60	45,60	—	16	25,00	25,87
50	45,00	47,56	10	24,60	—
40	44,40	—	4,00	24,00	24,81
32	44,00	46,47	3,90	23,40	—
30	43,80	—	83	23,00	23,74
20	43,20	—	80	22,80	—
16	43,00	45,37	70	22,20	—
10	42,60	—	65	22,00	22,68
7,00	42,00	44,28	60	21,60	—
6,90	41,40	—	50	21,00	21,62
83	41,00	43,26	40	20,40	—
80	40,80	—	32	20,00	20,57
70	40,20	—	3,30	19,80	—
65	40,00	42,09	20	19,20	—

Куб. сант. норм. раствора соевой NaOH на 1 гр. употреблении или 1 куб. с. 1 гр. уксусной уксус. кислоты.	Истинный ве- % при употреблении 1 куб. с. уксус- ной кислоты.	Объемн. % при употреблении 1 куб. с. уксус- ной кислоты.	Куб. сант. норм. раствора соевой NaOH на 1 гр. употреблении или 1 куб. с. 1 гр. уксусной уксус. кислоты.	Истинный ве- % при употреблении 1 куб. с. уксус- ной кислоты.	Объемн. % при употреблении 1 куб. с. уксус- ной кислоты.
16	19,00	19,51	1,50	9,00	9,11
10	18,60	—	40	8,40	—
3,00	18,00	18,46	32	8,00	8,09
2,90	17,40	—	30	7,80	—
83	17,00	17,41	20	7,20	—
80	16,80	—	16	7,00	7,07
70	16,20	—	10	6,60	—
65	16,00	16,36	1,00	6,00	6,05
60	15,60	—	0,90	5,40	—
50	15,00	15,32	83	5,00	5,03
40	14,40	—	80	4,80	—
32	14,00	14,28	70	4,20	—
30	13,80	—	64	4,00	4,02
20	13,20	—	60	3,60	—
16	13,00	13,24	50	3,00	3,01
10	12,60	—	40	2,40	—
2,00	12,00	12,20	32	2,00	2,004
1,90	11,40	—	30	1,80	—
82	11,00	11,17	20	1,20	—
80	10,80	—	16	1,00	1,007
70	10,20	—	10	0,60	—
66	10,00	10,14	0,5	0,30	—
60	9,60	—			

В случае же, если в испытуемой кислоте, при пробе ляписом, получается осадок хлористого серебра, то количество соляной кислоты определяют объемным путем следующим образом.

5 куб. с. испытуемой (1 гр. уксусной кислоты) нейтрализуют, вместо едкого натрия, в большинстве случаев содержащего хлора, $\frac{1}{2}$ норм. раствором аммиака и в присутствии хромокалиевой соли титруют содержащуюся в растворе соляную кислоту в виде NH_4Cl , обычным приемом $\frac{1}{10}$ нормальным раствором ляписа.

Вычисление результата анализа при навеске 1 гр. ведут по формуле:

$$\left(n - \frac{a}{10} \right) \cdot 0,0604 = \text{вес. \% уксусной кислоты,}$$

где a —количество куб. с. употребленного $\frac{1}{10}$ нормальн. раствора AgNO_3 ,
 n —количество куб. с. употребленного нормального раствора NaOH .

Уксусная кислота, вырабатываемая при помощи серной кислоты обычным приемом может быть получена крепостью 72–75% с довольно значительным содержанием сернистого газа; при работе же в вакууме крепость кислоты можно повысить до 80% и получить ее только со следами сернистого ангидрида.

Кроме сернистого ангидрида в такой сырой уксусной кислоте присутствуют обыкновенно незначительное количество сероводорода и серной кислоты, количество которых, при определении уксусной кислоты, вследствие малого содержания их, не принимается в расчет.

Что же касается сернистой кислоты, то последняя определяется титрованием при помощи $\frac{1}{10}$ нормального раствора иода. Производство испытания ведется следующим образом.

Отвешивают 20 гр. испытуемой кислоты и растворяют в колбе с меткой в 100 куб. с.; для анализа берут по 5 куб. с. (1 гр. уксусной кислоты) и титруют нормальным раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

Далее для определения SO_2 берут также 5 куб. с. разбавленной кислоты (1 гр. уксусной кислоты), прибавляют к ней до 100 куб. с. воды и из полученного раствора берут для испытания 50 куб. с. (0,5 гр. сырой уксусной кислоты), к ним прибавляют 10 куб. с. $\frac{1}{10}$ нормального раствора иода и избыток последнего обычным путем оттитровывают $\frac{1}{10}$ нормальным раствором серноватистонатриевой соли.

Вычисление результатов анализа ведут по следующей формуле:

$$\left(n - \frac{2 \cdot a}{10} \right) \cdot 0,0604 = \text{вес. \% уксусной кислоты в сыром продукте,}$$

где n —число куб. с. нормальн. раствора NaOH , пошедшего при титровании 1 гр.=5 куб. с. (20:100) сырой уксусной кислоты
 a —число куб. с. $\frac{1}{10}$ норм. раствора иода, употребленного на реакцию с SO_2 в 0,5 гр.=50 куб. с. (1:100) сырой уксусной кислоте.

в) Техническая уксусная кислота, ледяная и уксусная эссенция.

Качественное испытание производится на содержание в кислоте различных примесей, напр., солей, посторонних кислот, органических веществ и пр.

Неорганические вещества. 50 куб. с. испытуемой кислоты при испарении не должно оставлять более 1 миллигр. остатка.

Мышьяк. 1 куб. с. уксусной кислоты смешивают с 3 куб. с. раствора хлористого олова, насыщенного пропусканием через него хлористого водорода. В присутствии мышьяка в продолжение часа появляется коричневое окрашивание или осадок.

Серная кислота и сульфаты определяются при помощи раствора азотнокислого бария, прибавляя 3—4 капли последнего к разбавленной в 20 раз водой испытуемой уксусной кислоте. В присутствии серной кислоты и ее солей образуется белый осадок.

Соляная кислота и соли ее определяются прибавлением раствора азотносеребряной соли к разбавленной в отношении 1:20 уксусной

кислоте. В присутствии соляной кислоты и ее солей образуется белый осадок.

Металлы. Качественное испытание на металлы производится при помощи сероводорода, от которого в присутствии свинца, меди и олова получается окрашивание или осадок.

Присутствие солей свинца можно определить по образованию белого осадка при помощи разбавленной серной кислоты, которую прибавляют в разведенный винным спиртом раствор испытуемой кислоты в отношении 1:5.

Для открытия солей меди, испытуемую кислоту вываривают в фарфоровой чашке на водяной бане до $\frac{1}{10}$ объема и прибавляют аммиака; в присутствии меди появляется голубое окрашивание.

Небольшие следы меди и свинца можно открыть сероводородом, пропуская последний через остаток после выпаривания испытуемой кислоты с аммиаком. В присутствии этих примесей получается черный осадок.

Концентрированная уксусная кислота в продаже 96—99% с 4—1% воды, температура кипения 118°C, уд. вес 1.0553 при 15°C.

1) При нагревании 3—5 куб. с. уксусной кислоты в платиновой чашке испаряется без остатка; пары ее могут гореть и действовать раздражающим образом на слизистые оболочки.

2) При разбавлении десятикратным объемом воды и при испытании раствором ляписа и азотнобариевой солью не должно образоваться мути. Появление мути в первом случае указывает на примесь в испытуемой кислоте хлористых соединений, а во втором случае — серной кислоты.

3) Испытуемую кислоту при помощи марганцовокалиевой соли подкрашивают до заметного красного окрашивания, которое не должно исчезать в течение 5 минут. В противном случае можно подозревать присутствие примесей, как напр., смолистых, альдегидов и пр.

4) При действии сероводорода испытуемая кислота не должна давать мути, осадка и окрашивания, что указывает на отсутствие соединений свинца, меди и цинка.

5) Раствор хлористого бария не должен давать осадка в присутствии хлора. Образование осадка указывает на примесь сернистой кислоты.

6) Смесь в равных объемах концентрированной серной кислоты и испытуемой уксусной кислоты не должна обезцвечивать индиговый раствор; в противном случае можно подозревать примесь азотной кислоты.

7) Определение содержания уксусной кислоты производят обычным титрованием нормальным раствором едкого натрия, 1 куб. с. которого соответствует 0.06 гр. уксусной кислоты.

Слабая уксусная кислота в продаже имеется разной концентрации в различных государствах. В России, так назыв. техническая

уксусная кислота имеет крепость от 30 до 50%, т.-е. в 6°Тг. — около 30%, уксусной кислоты и 7°Б — около 37% уксусной кислоты.

	Австрия.	Англия.	Голланд.	Швейц.	Герман.	Соедин. Шт.	Россия.
Содер. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.	20.4%	33%	48%	30%	30%	36%	40%
Удельный вес. . .	1.029	1.044	1.060	1.041	1.041	1.048	1.052

Испытание этой кислоты ведут также, как и концентрированной. Уксус представляет разбавленную уксусную кислоту; в Швейцарии с 5% кислоты; в Соед. Штатах с 6% и в Англии — 4.27%.

Уксусная эссенция, крепостью 80%.

Древесная смола, или деготь.

Нам уже известно, что при сухой перегонке дерева, особенно хвойных пород, получается довольно значительное количество смолы или дегтя; раньше эти вещества играли в жизни человека значительную роль в качестве осветительных, и антисептических материалов, в настоящее же время, в виду сильного роста нефтяной и каменноугольной промышленности и громадного применения полученных продуктов сухой перегонки нефти и угля в виде осветительных, смазочных и других фабрикатов, переработка древесной смолы потеряли в этом отношении свое значение.

В настоящее время древесная смола, или деготь применяются главным образом без переработки для предохранения дерева и канатов от порчи, для смазки осей телег, при выделке кож, при изготовлении кровельного толя, для получения сажи, иногда для дезинфекции и весьма часто за неимением сбыта, смолу сжигают, как топливо.

Дальнейшую переработку древесной смолы при сухой перегонке хвойных — ведут обычно с целью получения скипидара, а смолу лиственных пород, исключительно бука, подвергают переработке для выделения из нее креозота и гваякола.

Смола, которая получается на заводах сухой перегонки, может быть трех родов.

1) Смола, получающаяся при сухой перегонке лиственных пород, напр., бук в реторте и казанах и собирающаяся на дне отстойных резервуаров, уд. веса 1,08 при 15° Ц. следующего состава.

уксусной кислоты	2,00%	легкого масла (уд. в. 0,97)	5,00%
древесного спирта	0,65 „	тяжелого масла (уд. в. 1,043)	10,00 „
воды	17,75 „	смолы	64,00 „
		газов и пр.	2,4 „

2) Смола, лиственных пород, получающаяся при различных процессах производства, как-то из перегонных кубов при дистилляции подсмольной воды, древесного спирта и пр., содержит

уксусной кислоты	8%
воды.	32 „
смолы.	60 „

3) Смола, получающаяся при сухой перегонке хвойных пород в ретортах и казанах и собирающаяся в отстойных резервуарах, имеет следующий состав.

уксусной кислоты	12%
скипидара	30 „
смолы	58 „

В России обыкновенно принято называть дегтем продукты, полученные при сухой перегонке березы и осины, а смолой — продукты сухой перегонки хвойных пород.

В следующей таблице (см. стр. 151) приведены данные о составе 4-х сортов древесной смолы, полученной в ретортах и печах.

Смола в практике большей частью бывает сосновая и ценится гораздо выше, чем смола полученная из лиственных пород. Первая смола содержит смоляные кислоты и скипидар, чем и отличается от смолы лиственных пород.

Сосновая смола, идущая через Архангельск за границу, обычно делится на три сорта; первый сорт не содержит воды и других примесей, имеет темно-красный цвет, прозрачен, блестящ, или мелкозернист, сиропообразен; при растирании цвет ее не изменяется, растворим в скипидаре и спирте, нерастворим в воде, удельный вес колеблется от 1,110 до 1,125 при 15°C. Получается при медленном процессе сухой перегонки.

Смола второго сорта имеет темный цвет, блестяща или зерниста, прозрачна лишь в тонкой струе, медленно стекает с лопатки, уд. в. 1,128 и не содержит воды и примесей; при растирании не изменяет своего цвета и не растворяется в воде.

Смола третьего сорта густа, неоднородна, грубозерниста, вытягивается в нити, может содержать до 8% воды; при растирании имеет желто-бурый цвет, не должна выделять капель воды и должна растворяться в скипидаре.

Что касается смолы лиственных пород, то наибольшее значение имеет березовый деготь и буковая смола.

Березовый деготь жиже сосновой смолы и имеет оливково-зеленый цвет, уд. вес его колеблется 0,926—0,945; деготь с большим удельным весом хуже по качеству и в этом случае можно подозревать примесь других смол.

Березовый деготь содержит белое кристаллическое вещество бетулин $C_{24}H_{48}O_2$.

Березовый деготь может быть получен из одной бересты (берестяной деготь), из всей коры березы, или же из березовых дров

ТАБЛИЦА
состава 4-х сортов различного происхождения древесной смолы.

	Норвежская реторгина смола из опилок хвойных пород.	Печная смола (Gibbrap- sdaalen).	Буковая смола.	Сосновая смола.
Водянистая жидкость	—	4,45%	—	3,7
Ацетон.	—	—	—	—
Общее количество альдегидов и кетонов	0,4%	—	—	—
Уксусная кислота	—	0,8	—	—
Общее количество крезол	0,36	—	—	—
	были определены: уксус- ная кислота, пропионовая, масляная, валериановая.	0,37	—	—
Гваякол и крезол	—	1,78	—	Крезол.
Общее содержание фенолов и из производных.	Крезол, около 20,0%	—	главн. 10,5%	7,5%
Резин	—	4,47	—	—
Пек	Не найдено.	20,6	41,0	17,0
Общее количество углеводоро- дов и других инферентных веществ	—	4—5%	21,0	29,0
	—	22,5	18,0	40,0
Сложные эфиры	Метилов. алког. отарит. анилиловый.	—	—	—
Алкоголи.	—	1,0%	—	—
у 3900 гр. реториной смолы даюг	149 гр. водянистой жидкости, т. с.	5,1%	—	—
9600 "	459 "	4,78%	—	—
6400 "	220 "	5,0%	—	—

с корой или без коры. Лучшим дегтем считается полученный из одной бересты; из 1 пуда последней получается при сухой перегонки 10—12 ф. дегтя, с бересты с корой 6—8 фунт.; с 1 куб. с. березовых дров получается до 20 пуд. коры, которая дает 3—3,5 пуд. дегтя.

Кроме указанных сортов дегтя поступает в продажу так называемый *половничатый деготь*, представляющий смесь берестяного дегтя с сосновым, или дегтем осиновой коры.

По Арнольду в России березовый деготь делят на *товарный* и *тележный*. Первый получается из одной бересты и употребляется в кожевенном деле при выделке юфти; второй, представляющий смесь берестяного дегтя с сосновой смолой идет на смазку осей у телег.

На Волге отличают два сорта товарного дегтя, *паровой* или *казанный* и *корчажный* или *котловый*. Последний гуще парового и более применяется в кожевенном деле.

Переработка древесной смолы состоит в перегонке ее в кубе, при чем получается легкое масло, тяжелое масло, пек, уксусная кислота, метиловый спирт и скипидар.

Легкое масло можно употреблять подобно бензину, для освещения, нагревания и как растворитель. Тяжелое масло применяется для пропитывания дерева и, кроме того, из него можно получать креозот и гваякол.

По сведениям Департамента Таможенных Сборов видно, что в 1911 г. было вывезено из России за границу смолы и дегтя—2.101.000 пуд. на сумму 1.792.000 руб., скипидара и терпентина (живица) 817.000 пуд. на сумму 2.511.000 руб.

В том же году ввезено в Россию:

Канифоли или гарпиуса	2.014.000 пуд.	на сумму 5.095.000 р
Галлипот	4.700	" " 14.000 "
Смолы для пивоваров	67.000	" " 120 000 "
Скипидара	56.000	" " 328 000 "
Терпентина	33 000	" " 205 000 "
Древесного спирта и ацетона	9.400	" " 61.000 "
Уксусной кислоты	2.100	" " 13.000 "

Из этих данных мы видим, что Россия вывозит, главным образом, неочищенные продукты, а ввозит те-же в очищенном состоянии.

Перегонка смолы производится или голым огнем, или паром, для чего применяют чугунные и медные куба.

Чугунный куб обыкновенно делают низким, большого диаметра с вогнутым во внутрь днищем. Куб виазывается в печь таким образом, что поверхность его нагревается до самого верха, днище защищается сводиком от прямого действия пламени, а шлем, во избежании конденсации выделяющихся под конец перегонки высококипящих веществ, засыпается песком. Куб соединяется с холодильником, который делается коленчатым для чистки его.

Куб наполняется на $\frac{3}{4}$ высоты смолой, которая вначале подогревается весьма осторожно для избежания выбрасывания из куба смолы, вследствие содержания в последней воды.

При перегонке выделяется легкое масло, которое собирают отдельно от тяжелого; легкое масло собирается вверху над перегоняющейся водянистой кислой жидкостью, а тяжелое тонет в последней и собирается на дне приемника.

В легком сосновом масле находится скипидар, который очищают перегонкой над известью и из него также, как и из тяжелого отделиют креозот взбалтыванием с водным раствором едкого натра.

Обычно перегонку смолы ведут до тех пор, пока струя дистиллата не начнет прерываться и появятся в ней кристаллы парафина.

При перегонке сосновой смолы до кокса получается около 1% скипидара, 10% уксусной кислоты, 15% легкого масла, 50% тяжелого масла и 4% кокса, от которого очистка куба представляет крайне хлопотливую операцию.

Перегонка смолы лиственных пород, собирающейся на дне приемников, производится различно в зависимости от того, какие продукты желают получить.

Если из смолы желают отогнать только древесный спирт, уксусную кислоту и легкое масло, то дистилляцию ведут в медном кубе с паровым нагреванием (змеевик). Сперва смолу нагревают глухим паром с температурой 140 — 150° Ц, а потом открытым паром, впуская его в куб, до полной отгонки уксусной кислоты.

При получении же из смолы креозота и пёка необходимо нагревание вести голым огнем; для этой цели употребляют стоячие цилиндрические куба, низ которых делают из чугуна, а верх из меди. Дно куба делается выпуклым во внутрь и внизу устраивается широкая труба для выпуска из куба пёка. Эта труба защищается кладкой от огня и кран устанавливается такой конструкции, чтобы его можно было бы прочищать при помощи железного прута. На верху куба устанавливается термометр, который погружается в глухую трубку, вделанную в крышку куба; точно так же в крышку вставляется труба с краном для наполнения его смолой и отверстие, закрываемое пробкой для определения степени наполнения куба при помощи наметки (деревянная рейка). Шлем куба и холодильник делают медными, при чем холодильник должен быть такой конструкции, чтобы его можно легко прочищать.

Холодильник внизу заканчивается сифонообразной трубкой для получения гидравлического затвора, при чем из верхней части сифона выходит трубка для выхода газообразных продуктов выше крыши здания.

Около холодильника устанавливаются приемники, куда собирают дистиллаты, при этом желательно в пожарном отношении холодильник и приемник отделять от куба кирпичной стеной.

Наполнение куба производят при помощи насоса, приемная труба которого опускается в сборник для смолы. В этом сборнике полезно устанавливать паровой змеевик для подогревания смолы, чтобы сделать последнюю более подвижной.

После наполнения куба смолой начинают нагревать его и как только верхняя часть куба делается теплой, то во избежание вскипания находящейся в смоле воды и механического перебрасывания ее в холодильник, жар в топке делают меньше и нагрев ведут осторожно.

В начале гонки идет вода, древесный спирт и уксусная кислота в виде желтой водянистой жидкости с плавающим на верху маслянистым слоем.

Когда температура в кубе достигает около 110°C ., то выделение дистиллата временно приостанавливается, так как в кубе остается смесь продуктов с высокой точкой кипения. После этого показание термометра быстро повышается, опасность в перебрасывании из куба жидкости исчезает, поэтому топку усиливают. Перегонку заканчивают, когда термометр, находящийся в парах будет показывать 260° . Легкое и тяжелое масло собирают в отдельные приемники и дистилляцию прекращают, когда в кубе останется пек желаемого качества. Поэтому при окончании гонки выпускают для пробы небольшое количество пёка, и нагрев куба прекращают раньше, дабы не испортить пёк и не получить кокса. Это возможно сделать потому, что кирпичная кладка сильно бывает разогрета и содержащийся в ней теплоты бывает вполне достаточно, чтобы продолжалась гонка и чтобы получить пёк желаемого качества.

После этого дают кубу в течение нескольких часов охладиться. Для чего открывают топочную дверцу и заслонку в дымовой трубе: без достаточного охлаждения, выпускаемый из куба горячий пёк может воспламениться на воздухе. Охлажденный таким образом, пёк через кран спускают из куба в неглубокий железный ящик, где он застывает не особенно толстым слоем; последнее необходимо для облегчения выломки его после отвердевания.

Полученные в дистиллате масла подвергают вторичной перегонке, при чем отгоняется еще некоторое количество уксусной кислоты, а в кубе остается небольшое количество трудно летучей смолы.

Такие масла уже служат материалом для добывания креозота и других продуктов.

Смолу хвойных пород часто подвергают неполной перегонке для удаления воды, уксусной кислоты и скипидара. В кубе остается смола, которая идет как торговый продукт.

При испытании качества такой смолы ее намазывают на поверхность деревянной дощечки; она считается тем лучше, чем светлее и чем скорее высыхает, чем более липка и труднее смывается водой.

Креозот.

При перегонке смолы букового дерева получается, как было описано ранее, в среднем 10—20% водного дистиллата, 10—15% легкого масла, уд. вес 0,966—0,977, 15% тяжелого масла, уд. вес 1,014—1,021 и 50—60% пёка.

По исследованию Зартига буковая смола, уд. вес 1,08 при 15° Ц., при перегонке ее в чугунном кубе, вмещающим 2170 килогр. смолы, дала 20,4% кислой воды, 5,1% легкого масла, уд. в. 0,97 при 15° Ц., 12% тяжелого масла, уд. вес 1,043 и 61% пёка.

Перегонка указанного количества смолы продолжалась 53 часа и на каждые 100 килогр. смолы было израсходовано 20,8 килогр. каменного угля среднего качества.

В буковой смоле содержится около 5% креозота (по данным Hagera).

Выделение креозота ведется из легкого и тяжелого масла, следующим образом.

Легкое и тяжелое масло, собранное отдельно, обрабатывается концентрированным раствором соды, количество которой определяется опытным путем предварительной пробой. Масло тщательно перемешивают с раствором соды и оставляют в покое.

Нерастворившееся легкое и тяжелое масло отделяют от водянистой жидкости, смешивают вместе и дестиллируют в кубе с термометром. Собирают фракцию перегоняющуюся между 150 и 250° Ц., которая содержит креозот.

Эту фракцию в резервуаре смешивают с крепким раствором едкого натра 36° Б и всплывшее масло (углеводороды) отделяют от водного раствора.

Последний кипятят в открытых котлах для испарения углеводородов, или же помещают водный раствор в куб с холодильником и впускают туда открытый пар до тех пор, пока в дистиллате не будут выделяться маслянистые вещества.

После этого щелочный раствор в особом резервуаре обрабатывают серной кислотой до кислой реакции и, после отстаивания, всплывший на поверхность маслянистый слой сырого креозота отделяют.

Выделившееся масло снова обрабатывают раствором едкого натра, потом кислотой и т. д. до тех пор, пока полученный таким образом креозот всецело будет растворяться в едком натре.

После подобной обработки для удаления кислот и фенола сырой креозот промывают очень разбавленным раствором едкого натра и осторожно перегоняют.

Дистиллат, собирающийся в пределах между 200—220° Ц. собирают, как креозот.

Для получения бесцветного креозота, темнеющего мало на воздухе, его смешивают с $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ %, двуххромокалиевой соли и $\frac{1}{2}$ —1%.

крепкой серной кислоты и оставляют на сутки, после чего промывают водой и дестилируют.

При этом нужно сказать, что получение чистого креозота, уд. в. 1,08 при 15° Ц., который бы растворялся в слабом растворе едкого натра без образования мути и застывал бы со спиртовым раствором едкого калия, вследствие выделения калийного соединения гваякола, представляет довольно хлопотливую операцию.

Для последней цели сырой креозот приходится несколько раз растворять в слабом растворе едкого натра, пропаривать полученные растворы струей пара, выделять креозот снова кислотой и перегонять в кубе с термометром. Первые перегонки обыкновенно ведут в медном кубе с таким же холодильником, а последняя дестилляция производится с серебряным холодильником.

Креозот, кроме фенолов и их производных, содержит индифферентные вещества, не соединяющиеся со щелочами; они представляют углеводороды и эфиры, не содержащие гидроксильных групп. Такие вещества в чистом виде нерастворимы в растворах щелочей, но в присутствии фенолов они легко растворяются и могут отделены только, как было указано выше, повторной обработкой щелочью и кислотой.

Тиман для подобного отделения предложил следующий способ. Очищаемый креозот растворялся в эфире и полученный эфирный раствор несколько раз взбалтывался с 5% водным раствором едкого калия. Большая часть индифферентных веществ оставалась в эфирном растворе, а в водный щелочной раствор переходили фенолы.

Щелочной раствор несколько раз промывался эфиром, после чего из него выделяли креозот кислотой, растворяли снова в эфире, промывали водой, отгоняли эфир, а креозот подвергали дестилляции.

Для отделения монометильных эфиров двухатомных фенолов (гваякола и пр.) от одноатомных фенолов, креозот растворяли в $\frac{1}{2}$ объеме эфира и смешивали с 2 объемами насыщенного раствора едкого калия в спирте. При этом выделялись в твердом виде калийные соединения гваякола и его гомологов, а соединения одноатомных фенолов оставались в маточном растворе.

Фенолы выделяли кислотой из их калийных соединений, дестиллировали, растворяли в эфире, снова обрабатывали спиртовым раствором едкого калия и т. д. Эти операции повторяли 5—6 раз.

Тениус в своем руководстве получение креозота описывает следующим образом.

При дестилляции древесной смолы получается тяжелое масло, уд. веса 0,993 до 1,025, в среднем 1,015, которое обрабатывается для нейтрализации кислот крепким раствором соды.

После перемешивания, дают отстояться и отделяют маслянистый слой. Полученное масло на холоду обрабатывают раствором едкого натра уд. в. 1,2 в особом сосуде с мешалкой и под конец в жидкость пропускают струю пара. После чего дают отстояться и сливают масло

в другой сосуд, где обрабатывают на холоду при размешивании раствором едкого калия, уд. в. 1,25.

Из полученных щелочных растворов при помощи серной кислоты выделяют сырое креозотное масло, которое далее фракционируют, собирая только средний погон.

Первые погоны содержат главным образом ксилол и другие тяжелые углеводороды, последний же погон — парафинообразные вещества.

Средний погон вливают в чан, выложенный свинцом и обрабатывают его 8% английской серной кислоты. Обработку ведут в течение 1 часа при перемешивании мешалкой. Дают отстояться, масло отделяют от кислоты и промывают его теплой водой; после чего по возможности отделяют всю воду и остатки кислоты в масле нейтрализуют прибавлением небольших порций соды.

Далее помещают в медный куб и осторожно дестиллируют, при чем для получения чистого креозота собирают только средний погон. Последний еще раз обрабатывают 3% серной кислоты и 1/8% двуххромосилиевой соли; при этой реакции часть примесей осмоляется, креозоту дают стоять 24 часа, отделяют маслянистый слой, промывают теплой водой и подвергают перегонке. Эту перегонку лучше вести в стеклянной посуде для получения чистого прозрачного продукта с уд. весом 1,64 и точкой кипения 208° Ц.

Получаемый креозот тем, или другим приемом представляет почти бесцветную жидкость с характерным запахом. Он состоит из *гваякола* $C_6H_4(OCH_2)(OH)(1,2)$, *креозола* и *метил креозола* $C_6H_3(CH_3)(OCH_2)OH(1,3,4)$, *крезола* $C_6H_4(CH_3)OH$ и *ксиленола* $C_6H_3(CH_3)_2OH$.

В хорошем креозоте содержится 50—60% гваякола и креозола. На свету бесцветный креозот, или слегка желтоватый буреет, сильно преломляет свет, нейтрален, тяжелее воды и имеет сильно жгучий вкус.

Креозот смешивается во всех пропорциях с винным спиртом, эфиром, бензолом, нефтяным бензином, нефтяным эфиром, сероуглеродом и ледяной уксусной кислотой.

К воде различные сорта креозота относятся различно: большинство растворимо в 120—150 ч. воды при 15°Ц. с образованием мутной жидкости; с 120 ч. кипящей воды дают прозрачный раствор, который при охлаждении, вследствие выделения маслянистых частиц, мутится.

Бромная вода в водном растворе креозота дает красно-бурый осадок; раствор хлорного железа (1:4) дает в этом случае сначала муть, а потом быстро наступает голубое окрашивание, переходящее в серо-зеленое и, наконец, в грязно-коричневое с выделением такого же цвета хлопьев.

На воздухе креозот горит сильно коптящим пламенем, растворим в слабом растворе едкого калия, осаждает камедь и белок.

Удельный вес креозота колеблется от 1,03—1,09, температура кипения 204—220°C.; при охлаждении до 20°C. дает сиропообразную жидкость, но не застывает.

Следующая таблица дает представление об уд. весе и точки кипения креозота в различных государствах.

	Австрия.	Англия.	Франция.	Германия.	Швейцар.	Америка.
Уд. вес при 15° Ц.	1.03—1.08	>1.079	>1.067	>1.07	>1.07	>1.07
Темпер. кипения °Ц.	—	200—220	200—210	205—220	200—220	205—215

Испытание креозота.

1) Хороший креозот представляет желтоватую жидкость с сильным запахом и едким вкусом; нечистый буковый креозот на свету быстро буреет.

2) Растворим в 120 ч. воды при 15°C с образованием непрозрачной жидкости; с тем же количеством горячей воды дает прозрачный раствор, который при охлаждении становится молочнообразным.

3) Главная масса креозота отгоняется между 205—220°.

4) Удельный вес креозота при 15°C. не ниже 1,07; креозот с уд. весом между 1,07—1,08 содержит большое количество гваякола и креозола; креозот с уд. весом 1,03 содержит много фенолов, напр., ксиленола и флорола.

5) Капля креозота на синей лакнусовой бумажке не должна давать красного окрашивания, даже при смачивании ее водой.

6) 1 куб. с. креозота с 2,5 куб. с. раствора едкого натра дает прозрачный раствор, который не должен давать мути после прибавления 50 куб. с. воды. Образование мути обуславливается присутствием в креозоте углеводов, или веществ основного характера.

7) При смешивании 1 куб. с. креозота с 10 куб. с. спиртового раствора едкого калия (1:5) выделяется теплота и смесь по охлаждении застывает в твердую кристаллическую массу.

Образовавшиеся кристаллы состоят из калиевых соединений гваякола и креозола. В присутствии же фенолов масса при этой пробе не затвердевает.

8) При взбалтывании 3 куб. с. креозота в сухой стеклянной посуде с 3 куб. с. коллодиума должен получиться густой прозрачный раствор.

9) При смешении в градуированном цилиндре с 3 объемами смеси, состоящий из одной части воды и трех частей глицерина, креозот почти нерастворим. Карболовая же кислота растворяется.

10) Растворяют 1 куб. с. креозота в 2 куб. с. бензина и прибавляют туда же 2 куб. с. баритовой воды; при взбалтывании получается эмульсия, которая при стоянии разделяется быстро на два слоя. При хорошем креозоте нижний слой, содержащий креозот и баритовую воду бывает окрашен в оливковый цвет, бензиновый же слой бесцветен.

Если бензиновый слой принимает грязноватую окраску, то это указывает на содержание в креозоте высококипящих смолистых веществ. При окрашивании бензинового слоя в голубой, а баритовой воды в красный цвет дает указание на присутствие довольно ядовитого вещества церулигнона $C_{16}H_{16}O_6$.

Иногда бывает, что смесь разделяется на три слоя: слой баритовой воды, слой креозога и слой бензина, что зависит от различного содержания в креозоте гваякола и креозола.

11) Креозот должен закипать при $198^{\circ}C$, давая следы дистиллата до $200^{\circ}C$; большая часть должна пригоняться между $200-220^{\circ}C$, и остаток не более 3%, состоящих из веществ, кипящих выше $220^{\circ}C$.

Г в а я к о л.

Гваякол, представляющий однометильный эфир пирокатехина $C_6H_4ON.OSn_3$ (1,2), может быть получен синтетически при взаимодействии натрового производного пирокатехина и иодистого метила или же выделен из креозота при помощи различных реагентов, как напр., баритом, магниезией и пр.

По Гейдену для получения гваякола смешивают 40 килогр. креозота с раствором из 64 килогр. едкого бария с 150 литрами горячей воды. По охлаждении отцеживают кристаллический осадок, отжимают его, промывают один раз водой и разлагают соляной кислотой; из полученной кислой жидкости отгоняют водяным паром смесь гваякола и креозола; при взбалтывании с крепким раствором едкого калия такая смесь тотчас застывает. Гваякол и креозол возможно разделить перегонкой.

По Негер'у для получения гваякола фракцию буковой смолы, перегоняющуюся между $200-205^{\circ}C$, промывают концентрированным аммиаком; после чего прибавляют концентрированного спиртового раствора едкого калия для образования осадка гваякола—калия, последний промывают эфиром, кристаллизуют из спирта и разлагают слабой соляной кислотой.

Выделившийся свободный гваякол подвергают ректификации. Раньше гваякол был известен в виде жидкости, в настоящее время получен в кристаллическом состоянии, для последней цели чистый гваякол растворяют в нефтяном эфире и оставляют последний свободно испаряться.

Гваякол в чистом состоянии при обыкновенной температуре представляет бесцветные кристаллы, легко остается в переохлажденном состоянии в виде бесцветной, или слегка желтоватой жидкости. Плавится при $28-28,5^{\circ}C$, обладает своеобразным сильным запахом и едким вкусом. Кипит при $205^{\circ}C$ и в жидком состоянии при $15^{\circ}C$. имеет удельный вес 1,143, по другим данным 1,117—1,143 и температуру кипения $200-203^{\circ}C$.

Растворим в 60 ч. воды, или 7 ч. глицерина; в спирте, эфире, ледяной уксусной кислоте, хлороформе, сероуглероде растворяется легко; водный раствор гваякола с раствором хлорного железа дает неопределенную грязную окраску, алкогольный же раствор от того же реактива дает чисто-голубое окрашивание, при избытке хлорного железа смарагдово-зеленую и, наконец, бурую окраску.

Продажный гваякол весьма часто бывает с примесью креозола и креозота; некоторые сорта содержат не более 50% чистого гваякола.

Чистый гваякол, кроме указанных способов, получается из орто-анизидина $C_6H_4NH_2OSCH_3$ diaзотированием последнего и перегонкой в парах воды подкисленного раствора серной кислотой; после чего отгнанный гваякол подвергают ректификации.

Что касается креозола $C_6H_5CH_2OSCH_3.OH$, то он представляет гомолог гваякола, кипит при $221^\circ C$ и от хлорного железа окрашивается в зеленый цвет.

Испытание гваякола.

1) Взбалтывают 1 об'ем гваякола с 2 об'емами нефтяного бензина; получается прозрачная смесь, которая разделяется на два слоя. Если смесь остается долгое время мутной, то это указывает на нечистоту гваякола.

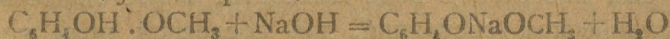
2) 1 об'ем гваякола при смешении с 2 об'емами едкого натрия, уд. веса 1,3 разогревается и дает прозрачный раствор, который при охлаждении застывает в белую солеобразную массу, растворяющуюся в 10 ч. воды; окрашивание застывшей массы указывает на нечистоту гваякола, точно так же, как и получение мути—на присутствии в нем углеводов.

3. Прибавляют 1 каплю гваякола к 10 каплям концентрированной серной кислоте, то при чистом гваяколе образуется чисто-желтая не красноватая окраска (креозот).

Первая после прибавления небольшого количества ацетона окрашивается в интенсивно-красный цвет.

Из производных гваякола, которые имеют громадное значение в медицине, необходимо упомянуть об углекислом гваяколе (Duotal), тиоколе и сиролине.

Углекислый гваякол. Приготовление углекислого гваякола основано на следующих реакциях



т.-е. гваякол обрабатывают раствором едкого натра для получения гваяколат натрия, при чем последний разлагают, пропуская через полученный раствор струю фосгена.

Существует несколько способов приготовления дуотала.

1. В раствор одной молекулы фосгена в бензоле при сильном помешивании всыпают высушенного в вакуум аппарате гваяколат натрия и туда же впускают аммиак до тех пор, пока масса будет сильно пахнуть аммиаком.

2. 1 молекулу гваякола и 1—2 молекулы фосгена с растворителем или без него нагревают в автоклаве до 120°C . Избыток фосгена отгоняют и остаток насыщают аммиаком, как в первом способе; кристаллы промывают водой и выкристаллизовывают из спирта. Получается продукт с температурой плавления 125°C .

Получение углекислого гваякола в химико-фармацевтической лаборатории Московского Химического Техникума мы производили следующим образом.

В конической колбе готовили раствор едкого натра 160 гр. в воде и в горячий раствор всыпали 400 гр. кристаллического гваякола. Образовавшийся раствора гваяколата натрия вливали в десятифунтовую банку и разбавляли в несколько раз водой.

Банку помещали в охлаждающую смесь (снег + соль) и при постоянном помешивании пропускали струю фосгена.

Температура во время реакции поддерживалась около 12°C , но лучше, если она будет еще ниже. Тотчас же образуется белый мелкий осадок, при чем выпуск фосгена нужно производить медленно. В данном случае фосген выпускали в продолжение 3 часов и израсходовано было около 120 куб. с. жидкого фосгена из стальной бомбы.

При пробе лакмусом реакция осталась щелочной.

Осадок отфильтровывали с отсасыванием и промывали холодной водой, испытывая полноту промывки раствором ляписа.

Получился слегка розоватый продукт в количестве 472 гр. (воздушно-сухой).

После чего растворяли в 500 куб. с. 95° спирта на водяной бане быстро при помешивании охлаждали; выделившиеся кристаллы отфильтровывали с отсасыванием и просушивали на воздухе. Полученным фильтратом пользовались для растворения последующих порций углекислого гваякола.

Получено было готового продукта в виде белоснежных кристаллов около 460 гр., что составляет выход 95% от теоретического.

Углекислый гваякол представляет белый кристаллический порошок, почти без вкуса и запаха, нейтральной реакции; нерастворим в воде, мало растворим в холодном спирте, легко растворим в горячем спирте, в эфире, хлороформе и бензоле.

В глицерине и жирных маслах растворим плохо. Температура плавления $78\text{—}84^{\circ}\text{C}$, по другим данным $86\text{—}90^{\circ}\text{C}$. Спиртовым раствором едкого калия тотчас разлагается на угольную кислоту и гваякол, который при подкислении раствора может быть отделен.

Спиртовой раствор с хлорным железом не дает характерной окраски. Содержит $91,5\%$ гваякола.

Гваякол $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH} \cdot \text{OCH}_2\text{SO}_2\text{K}$ (6) получается при смешении ортосульфогваякобариевой соли с серноокислым калием. При выпаривании до средней концентрации получают большие ромбические кристаллы, хорошо растворимые в воде (1:1), мало растворимы в слабом спирте и почти нерастворимы в 96% спирте.

Водный раствор с хлорным железом дает голубое окрашивание.

Сиропин представляет 6—7% раствора тиокола в сахарной воде, содержащей 40% сахара с примесью для запаха апельсиновой корки.

Скипидар и канифоль.

Скипидар составляет существенную часть многих растительных смол, вытекающих из трещин коры деревьев, или специально делаемых надрезов в ней т.-е. при так называемой *подсочке*.

В Америке подсочке подвергается длинно хвойная сосна (*Pinus palustris*), во Франции приморская сосна (*Pinus maritimus*) и в России обыкновенная сосна (*Pinus sylvestris*).

Подсочкой называется сдирание части коры с деревьев, дающих смолу, с подрубливанием древесины. На таком месте скопляется значительное количество смолы, которая или стекает по стволу в особую устроенную ямку около ствола дерева, или же в особые подвешенные глиняные глазурованные горшки.

Выделяющаяся смола хвойных деревьев, главным образом, сосны носит название *живицы*. В течение лета подсочку несколько раз подновляют, срезая полосу коры около $\frac{1}{2}$ " ширины.

1 рабочий может произвести подсочку до 1000 деревьев в день; при сборе же живицы 1 рабочий в день может собрать до 2—3 пуд. ее с 300—400 деревьев. С каждой десятины леса можно собирать ежегодно 8,5—10 пуд. живицы. По данным Вологодского Управления Государственными имуществами с 1 куб. саж. смолы—подсочки в 2 года собирают 2 пуда живицы, смолы же подсочки с каждой десятины получают около 6 куб. сажень. Получаемая живица по содержанию скипидара бывает различного качества, так живица, добываемая в Вологодской губ. бедна скипидаром по сравнению с живицей, добываемой в Америке, Франции и Австрии. Из Вологодской живицы можно получить 7—8% скипидара, а из американской и французской 13—19%.

Это происходит от способа сбора живицы, которую, напр., в Вологодской губ. оставляют долго лежать на деревьях, вследствие чего происходит улетучивание и осмоление заключающегося в живице скипидара.

Затвердевшая живица носит название в России—„серы“, во Франции—галлипота и барасса.

Получаемая живица поступает в продажу или непосредственно или же процеживается еще в жидком состоянии через солому, иногда же процеживается после предварительного плавления.

Живица употребляется, главным образом, для приготовления скипидара и канифоли, или гарпиуса.

Для последней цели живицу подвергают перегонке в кубах или на голом огне, прибавляя в куб воды, или же паром. Перед перегон-

кой живицу иногда очищают от механических примесей, процеживая ее в расплавленном состоянии через слой соломы; другие же заводы, не процеживая предварительно, фильтруют образовавшуюся канифоль после отгонки скипидара. При перегонке живицы в дистиллате получается скипидар, называемый у нас *серным*, или *эфирным*, а в кубе остается канифоль, или гарпиус.*

Кроме этого приема скипидар также можно получить при сухой перегонке смолья—подсочки (осмола), который дает смолу, из которой дестилляцией отгоняется скипидар. Из 1 куб. с. осмола, весом 220 п., получается 26,5—40 пуд. смолы, около 5—7,5 пуд. скипидара, который носит название *сырого*, или *красного скипидара*. Кроме того, дегтярной воды 80—100 пуд. и древесного угля 18—20 четвертей.

Возможно также скипидар выделить из осмола перегонкой его с водой, или паром; такой скипидар назыв. *чурочный*. Наконец, получают скипидар при перегонки хвой паром.

Отгонку скипидара из живицы в Вологодской губ. производят в чугунных кубах, емкостью на 60 пуд. живицы и 20 вед. воды. Отгонка в этом кубе идет 12 ч., охлаждение куба 4½ часа. Из 60 пуд. живицы получается 30 пуд. канифоли, 5 пуд. скипидара и около 18 п. стружки, пропитанной смолой.

В Америке отгонку скипидара производят в медных кубах, диаметром 4 арш. и высотой 5 арш.; в такой куб загружают 100 пуд. живицы и гонка, при температуре в кубе 150° Ц., продолжается 3—4 ч. При хорошей свежей живице из 100 пуд. ее можно получить 60—67 п. канифоли и 18—20 пуд. скипидара.

Такой куб вмазывается до верху в печь, на верху имеется медный шлем, а внизу широкая выпускная труба, запираемая крышкой на винт, для выпуска из куба канифоли. Такая труба делается со стороны печи, противоположной топочной дверце.

Шлем куба соединяется с последним на глине и присоединяется к медному змеевику из труб, диаметра 2 вершка. Змеевик находится в деревянном чану, в котором циркулирует холодная вода.

В перегонный куб вводится трубка опущенная до дна для необходимого притока в куб воды.

Снимая шлем, наполняют куб живицей, снова ставят на место шлем и замазывают глиной, после чего начинают осторожно нагревать куб, живица плавится и из нея выделяются пары воды, уксусная и муравьиная кислоты.

Когда отгонится водянистая часть, то в куб пускают небольшую струю воды и вместе с тем продолжают нагревать, при чем нагревание и струю воды регулируют так, чтобы из холодильника вытекало вместе со скипидаром столько воды, сколько притекает последней в куб.

Процесс перегонки оканчивается, когда проба дистиллата, взятая в стеклянный цилиндр, по разделении на слои даст примерно 1 об'ем скипидара на 10 об'ем. воды и скипидар станет окрашиваться в желтоватый цвет.

Если желают получить светлый сорт канифоли, то из живицы отгоняют меньше скипидара.

Когда желают прекратить гонку, то впуск воды в куб прекращают и продолжают нагревать пока не отгонится из канифоли вся вода, после чего выгребают из топки топливо и заливают водой, снимают с куба шлем, и рабочий, при помощи сетчатого ковши на длинной ручке, вылавливает в кубе из расплавленной канифоли крупный сор и прочищает выпускную трубку кочергой.

Открывают крышку на выпускной трубе и спускают расплавленную канифоль на сито, находящееся около печи.

Канифоль собирают в продолговатый ящик, врытый в землю; над ним находится два проволочные сита.

Нижнее имеет длину 12 ф. и ширину 4 ф. и состоит из частой медной сетки, на которую кладут тонкий слой ваты и сверху куски железа. Верхнее сито втрое меньше нижнего и состоит из более редкой сетки без ваты.

Процеживание через вату идет скорее, чем через холст, при этом отработавшую вату, пропитанную канифолью нельзя выбрасывать без смачивания водой, так как она способна к самовоспламенению.

Процеженную канифоль из ящика, прежде чем она затвердеет, при помощи ковшей на длинных рукоятках, переливают в сосновые бочки с деревянными обручами, емкостью на 240 английских фунтов канифоли. Канифоль, в зависимости от материала и способа получения, бывает от светлого желтого до красного цвета, уд. в. 1,01—1,08, при 50—80° размягчается, а при 105—135°C плавится.

Отстоявшийся скипидар от воды разливают в более плотные дубовые бочки с железными обручами.

При опоражнивании куба выпуск канифоли производят до тех пор, пока она станет выходить тонкой струей, не выпуская ее всю из куба и сейчас же вносят в куб новую порцию живицы. Это необходимо для охлаждения куба, во избежание возгорания содержимого внутри куба. Для получения более чистого скипидара и менее окрашенной канифоли применяют перегонку живицы из медных кубов, снабженных паровой рубашкой, внутренним паровым змеевиком и открытой паровой трубой, входящей во внутрь куба.

Такой куб вмещает около 4000 килогр. живицы, которую после загрузки в куб, расплавляют, пуская пар в 2—3 атм. давления в паровую рубашку и паровой змеевик. Когда живица расплавится и из холодильника покажутся первые капли скипидара, осторожно пускают в куб открытый пар, опасаясь разбрызгивания живицы, и продолжают гонку до конца в струе пара.

По окончании гонки расплавленную канифоль выпускают в закрытый железный цилиндр с паровой рубашкой и имеющий внутри сетчатое днище, покрытое сверху холстом.

Напуск канифоли производят через особую трубу в крышке цилиндра; после чего пускают пар в паровую рубашку и во внутрь ци-

цилиндра, при чем давлением пара прожимают расплавленную канифоль через холст. Через устроенный внизу кран производят выпуск профильтрованной канифоли. Иногда при переработке живицы последнюю плавят, нагревая до $85-90^{\circ}$ в течение нескольких часов; тогда вода и тяжелые примеси собираются внизу, а легкие всплывают; их удаляют черпаками, а расплавленную живицу с отстоявшейся водой спускают в ниже расположенный перегонный куб.

В кубе с водой и впуском пара нагревают живицу на голом огне не выше $155-160^{\circ}$ Ц. Отогнанному скипидару дают отстояться от воды в течении 4—5 дней. Выход скипидара из французской живицы бывает 15—18% от количества перерабатываемого материала.

В кубе, емкостью на 300 литров, возможно сделать 8—10 перегонок в день.

В дополнение о способах переработки живицы на скипидар и канифоль не лишнее будет, хотя бы вкратце, познакомиться с приемами переработки живицы заграницей, с целью получения скипидара и канифоли, а также переработки последней на ряд ценных продуктов.

Собранная живица поступает на фильтр, который вместе с тем служит и подогревателем. Этот аппарат представляет железный цилиндрический сосуд с коническим дном, окруженным паровой рубашкой. В этот цилиндр вкладывается проволочный фильтр, а в последний куски живицы. В этом аппарате живица при нагревании плавится, фильтруется через сетку и через нижнее отверстие по трубе самотеком поступает в перегонный куб. Последний представляет цилиндрический котел, сделанный из листового железа, емкостью примерно на 5000 клтр. живицы при наполнении его до $\frac{2}{3}$ объема.

Куб снабжен двойным дном (паровая рубашка) и также почти на $\frac{2}{3}$ по высоте окружен паровой рубашкой. Во внутрь куба входит почти до дна паровая труба с 4—8 отвинчивающимися отростками для открытого пара. От шлема куба направляется труба для отвода паров дистиллата в холодильник; в конце этой трубы между кубом и холодильником помещается водяной инжектор, который засасывает выделяющиеся пары из куба и охлаждает их протекающей в него холодной водой; жидкость поступает в особый по конструкции холодильник, а из последнего в особые отстойники на подобие флорентинских стклянок; здесь происходит разделение скипидара от водянистой части дистиллата.

Вследствие происходящего разрежения в кубе, температура кипения значительно понижается, а вследствие этого получают продукты в качественном отношении выше, чем при обычном способе отгонки скипидара.

При этом способе устраняется совершенно надобность в фильтрации готовой канифоли.

Что касается переработки получающейся канифоли на смоляную эссенцию (пинолин), на светлое смоляное масло (белое масло), на синее

смоляное масло и, наконец, на зеленое масло, то эту операцию производят перегонкой канифоли в особых кубах, нагреваемых на голом огне.

Лучшим кубом для этой цели является чугунный цилиндрический котел, емкостью примерно на 5000 килогр. канифоли при наполнении ее до $\frac{3}{4}$ объема куба, диаметром 1,85 м. при высоте до полушаровой крышки 2,35 метр. Такой котел имеет слегка выпуклое дно, высотой как и крышка 30—35 сант. В крышке имеется лаз и в нее входит труба, служащая как для опорожнения, так и в качестве предохранителя. Посредине крышки устанавливается отводная труба для дистиллата, сделанная из листовой меди, диаметром 35 сант. Эта труба, играющая роль плема, высотой 1—1½ метра, снабжена внутри винтовой плоскостью, по которой направляются пары дистиллата. На высоте 1—1½ метра труба делает поворот и, постепенно суживаясь, доходит до холодильника, имея диаметр при соединении с холодильником 60—70 сант.

Разрежение при дистилляции поддерживают 15—25 сант. и весьма редко 50—60 сант. ртутного стояба.

Процесс работы в таком аппарате ведут следующим образом. Бочки с канифолью поднимают при помощи крана над перегонным кубом (над лазом), разбивают бочку и лопатами загружают канифоль; освободившуюся клепку для освобождения от приставшей к ней канифоли опускают в закрытый чан и пропаривают паром. Огонь в топке куба разводят одновременно с наполнением куба и нагревание последнего ведут с большой осторожностью, пока масса окончательно расплавится и перестанет вспениваться от испаряющейся воды.

Подобное вспучивание расплавленной канифоли продолжается 3—5 часов; во избежание этого явления рекомендуют в котел прибавлять парафинового масла (на 5000 килогр. канифоли около 125—250 килогр. масла, соответственного уд. веса и температуры кипения). Этим прибавлением достигается быстрое исчезновение пены, что дает возможность закрыть куб и начать перегонку; кроме того получают лучшего качества дистиллаты, более светлые с меньшим содержанием смолы и повышается выход светлого масла (белое масло, blondöl) минимум на 5%.

Далее ход перегонки ведут обычным путем, при чем из 5000 клгр. канифоли, перегнанной до сухого остатка (без употребления парафинового масла) получается 300—400 килогр. (6—8%) смоляной эссенции (пинолина), включая сюда и кислую воду; 2500—2750 килогр. (50—55%) светлого смоляного масла (белого масла); 1000—750 (20—25%) синего смоляного масла для производства колесной мази и 300—350 килогр. (6—7%) зеленого масла для производства колесной мази и карболинеума.

Таким образом получается дистиллата 4100—4250 клгр. (82—85%) от взятой для перегонки канифоли, из остающейся части (18—15%) выделяется в виде газа (5—7%), который идет в качестве топлива и остальное представляет остаток в виде спекшейся массы в кубе.

Полученная смоляная эссенция, называемая пинолином, имеет уд. вес 0,900 и не выше 0,910 и перерабатывается на продукт, который с успехом может заменять скипидар в особенности, если при очистке пинолина при последней дистилляции ввести вместе с ним определенное количество скипидара ¹⁾.

Что касается светлого смоляного масла, а также синего и зеленого, то они, после соответствующей очистки, перегонки и ректификации могут иметь большое применение в производстве олифы, лаков, красок, главным образом типографских и черных, в производстве смазочных масел, для консервирования дерева, для изготовления карболинеума, в производстве материалов для жировки кож, искусственной ворвани и дегтя, при получении пивного пека, при производстве линолеума, смазочных масел и пр.

Для иллюстрации очистки скипидара приведем несколько приемов, применяемых нашими кустарями и некоторыми заводами.

В солидный сосновый чан наливают 16 ведер воды и 8 пуд. сырого красного скипидара. В плотно приделанную крышку такого чана входит паровая труба, опускающаяся в жидкость и вторая труба, выходящая из крышки чана, соединяется с холодильником. Пуская пар, отгоняют скипидар, которого из $6\frac{1}{2}$ пудов неочищенного красного получают перегнанного продукта около 5 пудов, при чем в чану остается около 1 пуда черного смолистого вещества.

Весьма часто деревянные куба заменяют медными; иногда медные куба нагревают голым огнем; в такие куба, емкостью на 50 ведер, вливают 25 ведер воды, 10 пудов скипидара и 10—15 фунтов извести.

Этими приемами получается хотя и очищенный скипидар, но не высокого качества.

На больших смоло-скипидарных заводах иногда работу производят следующим образом. Влажный осмол загружают в большие печи, емкостью на 2—2 $\frac{1}{2}$ куб. с. и отгоняют только скипидар и воду; дальнейшую же перегонку таким образом высушенного осмола ведут в вертикальных железных ретортах, емкостью на 5 куб. арш.

Этим приемом получается легко очищающийся скипидар и густая, хорошего качества смола.

Очистка такого скипидара обычно ведется перегонкой его через известковое молоко в приборе, состоящем из трех деревянных, или что лучше, медных кубов. В один из кубов загружается очищенный скипидар и нагревается открытым паром. Пары скипидара и воды по трубе направляются во второй и третий куба, наполненные известковым молоком; из последнего куба пары направляются в холодильник.

Полученный дистиллат отстаивается в течении нескольких дней, после чего скипидар отделяется от воды; такой скипидар получается в виде безцветного продукта с весьма ароматическим запахом.

¹⁾ Подробности по очистке см. Fr. Boleg. Neuerungen und Verbesserungen in der Aufarbeitung von Rohterpentin und Harz.

Из 1 куб. с. пневого осмола получают:

угля	40—50 пуд.
густой смолы	20 "
скипидара	10 "
подскипидарной воды	35 "

Очистка скипидара заграницей состоит из следующих операций:

1) обработка сырого скипидара едким натром, которого употребляют около 4%, 2) после отделения щелочного слоя скипидар промывают водой 3) после отстаивания от воды и отделения последней скипидар обрабатывается при энергичном перемешивании и подогревании купоросным маслом. Количество последнего определяется опытным путем.

4) После 12-ти часового отстаивания отделенный скипидар промывается 1 или 2 раза водой и для удаления остатка кислоты нейтрализуется едким натром.

5) Перегонка скипидара с прибавлением извести в колонных ректификационных аппаратах.

До производства химической очистки скипидара сырой скипидар рекомендуют отогнать из медного куба паром и пары скипидара пропустить через известковое молоко.

Что касается выходов очищенного таким образом скипидара, то последнего получается 58—60% от веса сырого материала.

Свежеперегонный скипидар из живицы представляет бесцветную жидкость с характерным ароматическим запахом и с нейтральной реакцией. Удельный вес американского скипидара 0,804—0,870, французского—0,858—0,864 и русского—0,862—0,870. При стоянии на воздухе скипидар желтеет и становится гуще, имеет кислую реакцию, вследствие присутствия уксусной и муравьиной кислот.

Французский скипидар вращает плоскость поляризации влево, американский—большую частью вправо; русский сосновый—вправо, вследствие содержания в них различных изомерных углеводородов. Средняя теплоемкость скипидара 0,4672 между 10—100° Ц. Температура кипения скипидаров колеблется между 150—172° Ц. французский кипит 155—163° Ц.; американский—при 155—163° Ц., при чем отгоняется 85%, остальные—до 180° Ц. и русский—до 168° Ц., при отгонке 95%. Теплота испарения 68,7 кал. Растворяет жир и смолы; почти нерастворим в воде, легко растворяется в абсолютном спирте; 85% спирт растворяет около 1/10 ч. своего веса скипидара.

Что касается скипидара, как продукта сухой перегонки осмола, то он представляет более низкий сорт, чем скипидар, отгоняемый из живицы. Он имеется в продаже в виде нескольких сортов—так, кустари Персидской губ. получают два вида скипидара: белый и красный.

При сухой перегонке дерева отгоняемый скипидар загрязняется смоляным маслом, представляющим продукт разложения канифоли, а также летучими продуктами разложения дерева. Эти примеси придают скипидару желтый или красный цвет, а также неприятный запах.

Для повышения качеств скипидара необходимо сухую перегонку вести медленно, без перегрева в начале гонки материала и отводить пары скипидара не по той трубе, по которой идет смола, а по другой, дабы стекающий скипидар не растворял бы остатков смолы от предыдущей гонки. Иногда полученный скипидар подвергают очищению при помощи ректификации с известковым молоком (1 ч. скипидара на 6 ч. известкового молока), при чем возможно получить почти бесцветный продукт, весьма похожий на скипидар из живицы. Существует три сорта скипидара, 1) белый, уд. в. 0,85—0,89 с температур. кипения 150—180°, 2) желтый, уд. веса 0,880—0,909 с температурой кипения 140—210° Ц. и выше и, наконец, 3) красный, уд. в. 0,95—1,0 легтярного запаха.

Такой скипидар имеет более высокую температуру кипения, чем скипидар из живицы, менее ароматный запах и характеризуется некоторыми реакциями.

Скипидар из живицы, после некоторого стояния, приобретает способность сжигать гваяковую настойку; взрывает с иодом; бумажка смоченная им и опущенная в склянку с хлором, реагируют энергично, почти со взрывом, выделяя массу сажи.

Наоборот, скипидар, получаемый при сухой перегонке дерева, или вовсе не дает этих реакций, или реагирует в слабой степени. Даже очищенный скипидар сухой перегонки с водной сернистой кислотой дает зелено-желтое, или буро-желтое окрашивание, скипидар же из живицы этой реакции не дает. Что касается состава скипидара, то он представляет, главным образом, смесь различных изомерных углеводородов, ряда терпенов $C_{10}H_{16}$, как, напр., пинен, лимонен, дипентен, силвестрен и др., главным образом, содержится в нем до 80% пинена, кипящего при 155—156° Ц.; в живице эти углеводороды находятся в смеси с целым рядом сложных органических кислот, которые, оставаясь в кубе, после отгонки скипидара образуют всем известную канифоль, или гарпиус.

Tschirch и Koritzschoner анализировали твердую часть живицы ели (Pinus palustris), из которой получается американо-канская канифоль и нашли:

палабиеновую кислоту $C_{12}H_{20}O_2$	5%
палабиетиновую кислоту $C_{20}H_{34}O_2$	6%
А и В палабиетиоловую кислоту $C_{16}H_{26}O_2$	56%
скипидара	20%
палорезена	10%
воды и примесей	3%

Смоляные кислоты, по всей вероятности, одноосновные; они легко окисляются на воздухе в оксикислоты.

Палорезен принадлежит к группе резенов, весьма распространенных в естественных смолах; резены содержат кислород, отличаются большим постоянством, не растворяются в щелочах и не кристаллизуются; по мнению Tschirch'a они представляют окситерпены.

В заключение не лишне здесь упомянуть, что в настоящее время существуют заводы, которые, с целью получения скипидара и канифоли, перерабатывают осмол следующим образом.

Хороший, богатый смолой осмол, дробят в особой дробилке на мелкую крупку, помещают ее в особые перегонные кубы и отгоняют паром скипидар. После чего в том же кубе производят просушку крупки и перемещают ее в экстракционные аппараты, в которых из нее выщелачивают канифоль при помощи различных растворителей, напр., скипидара, бензола, некоторых продуктов нефтяного производства (нефтяного бензина), отбросов спирта ректификационного производства (альдегидный погон) и пр.

Получаемый раствор канифоли выпаривают в вакуум аппарате для удаления растворителя и получения канифоли. Из 1 куб. с. пневого осмола с содержанием 25% смолы получается 8—10 пуд. скипидара и 30—35 п. канифоли.

Наконец, с целью получения скипидара и канифоли, при переработке осмола были произведены еще следующие опыты: отгонка из дробленого материала скипидара паром, обмыливание канифоли щелочами и разложение получаемого канифольного мыла угольным ангидридом, или какой либо кислотой для выделения свободной канифоли.

Этот прием получения фабричным путем канифоли в настоящее время считается неразработанным.

Выше мы видели, что скипидар получается либо из живицы, при нагревании ее паром, или из смолья-подсочки и осмола, при сухой перегонки их в печах, или ретортах. В первом случае, т.-е. при переработке живицы, получается весьма чистый ароматический скипидар, известный под именем французского, во втором—менее ценный продукт, загрязненный продуктами сухой перегонки дерева, а также продуктами разложения смолистых веществ, содержащихся в осмоле, или подсочке. Кроме того, при переработке осмола, или смолья процессом сухой перегонки пропадает довольно ценный продукт—канифоль, которая в настоящее время исключительно получается из живицы после отгонки из нее скипидара.

В виду того, что подсочное хозяйство в нашем климате, т.-е. в центральной и северной полосе России, не может дать хороших результатов, которые получаются при более мягком климате и более смолистых деревьев во Франции и Америке и что сбор живицы вследствие этого не представляется особенно экономически выгодным, следовало бы в России организовать производство скипидара и канифоли другими способами, краткое описание которых было приведено выше.

Заводы, работающие по новому методу получения скипидара и канифоли, можно разделить на две группы; экстракционные и выщелачивающие. При производстве этих работ, осмол, или подсочка дробится на особых машинах, загружается в особые кубы и отгоняется паром скипидар. После чего дробленный материал просушивается и

экстрагируется оставшаяся канифоль каким-либо растворителем; при применении же метода выщелачивания, после отгонки скипидара, остаток без высушивания его обрабатывается раствором щелочи, напр., едким натром и образовавшееся при этом канифольное мыло разлагается кислотами с выделением свободной канифоли.

Что касается применения канифоли, то кроме употребления ее для приготовления мыла, низшие сорта ее ранее подвергали процессу сухой перегонки в чугунных котлах и из 100 пуд. получали легкого масла 9—10 пуд; тяжелого масла—75—79 пуд. и вара, или пёка 7—8 п.

Легкое масло носит название, как было указано выше *пинолин*, уд. в. 0,89 и состоит из смеси предельных, непредельных углеводородов и небольшого количества органических кислот. Пинолин, после очистки его перегонкой, находит применение в лаковом производстве, как растворитель смол, заменяя скипидар. Тяжелое масло имеет уд. в. 0,93—0,97 и состоит из значительного количества перегнавшейся без разложения канифоли, углеводородов, фенола и кислот, образовавшиеся при разложении канифоли. Это масло ранее, до появления нефтяных смазочных масел, употреблялось для смазки осей в вагонах и пр. и частью перерабатывалось на колесную мазь.

Для приготовления последней к 100 ч. тяжелого масла прибавляли 15 ч. просеяной гашеной извести и нагревали в котле до тех пор, пока масса становилась прозрачной и по остывании давали густую мазообразную пасту. В настоящее время колесная мазь готовится растворением канифоли в нефтяных маслах с прибавлением затем извести.

Процесс, происходящий при приготовлении колесной мази состоит в том, что известь соединяется с смоляными кислотами, образуя мыло, которое способно удерживать углеводороды, давая с ними род эмульсии, или коллоидальный раствор.

В заключение приведены некоторые данные о смолокурении в России.

Промышленное смолокурение в Европейской России можно разделить на четыре района: северный, восточный, центральный и западный.*)

Северный район составляют губернии Архангельскую (Шенкурский уезд) и Вологодскую (Вельский и Сольвычегодский уезды). Главный промысел развит в бассейне реки Ваги, поэтому этот район носит название Важской области.

Из этого района большое количество смолы вывозится за границу через наш порт Архангельск; этот вывоз составляет около одного миллиона пудов смолы и пёка ежегодно, что составляет около 80% общего вывоза смолистых продуктов.

*) А. А. Дерсвигин. Очерк смолокурения и сухой перегонки в России до войны 1918 г.

В этом районе преимущественно перерабатывается смолы - под-сочки и только 20% идет для переработки пневого осмола; вследствие этого здесь же, хотя и в малом размере, производится выработка канифоли и скипидара.

Смолокурение в северном районе продолжается около 3 месяцев и заканчивается к весеннему разливу рек, по которым обычно сплав-ляются выработанные продукты; канифоль и скипидар поступает в про-дажу на внутренний рынок.

Восточный район составляют губернии Пермскую (Красноуфим-ский уезд) и Вятскую (Орловский и Малмыжский уезды); централь-ный район состоит из Казанской губ. (Царево-Кокшайский и Чебак-сарский уезды), из Костромской губ. (Макарьевский и Балахнинский уезды) и из Нижегородской губ.; в этом районе, кроме смолокурения, имеются кустарные заводы собственно по сухой перегонке дерева, т.-е. переработка лиственных пород и получением древесного спирта и уксусного порошка.

Продолжительность периода смолокурения в восточном и цент-ральном районе составляет около 6 месяцев; продукты поступают в Петроград, Москву и Царицын; через последний в год проходит около 150 тысяч скипидара, 500 тыс. смолы и 500 тыс. древесного угля.

Западный район состоит из губерний Минской, Могилевской, Во-лынской, Гродненской, Виленской и Царства Польского; в этом районе смолокурение состояло в выработке скипидара и смолы и производство было сосредоточено в руках мелких промышленников и длилось в те-чение всего года, прикрашаясь только в самое жаркое летнее время. Скипидар почти целиком шел в Германию.

Следующая таблица представляет сводку нашей внешней тор-говли по данным департамента таможенных сборов.

Г о д а.	Привоз в Россию.		В ы в о з и з Р о с с и и.			
	Терпентин и скипидар.		Смола и пек.		Терпентин и скипидар.	
	тыс. пудов	тыс. рублей.	тыс. пудов.	тыс. рублей.	тыс. пудов.	тыс. рублей.
1905	54	329	1351	1021	788	2135
1906	61	399	1441	858	850	2274
1907	65	445	1354	870	904	2463
1908	67	383	1084	579	698	1826
1909	60	331	690	542	722	1954
1910	71	407	1060	—	777	2411
1911	88	531	1304	875	817	2512
1912	87	518	1362	967	643	1924

В Россию ввозился скипидар высокого качества, вывозился же низко сортный, вследствие чего цена наших продуктов, сравнительно с шведскими и финляндскими, были на 30—40%, ниже; по сравнению

же с америнанским скипидаром русский продукт имеет цену еще более низкую.

Что касается смолы, то потребление ее за последнее время сильно упало, поэтому в настоящее время в России необходимо серьезное внимание обратить на получение главным образом скипидара и улучшить его качества.

Для смолокурения в северном районе получило распространение, так называемая Вологодская печь, представляющая кирпичную камеру, нагреваемую с боков двумя топками; под камерой находится выдолбленная колода, (деревянная), куда идут продукты перегонки; колода соединяется деревянной трубой с холодильником (медным), в котором конденсируется скипидар; емкость печей делается от $\frac{1}{4}$ до 1 куб. с. смолы или осмола. В такой печи все газо и парообразные продукты пропадают бесследно, т.-е. удаляются в наружную атмосферу.

В центральном районе применяются для смолокурения так называемые сушилки, в восточном—вятские котлы (казаны), а в западном—польские котлы.

Сушилки представляют шахтную печь, емкостью 2—4 куб. с., и служит для предварительного отгона скипидара, после чего потемневший осмол переносят в обычные смолокурные печи, в которых и заканчивают процесс смолокурения; что касается вятских котлов, то они имеют емкость на $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{6}$ куб. с. загружаемого материала.

В западном районе применяются польские котлы, по конструкции похожи на шведские реторты, емкостью 2—3 куб. с.; в этих аппаратах устроены более рациональные топки и имеются приспособления в виде холодильников для улавливания и конденсации побочных продуктов смолокурения. Качество получаемой смолы зависит, как от конструкции аппарата для смолокурения, так равно и материала для перегонки; ценность смолы зависит от ее консистенций и содержания в ней скипидара; жидкая и светлая смола с небольшим содержанием скипидара оценивается значительно выше; точно также присутствие в смоле летучих кислот, главным образом уксусной, понижает ее качество.

Лучшая смола получается из осмола в вологодских печах, из подсочки получается смола гуще; при смолокурении в вятских казанах смола получается худших качеств, вследствие перегрева ее; что же касается смолы, вырабатываемой в западном районе, т.-е. в шведских ретортах, то она по качеству занимает промежуточное место.

Качество скипидара, получаемого при обугливании дерева, бывает крайне разнообразно; лучшим из печных скипидаров считается вологодский, что зависит от материала—смоля-подсочки и самой работы. Живица смоля-надсочки находится главным образом по периферии ствола, вследствие чего выделение скипидара идет легче без разложения смолы и перегрева последней; кроме того, при самой работе, как только замечают выделение уже загрязненного скипидара продуктами разложения древесины и смолы, то сбор скипидара за-

канчивают и остальную часть выпускают прямо в воздух, поступаясь выходом за счет качества продукта.

Из осмола в тех же печах получается скипидар худшего качества, хотя по количеству его получается больше.

Из ветлужских сушилок можно получать скипидар по качеству одинаковым с вологодским, если собирать первый погон отдельно от последнего; из польских котлов скипидар, вследствие стремления получить наибольший выход его, и перегрева железных стенок, отгоняется невысоких качеств, а вятские казаны дают продукт самых худших качеств, при чем содержание смолы в нем иногда доходит до 60—70%. Полученный скипидар называется красным и очистка его представляет крайне хлопотливую операцию.

Следующая таблица¹⁾ дает ясное представление о средних выходах смолы и скипидара из 1 куб. с. подсочки и осмола, содержащего 25—30% смолистых веществ.

Тип печи.	Смолы сырой пуд.	Скипидара сырого пуд.	Скипидара очищенного пуд.	Потеря при очистке %
Вологодская (на подсочке).	33	4,5	4,2	6,5
То-же (на осмоле).	33	9,0	7,5	16,5
Вятский котел.	29,5	6,5	5,0	23,0
Сушилка.	33	12,0	10,5	12,0
Польский котел	30	12,0	10,0	16,5

Очистка скипидара производится после прибавления извести, или едкого натра сырому скипидару и перегонкой паром. После чего дистиллят отделяют от воды и пускают в продажу.

Очистка красного скипидара из вятских казанов несколько сложнее; первая операция состоит в отгонке так называемого лимонного скипидара ярко желтого цвета и резкого запаха. Остаток смолы в кубе примешивается к смоле. Полученный лимонный скипидар после прибавления извести, или едкого натра перегоняется паром вторично; на некоторых заводах в процесс очистки вводят также серную кислоту.

В заключение об очистке скипидара необходимо добавить, что способы, применяемые для этой цели у кустарей, несовершенны, а главное, что они выпускают на рынок товар не строго определенной марки с известными внутренними качествами, а руководствуются только внешними признаками.

Испытание скипидара и канифоли.

1) При оценке печных скипидаров обращается внимание на цвет, и в зависимости от последнего, что зависит от степени очистки, скипидар носит название—белый, желтый и красный.

¹⁾ А. А. Деревягин. Очерк смолокурения и сухой перегонки в России до войны. 1918 г.

2) Хорошо очищенный скипидар должен быть прозрачен, бесцветен и обладать приятным запахом. Капля скипидара, помещенная на белую бумагу, должна при комнатной температуре (около 20°C .) испариться нацело, не оставляя пятен.

3) При нагревании на водяной бане в открытой фарфоровой чашке отвешенного количества скипидара, он должен испаряться, оставляя не более 2% остатка.

4) Удельный вес хорошего скипидара должен находиться в пределах 0,862—0,872.

5) При перегонке должен закипать при температуре не ниже 153°C . и в пределах $153-168^{\circ}$ давать не менее 85% дистиллата.

6) Серный скипидар должен также удовлетворять всем указанным требованиям. При фракционной перегонке до 165°C . должно отгоняться дистиллата около 90%.

7) Скипидар фальсифицируется соответствующими нефтяными продуктами. Примесь последних легко может быть обнаружена по испаряемости скипидара, по данным дробной перегонки и уд. весу дистиллатов, а также химическим путем.

8) Температура вспышки скипидара должна быть не ниже 41°C . Это определение производится следующим образом: в открытый фарфоровый тигель наливают испытуемого скипидара столько, чтобы поверхность его не доходила до краев на 6,4 мм. Наполненный тигель помещают в железную чашку с водой и нагревают последнюю равномерно, чтобы температура с 15°C . поднималась в каждую минуту не более 2° . Как только температура поднимется до 33°C , что измеряют вставленным в тигель термометром, то подносят к краю тигля зажженную ватку, вставленную в стеклянную трубку; предварительно вату обмакивают в спирт. Наступит момент, когда выделяющиеся пары скипидара воспламятся, замечают показание термометра, что и будет температурой вспышки скипидара.

9) Испытание скипидара серной кислотой производят так: в стеклянный цилиндр, емкостью 30 куб. с., разделенный на десятые части куб. с. и закрывающийся стеклянной пробкой, вносят 6 куб. с. испытуемого скипидара и до верхней черты прибавляют концентрированной серной кислоты. Цилиндр охлаждают, закрывают пробкой и сильно взбалтывают, при чем все время охлаждают снаружи водой. После этого оставляют содержимое цилиндра по меньшей мере на $\frac{1}{2}$ часа в покое при комнатной температуре и отсчитывают количество нерастворившегося масла. Обычно остается не более, чем 6% продукта, нерастворяющегося в кислоте.

10) При оценке канифоли главное внимание обращают на уд. вес ее и кислотное число. Удельный вес канифоли определяют по плотности солевого раствора (1,07—1,085 при 15°C .), в который бросают кусочки канифоли, которые должны находиться в подвешенном состоянии (т.е. не тонуть и не всплывать). При этом необходимо

обращать внимание, чтобы на поверхности кусочков не было бы пузырьков воздуха. Уд. вес канифоли колеблется 1,074 до 1,083.

Кислотное число для канифоли 168,0—183,4.

Для определения кислотного числа отвешивают 1 гр. канифоли и смешивают с 25 куб. с. $\frac{N}{2}$ нормального спиртового раствора едкого калия. Оставляют закрытым до полного растворения и оттитровывают свободную щелочь $\frac{N}{2}$ раствором серной кислоты. Количество куб. с. связанного раствора едкого калия умножают на 28,—что и будет представлять кислотное число. Кроме того, определяют температуру плавления канифоли. Некоторые сорта плавятся при 90—100° Ц, другие при 120—130° Ц. При 80° Ц размягчается. Наконец, примеси определяют по растворимости канифоли в спирте.

Уксуснокислые соли.

Из уксуснокислых солей, имеющих большее или меньшее значение в технике, заслуживают внимание уксуснонатровая, уксуснокальциевая, уксусносвинцовая, уксусноалюминиевая, уксусножелезная, уксусномедная, уксуснобариевая и уксуснокальевая соли.

Уксуснонатровая соль. Кристаллизуется с тремя молекулами воды $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и получается при нейтрализации уксусной кислоты содой, как описано в главе получения уксусной кислоты.

Кристаллы этой соли образуют бесцветные большие моноклинические призмы, которые при 6° Ц. растворяются в 3,9 ч. воды; при 37° Ц.—в 2,4 ч. воды; при 48° Ц.—в 1,7 ч. воды.

По Грину, насыщенные растворы этой соли содержат на 100 ч. воды при 0° —36,3 гр. безводной соли, при 20° —46,5 гр. (или 0,9 ч. на 1 ч. трехводной соли), при 100° Ц. —170 гр. Точка кипения насыщенного раствора 123° Ц, при чем на 100 ч. воды приходится в таком растворе 193 ч. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$.

Насыщенный при 17,5° Ц. раствор уксуснокислого натрия в воде имеет уд. в. 1,1842.

Выделение кристаллизационной воды происходит при обыкновенной температуре в эксикаторе над серной кислотой, или же при высушивании до 100° Ц.

При нагревании водных кристаллов до 58—59° Ц., последние плавятся в кристаллизационной воде, по другим данным сухая соль плавится при 140° в своей кристаллизационной воде. При 319°, а по другим данным при 250° Ц. наступает, так называемое, огненное плавление, при чем расплавленная соль может выдерживать температуру, не разлагаясь, до 288° Ц; при температуре же 315° Ц. уже начинается обугливание соли.

Что касается растворимости уксуснонатриевой соли в спирте, то 100 ч. спирта, уд. в. 0,9904 растворяют 38 ч. кристаллической соли при 18°C., при уд. в. 0,832 растворимость только 2,1 ч.; в абсолютном же спирте уксуснокислый натр нерастворим.

Следующая таблица дает содержание безводной уксуснонатровой соли в водных растворах различной крепости.

% содержания безводной соли.	Удельный вес раствора.	% содержания безводной соли.	Удельный вес раствора.	% содержания безводной соли.	Удельный вес раствора.
1	1,0058	11	1,0591	21	1,1134
2	1,0116	12	1,0644	22	1,1194
3	1,0174	13	1,0697	23	1,1254
4	1,0232	14	1,0750	24	1,1314
5	1,0292	15	1,0802	25	1,1374
6	1,0341	16	1,0856	26	1,1440
7	1,0390	17	1,0910	27	1,1506
8	1,0439	18	1,0964	28	1,1572
9	1,0488	19	1,1018	29	1,1638
10	1,0538	20	1,1074	30	1,1706

Кроме средней уксуснонатровой соли, существуют соли, содержащие одну, или две молекулы уксусной кислоты, т.-е. имеющие формулы $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, или $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$, $2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Эти кислые соли получаются при кристаллизации из холодного раствора, полученного нагреванием 2 ч. безводной уксуснонатриевой соли с 2 ч. кристаллической уксусной кислоты и 2—3 ч. воды.

Что касается значения уксуснонатровой соли в технике, то она раньше на заводах сухой перегонки получалась в значительных количествах, так как служила главным материалом для выработки уксусной эссенции и ледяной уксусной кислоты. В настоящее же время выработка уксусной кислоты производится из порошка и таким образом уксуснонатровая соль вырабатывается исключительно в виде торгового продукта.

Для приготовления уксуснонатровой соли применяют подсмольную воду или непосредственно без перегонки, или подвергают последнюю для очистки от посторонних примесей дестилляции.

В объемистый деревянный чан, содержащий подсмольную воду, прибавляют мало-помалу, при постоянном перемешивании, кальцинированной соды; подобное прибавление ведут до тех пор, пока жидкость перестанет вспениваться и обнаружится ясно щелочная реакция.

Прибавленная сода должна быть в небольшом избытке, так как уксуснокислый натрий лучше кристаллизуется из слабо щелочной жидкости.

Нейтрализованную таким образом подсмольную воду оставляют на один день в покое для выделения на ее поверхности смолистых веществ.

Отстоявшуюся прозрачную жидкость сливают или в выпарительные чрены, или же, если употребляли неперегнанную воду, то в куб для отгонки древесного спирта.

Выпаривание раствора уксуснонатровой соли производят обыкновенно в таких же чренах, как и выпаривание уксуснокальциевой соли.

При процессе выпаривания на поверхности жидкости собирается черная пена, состоящая из выделившихся смолистых веществ. Эту пену по возможности счерпывают шумовками и выпаривание обыкновенно ведут до плотности около 20—22° Б. в горячем состоянии; после чего жидкость фильтруют через холщевые фильтры, или же пропускают на фильтр-пресс. По отделении нерастворимых частей, раствор снова выпаривают в тех же чренах до 27° Б. (в горячем состоянии) и перекачивают темно-красную жидкость в кристаллизаторы.

Выпарительный железный чрен, нагреваемый голым огнем с поверхностью нагрева в 19,5 кв. ф., при толщине дна около 6 мил., может сконцентрировать 50 ведер раствора уксуснонатровой соли в 10—12° Б. до 27° Б. в течение 12 часов (считая в этом времени два часа, употребляемых для перекачивания раствора, разогревания чрена и фильтрацию жидкости).

После подобного выпаривания до 27° Б. остается около 22 ведер раствора, который и сливают на кристаллизацию.

Для кристаллизации уксусонатриевой соли служат либо плоские деревянные чаны, либо железные, имеющие 2 метра длины, 1 метр ширины и 0,5 м. глубины.

Что касается емкости кристаллизаторов, то обычно она делается равной $\frac{1}{4}$ объема перегнанной подсмольной воды. Во избежание образования в кристаллизаторе больших кристаллов уксусонатриевой соли, задерживающих значительное количество маточного щелока и смолистых веществ, жидкость в кристаллизаторе подвергают искусственному охлаждению и перемешиванию в ручную, или же особыми мешалками до полного охлаждения раствора.

Вследствие перемешивания образуются мелкие кристаллы соли, которые, для отделения от маточного щелока, подвергаются фильтрованию через грубые холщевые мешки, или же, что лучше, пользуются для этой цели центрофугой.

Отжатая соль в центрофуге выходит несравненно чище и суше, чем при обыкновенной фильтрации.

Полученная уксусонатриевая соль, вследствие содержания довольно значительного количества смолистых веществ, бывает окрашена в красно-бурый цвет, вследствие чего иногда этот продукт называют красной солью.

Отделенный маточный щелок выпаривают снова и дают кристаллизаться: при второй кристаллизации выделяются кристаллы с большим содержанием смолистых веществ и получается снова маточный щелок, с которым проделывают то же самое до тех пор, пока из щелока способны будут выделяться кристаллы. Последний некристаллизующийся маточный щелок все-таки содержит еще довольно значительное количество уксуснонатриевой соли с большим количеством смолистых веществ; для выделения из такого щелока кристаллов, его выпаривают досуха в железном чрени и усиливают осторожно нагревание до плавления соли. Плавление необходимо производить с осторожностью, при постоянном перемешивании, во избежание перегревания соли, а, следовательно, и ее разложения.

При высокой температуре смолистые вещества частью улетучиваются, частью же обугливаются.

Для определения полноты разложения смолистых веществ, берут в стакан пробу, прибавляют воды и растворяют в ней. После фильтрации полученный фильтрат должен быть слегка окрашенный.

Из маточного щелока получается сильно окрашенная соль, поэтому ее снова растворяют в горячей воде и выкристаллизовывают. Эти операции повторяют до тех пор, пока получится соль, подобная по чистоте красной соли.

Для очистки красной соли ее растворяют в горячей воде до крепости 15° Б. и тотчас же пропускают через фильтры с костяным углем. Последние представляют железные цилиндры, высотой 3—4 м. с паровой рубашкой; таких фильтров устанавливается 4—6 штук, после пропуска через них жидкости получается бесцветный раствор, из которого при охлаждении, выделяются мелкие бесцветные кристаллы уксуснонатриевой соли.

Полученная соль все-таки содержит небольшое количество пропионовокислого и масляно-кислого натра.

Очищение от этих примесей основано на поджаривании соли при 250° Ц.; при этой температуре происходит плавление уксуснонатриевой соли и разложение указанных примесей.

Эту операцию производят или в открытых круглых сковородах, диаметра 1½ м. и высоты 20 сант. с особой приводной мешалкой рис. 60 или же пользуются закрытым сосудом с мешалкой, отводной трубой для выделяющихся паров и спускной для выпуска расплавленной соли, рис. 61.

Как сковорода, так и закрытый котел вмазывается в печь; при осторожном нагревании соль в начале плавится в своей кристаллизационной воде, при чем масса вспенивается с выделением паров воды и смолистых веществ. По прекращении выделения паров огонь усиливают до плавления безводной соли. Расплавленную соль или выпускают через трубу, или вычерпывают черпаками и выливают на железный лист, на котором она застывает в виде серой мелкопузырчатой корки.

При этой операции следует избегать перегрева, потому что уксуснокислый натрий может разложиться на ацетон и соду и соль в соприкосновении с воздухом может воспламениться.

Сплавленную соль растворяют в горячей воде до крепости 24° Б, раствор фильтруют через подогреваемый фильтр, во избежание кристаллизации в самом фильтре и помещают в кристаллизаторы. Полученный фильтрат быстро охлаждают для получения мелких кристаллов, которые отжимают на центрофуге и слегка промывают. Получаются совершенно бесцветные кристаллы.

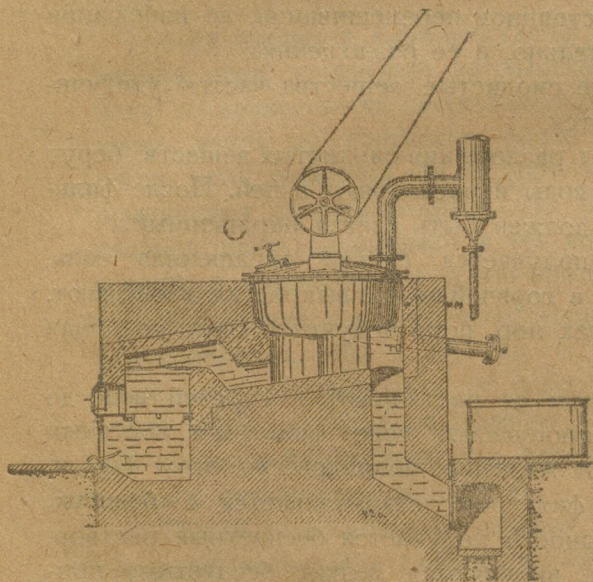


Рис. 61.

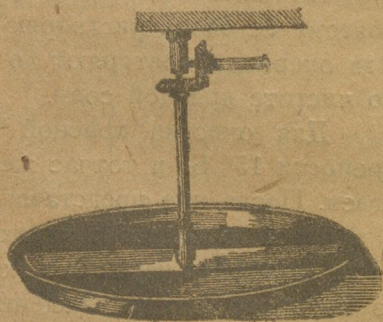


Рис. 60.

Высушивание кристаллов производят при температуре не выше 30° Ц, так как при высших температурах может происходить выветривание кристаллов с выделением кристаллизационной воды.

Кроме описанного способа, уксуснокислый натрий можно получать обменным разложением из древесного порошка, или при помощи сульфата натрия, или же соды. При чем, по мнению Клара, разложение содой удобнее, чем сернокислым натрием. В последнем случае образующийся гипс легко растворим в растворе уксуснонатриевой соли и может мешать кристаллизации последней.

Испытание уксуснонатриевой соли. Чистая соль в виде 5% водного раствора с сероводородной водой не должна изменяться. Образование белой мути указывает на присутствие соединений цинка, темное окрашивание — на примесь солей меди и свинца.

Присутствие углекислых и сернокислых соединений обнаруживается прибавлением раствора азотнокислого бария, от которого образуется белая муть.

Соединение кальция открывают прибавлением раствора щавелево-аммиачной соли, от которой получается белый осадок; наконец присутствие хлористого натра обнаруживается прибавлением к подкисленному раствору испытуемой соли азотной кислотой, раствора ляписа, от которого получается белый осадок, или муть.

При нагревании этой смеси, потемнение раствора указывает на восстановление ляписа до металлического серебра, вследствие присутствия в испытуемой соли, солей муравьиной кислоты.

При смешении 20 куб. с. 5% раствора уксуснонатриевой соли с 5 каплями соляной кислоты и раствором желтого синькали не должно получиться никакого окрашивания.

Появление краснобурого окрашивания указывает на присутствие соединений меди, а голубого—на примесь солей железа.

Определение уксусной кислоты. Отвешивают около 5 гр. испытуемой уксуснонатриевой соли и помещают в небольшую реторту с тубулусом вместе с 50 куб. с. фосфорной кислоты (не содержащей азотной кислоты) и 50 куб. с. воды. Реторту помещают на песчаную баню и соединяют ее с холодильником, конец которого вставляют в колбу с меткой в 500 куб. с.

В тубулус же реторты вставляют на пробке стеклянную трубку, по которой впускают пар. Таким образом, отгонку уксусной кислоты ведут в парах воды и продолжают до тех пор, пока перестанет выделяться дистиллат с кислой реакцией. По окончании гонки в колбу наливают воды до черты и уксусную кислоту определяют обычным титрованием $\frac{N}{10}$ нормальным раствором едкого натра. 1 куб. с. $\frac{N}{10}$ нормального раствора едкого натра соответствует 0,06 гр. уксусной кислоты.

Уксуснокальциевая соль представляет бесцветное вещество и кристаллизуется с одной молекулой воды, хотя можно получить кристаллы и с двумя молекулами воды. Последняя соль при 84° Ц теряет молекулу воды и переходит в одноводную соль.

Уксуснокальциевая соль плохо растворима в спирте, но хорошо в воде, при чем растворимость в воде понижается с повышением температуры, так в 100 ч. воды растворяется при 0° 37,4 ч. уксуснокальциевой соли, при 30° Ц—33,82 ч. соли и при 100° Ц—29,65 ч. соли.

Что касается растворимости кальциевых солей других жирных кислот, находящихся в подсмольной воде, которая служит для получения уксуснокальциевой соли, то известковая соль пропионовой кислоты имеет растворимость большую, чем соль уксусной кислоты; наоборот, кальциевые соли муравьиной и других жирных кислот растворяются в меньшей степени.

Водный раствор уксуснокальциевой соли растворяет серноокислый свинец, 4 ч. последнего растворима в 12,2 ч. уксуснокислого кальция

Следующая таблица дает содержание безводной уксуснокальциевой соли в растворах различной плотности.

% содержа- ние безвод- ной соли (CH ₃ CO ₂) ₂ Ca	Удельный вес раствора.	% содержа- ние безвод- ной соли (CH ₃ CO ₂) ₂ Ca	Удельный вес раствора.	% содержа- ние безвод- ной соли (CH ₃ CO ₂) ₂ Ca	Удельный вес раствора.
1	1,0066	11	1,0527	21	1,0925
2	1,0132	12	1,0562	22	1,0976
3	1,0198	13	1,0597	23	1,1027
4	1,0264	14	1,0632	24	1,1078
5	1,0330	15	1,0666	25	1,1130
6	1,0362	16	1,0708	26	1,1189
7	1,0394	17	1,0750	27	1,1248
8	1,0426	18	1,0792	28	1,1307
9	1,0458	19	1,0834	29	1,1366
10	1,0492	20	1,0874	30	1,1426

Уксуснокислый кальций, способы получения которого описаны ранее, представляет весьма ценный материал, служащий для добывания уксусной кислоты, ацетона, уксуснокислого натра и других солей, уксусного эфира, уксусного ангидрида и пр.

На заводах сухой перегонки вырабатывается в виде двух торговых продуктов—бурый, или *черный древесный порошок* (Braunkalk, Schwarzkalk, brown acetate of lime), получаемый насыщением неперегнанной подсмольной воды известью и серый, или *белый древесный порошок* (Graukalk, Weisskalk, gray acetate of lime), получаемый при нейтрализации известью перегнанной подсмольной воды.

Черный порошок русских кустарных заводов содержит 50—60% уксуснокальциевой соли, что соответствует 38—45,5% уксусной кислоты; белый порошок из лиственных пород (бука) содержит 82—84% уксуснокальциевой соли, т. е. 62,2—63,8% уксусной кислоты; из хвойных—75—78% уксуснокальциевой соли.

Белый и черный порошок представляют, таким образом, нечистую уксуснокальциевую соль; в них могут быть различные примеси, напр., уголь, смолистые вещества, мел, влага и пр.

Кроме средней уксуснокальциевой соли, известна соль, состава Ca(CH₃CO₂)₂ · CH₃CO₂H · H₂O, т. е. кислая соль, которая выделяется в блестящих кристаллах при стоянии смеси равных объемов безводной уксусной кислоты и насыщенного водного раствора средней уксуснокальциевой соли. На воздухе эти кристаллы быстро ветриваются.

Уксусносвинцовые соли получены в виде средней соли и нескольких основных.

Средний уксуснокислый свинец, или свинцовый сахар Pb(CH₃CO₂)₂ · 3H₂O представляет бесцветные кристаллы, сладковатого вкуса, уд в. 2,496. Растворим в 1½ ч. холодной воды и в ½ ч. воды при 100° Ц. и в 8 ч. крепкого спирта.

Удельный вес растворов свинцового сахара $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 20° Ц.

Граммов в 100 куб. с.	Удел. вес.	Граммов в 100 куб. с.	Удел. вес.	Граммов в 100 куб. с.	Удел. вес.
1	1,0062	18	1,1118	35	1,2142
2	1,0124	19	1,1180	36	1,2201
3	1,0186	20	1,1242	37	1,2261
4	1,0248	21	1,1302	38	1,2320
5	1,0311	22	1,1362	39	1,2380
6	1,0373	23	1,1422	40	1,2440
7	1,0435	24	1,1482	41	1,2499
8	1,0497	25	1,1543	42	1,2558
9	1,0559	26	1,1603	43	1,2617
10	1,0622	27	1,1663	44	1,2676
11	1,0684	28	1,1723	45	1,2735
12	1,0746	29	1,1783	46	1,2794
13	1,0808	30	1,1844	47	1,2853
14	1,0870	31	1,1903	48	1,2912
15	1,0932	32	1,1963	49	1,2971
16	1,0994	33	1,2022	50	1,3030
17	1,1056	34	1,2082		

Водный раствор уксуснокислого свинца окрашивает лакмус в красный цвет, при чем разлагается углекислотой воздуха с выделением углекислого свинца.

Кристаллы уксуснокислого свинца на воздухе выветриваются и вместе с тем поглощают углекислоту.

При 75° Ц. свинцовый сахар плавится в кристаллизационной воде, выше 100° Ц. теряет воду и дает безводную соль.

Около 280° Ц. происходит огненное плавление, при высшей температуре соль снова твердеет и разлагается с выделением части уксусной кислоты, небольшого количества ацетона и образованием основной уксусносвинцовой соли; при дальнейшем повышении температуры разлагается на углекислоту, ацетон, а в остатке получается мелко-раздробленный свинец с небольшим количеством угля.

На заводах свинцовый сахар готовится либо из металлического свинца, либо из окиси свинца, т. е. глета при действии в обоих случаях уксусной кислотой.

В продажу свинцовый сахар поступает или в виде белого, или же бурого продукта в зависимости от того, какой чистоты употребляли уксусную кислоту. Применяя для этой цели неперегнанную, или даже перегнанную подсмольную воду, всегда получается бурый свинцовый сахар.

Для получения белого свинцового сахара поступают следующим образом. В медную чашку с проложенным внутри медным паром

вым змеевиком, или в деревянный сосуд, выложенный свинцом и также с паровым змеевиком, помещают 84,5 ч. тонко измалыченного глета и 100 ч. очищенной 45—46% уксусной кислоты. Прибавление глета ведут постепенно до получения ясно щелочной реакции; после чего полученный раствор выпаривают до плотности 40°Б и прибавляют к нему столько уксусной кислоты, чтобы получить ясно кислую реакцию раствора. В горячем состоянии этот раствор должен иметь плотность 36°Б; дают ему отстояться и выливают его или в гончарные, или свинцовые кристаллизаторы. Кристаллизация обычно заканчивается в 1½—2 дня. Кристаллы отделяют от маточного щелока фильтрованием через холщевые фильтры, а отделенный маточный щелок снова употребляют в дело для выделения из него свинцового сахара.

Присутствие основной уксусносвинцовой соли сильно затрудняет кристаллизацию, поэтому при изготовлении раствора для кри-



Рис. 62.

сталлизации необходимо производить пробу, состоящую в том, что к небольшому количеству исследуемого раствора прибавляют такой же объем раствора сулемы (1 ч. сулемы в 100 ч. воды). Появление при этой реакции мути указывает на присутствие в растворе основной уксусносвинцовой соли, которую легко перевести в среднюю кипячением раствора с избытком уксусной кислоты.

Для получения сразу концентрированных растворов свинцового сахара предложено несколько способов. Так по Stein'у пары уксусной кислоты пропускают через глет, расположенный в особом аппарата не свинцовых полках с переточными трубками, рис. 62.

Весь аппарат состоит из толстого медного куба а, в который помещают слабую уксусную кислоту и нагревают ее голым огнем. Куб а соединяется медной трубой б с деревянным, выложенным внутри свинцом, цилиндром с. Внутри этого цилиндра устроены несколько полок со вставленными трубками д; высота цилиндра = 1,7 м., диаметр его 0,9 м.; полки внутри цилиндра устроены из толстого свинца, точно так же, как и соединительная трубка д. На каждую полку помещают холст, или фланель и уже на него глет, слоем 5—10 с/м, который предварительно смешивается с небольшими кусочками кварца во избежание слеживания и уплотнения массы.

Цилиндр имеет на верху крышку, из которой выходит труба, соединяющаяся с холодильником.

Пары уксусной кислоты проходят из котла а по трубе б и направляются в колонку, где происходит постепенно растворение глета с образованием на дне ее концентрированного раствора уксусно-свинцовой соли. По достижении крепости раствора в 36°Б, его выпускают через кран непосредственно в кристаллизаторы.

Вауэр, чтобы избежать выпаривания растворов, советует готовить свинцовый сахар растворением глета в крепкой уксусной кислоте (60%). Растворение глета производится в деревянном закрытом кубе, снабженном обратным медным холодильником; жидкость нагревается медным паровым змеевиком до 65°Ц. Получается раствор крепостью 70—72°Б в горячем состоянии; его разбавляют маточным щелоком от предыдущей кристаллизации (35°—37°Б) до крепости 50—52°Б. Оставляют стоять 6 часов при 60—63°Ц. с полосками свинца для осаждения меди, фильтруют и переливают в кристаллизаторы, где оставляют кристаллизоваться в течение 7—10 дней.

Для получения 100 кгг. свинцового сахара расходуется 60 кгг. глета и 55 кгг. уксусной 60% кислоты.

Чистый свинцовый сахар должен растворяться в воде без остатка; если при стоянии образуется небольшая муть, то она должна растворяться в нескольких каплях уксусной кислоты.

При действии на раствор уксусно-свинцовой соли сероводорода и отделения осадка, фильтрат не должен, при выпаривании досуха, давать остатка.

Белый свинцовый сахар обыкновенно содержит 98—99½% водной соли.

Бурый свинцовый сахар, как указано выше, получается при растворении глета в подсмольной воде, для чего лучше употреблять перегнанную воду, после отделения из нее спирта.

Подсмольную воду доводят до полного насыщения глетом и полученный раствор выпаривают до тех пор, пока взятая проба при охлаждении станет затвердевать.

Раствору дают охладиться и затвердевшую массу разбивают на куски, в виде которых и поступает бурый сахар в продажу.

Для получения свинцового сахара при помощи металлического свинца, уксусную кислоту пропускают через ряд сосудов, расположенных терасообразно с помещенными в них свинцовыми листами, или обрезками.

Иногда обработка свинца уксусной кислотой производится на особой качалке, т.е. попеременно в двух сообщающихся сосудах, расположенных на качающихся коромыслах.

Получение свинцового сахара из металлического свинца менее выгодно, чем получение из глета, так как происходит большая потеря, вследствие испарения, уксусной кислоты.

Испытание свинцового сахара. Исследование уксусносвинцовой соли производится на примесь углекислого свинца и уксусномедной соли.

Раствор испытуемой соли в 10 ч. дистиллированной прокипяченной воды должен быть слабо опалезирующим, т.е. почти прозрачным. Присутствие мути указывает на примесь углекислого свинца.

При смешении раствора уксусносвинцовой соли с раствором желтой соли получается чисто белый осадок; образование красновато-грязного осадка указывает на примесь солей меди.

Основной уксуснокислый свинец $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$ готовится следующим образом. В глубокую железную чашу, выложенную свинцом, емкостью 300 литров, вливают 76 кил. 30% уксусной кислоты, нагревают до 90° Ц. и, поддерживая температуру не ниже 70° Ц. вносят отвешенное количество мелко истертого глета в виде жидкого теста. Последнее необходимо вносить через сито № 120 и тщательно перемешивать во избежание образования комков, которые могут не растворяться. На сито, на котором помещается глет, льют горячую воду и протирают глет щетками, или жесткими кистями.

Жидкость через некоторое время начинает густеть, из красной делается белой, при чем если загустеет до того, что нельзя мешать, то его разбавляют горячей водой. Нужно избегать избытка последней, а также прибавления холодной воды, так как это может остановить реакцию и значительное количество глета остается без изменения.

По окончании реакции перемешивание приостанавливают, чашу закрывают деревянной крышкой и оставляют в покое на 12 часов. Получается белая творожистая масса, растворимая почти вполне в большом количестве воды.

Свинцовый уксус, который часто употребляют в лабораториях и медицине готовят, следующим образом.

Берут 3 ч. свинцового сахара и 1 ч. прокаленного и мелкоизмельченного глета и нагревают на водяной бане с 10 ч. воды до исчезновения красного цвета. Смесь переливают в закрывающийся сосуд, дают отстояться жидкости и сливают прозрачный свинцовый уксус, который обыкновенно имеет удельный вес 1,235—1,40.

Удельный вес свинцового уксуса при 20° Ц.

Грамм PbO 100 куб. с.	Увеличение удел. веса.	Грамм PbO 100 куб. с.	Увеличение удел. веса.	Грамм PbO 100 куб. с.	Увеличение удел. веса.
1	0,00885	8	0,07080	15	0,13275
2	0,01770	9	0,07965	16	0,14160
3	0,02655	10	0,08850	17	0,15045
4	0,03540	11	0,09735	18	0,15930
5	0,04425	12	0,10620	19	0,16815
6	0,05310	13	0,11505	20	0,17700
7	0,06195	14	0,12390		

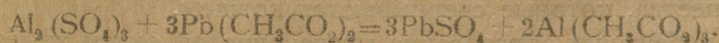
Эти числа показывают на сколько увеличится уд. вес раствора свинцового сахара (см. таблицу уд. в. раствора свинц. сахара), при растворении в нем X % окиси свинца.

Свинцовый уксус имеет щелочную реакцию, при стоянии на воздухе дает муть вследствие выделения углекислого свинца.

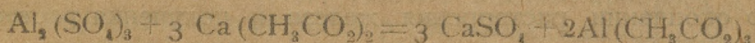
Кроме описанных основных уксуснокислых солей свинца возможно получить $Pb(OH)_2$, $2Pb(CH_3CO_2)_2$, $Pb(CH_3CO_2)_2$, $Pb(OH)_2 \cdot H_2O$, $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 2PbO$, H_2O и $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 5PbO \cdot H_2O$.

Уксусноалюминиевая соль. $Al(CH_3CO_2)_3$ готовится в виде раствора на красильных и других фабриках непосредственно перед употреблением и применяется в качестве протравы.

Средний уксуснокислый алюминий приготавливают или растворением гидрата алюминия в уксусной кислоте, или же реакцией обменного разложения концентрированных растворов сернокислого алюминия, или квасцов с раствором свинцового сахара.



Иногда для этой цели вместо свинцового сахара употребляют раствор уксуснокальциевой соли:



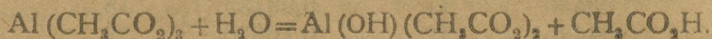
Если при изготовлении уксусноалюминиевой соли смешивать раствор сернокислого алюминия, уд. в. 1,051 с эквивалентным количеством раствора свинцового сахара, уд. в. 1,12, то по отделении осадка сернокислого свинца, получается жидкость, содержащая значительное количество в растворе свинцовой соли и серной кислоты. При ведении реакции в горячих растворах, количество растворимой свинцовой соли бывает больше, чем при реакции на холоду.

Поэтому для избежания растворимости свинцовой соли рекомендуют брать для реакции избыток сернокислого алюминия, при указанной концентрации растворов солей, примерно, на 7%.

Жидкость получается также свободной от свинца, когда в реакцию вводят 1 эквивалент сернокислого алюминия, 1 эквивалент соды и $2\frac{1}{3}$ эквивалента свинцового сахара.

Во избежание присутствия в жидкости свинца эту протраву готовят по второй реакции, употребляя уксуснокальциевую соль. Раствор уксусноалюминиевой соли известен под именем красной протравы и получается в виде жидкости, крепостью 11—13° Б. *).

При стоянии прозрачный раствор этой протравы выделяет осадок основной уксусноалюминиевой соли и свободную уксусную кислоту.



При нагревании же этого раствора до кипения происходит полное разложение средней соли с выделением осадка гидрата окиси алюминия и всей уксусной кислоты.

Уксусножелезная соль закиси железа $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ в нечистом состоянии, приготовленная из неочищенной уксусной кислоты, употребляется при крашении в качестве протравы и носят название черного настоя. Раствор этой соли получают, настаивая несколько недель железный лом и обрезки листового железа с древесным уксусом и весьма часто неочищенным, только после отделения смолы. Получается раствор уд. в. 1,12, содержащий соли закиси и окиси железа и различные примеси органических веществ.

Для ускорения реакции при изготовлении этой протравы поступают следующим образом. В чугунный котел, вмазанный в печь загружают различный лом и вливают уксусную кислоту и слегка подогревают, не доводя до кипения.

Нагревание продолжают при постоянном помешивании до образования раствора, плотностью 12—15° Б.

При растворении на поверхности жидкости выделяются смолистые вещества, которые счерпываются ковшом.

Во избежании образования уксуснокислой окиси железа необходимо заботиться, чтобы при растворении железа был бы избыток последнего.

По окончании растворения железа и получения раствора указанной крепости, жидкость процеживают через холщевые фильтры и разливают в хорошо закупоривающиеся бочки.

Для получения чистой соли растворяют железо в чистой уксусной кислоте, или же пользуются реакцией двойного обмена между раствором железного купороса и уксуснокальциевой солью.

*) *Нормальная протрава* 10° Б. Растворяют 6650 гр. сернокислого алюминия в 6 литр. воды и 9450 гр. свинцового сахара в 9 литр. воды. Растворяют при нагревании и смешивают.

Основная протрава 12° Б. 1336 гр. сернокислого алюминия в 2 лит. воды и 1590 гр. свинцового сахара в 1600 гр. воды. Растворяют при нагревании, смешивают и после охлаждения прибавляют 150 гр. кристаллич. соды. После 24 часов сливают прозрачный раствор.



Для последней цели в деревянном чану растворяют 11 пуд. железного купороса в 40 ведрах воды и приливают туда, при постоянном помешивании, 22 ведра раствора уксуснокислого кальция, крепостью в 11° Б.

Дают отстояться от осадка сернокислого кальция и раствор фильтруют.

На воздухе уксуснокислая соль закиси железа легко окисляется. Что касается уксуснокислой соли окиси железа, то она очень нестойка и склонна переходить в основные соли.

Уксусномедные соли.

а) **Средняя уксусномедная соль**, или средняя ярь-медянка представляет темные синезеленые кристаллы $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и получается или растворением в 10% уксусной кислоте основной ярь-медянки, или травлением медного лома слабой уксусной кислотой, крепостью 3—4° Б., или же взаимодействием медной окалины с нагретой уксусной кислотой. Обыкновенно медную окалину получают при накаливании меди в пламенных печах до красного каления в присутствии избытка воздуха.

Точно так же среднюю соль можно получить обменным разложением медного купороса и уксуснокальциевой, или свинцовой солей.

Для последней цели берут чистую уксусную кислоту, разбавляют водой до содержания уксусной кислоты в 10% и нейтрализуют известковым молоком до средней реакции.

После отстаивания, прозрачный раствор нагревают до кипения. В большой чан наливают кипящий раствор медного купороса и сюда же прибавляют приготовленный раствор уксуснокальциевой соли до тех пор, пока профильтрованная проба не будет давать осадка с раствором уксуснокислого кальция. Если уксуснокислая известь окажется в избытке, то прибавляют небольшое количество медного купороса.

Дают стоять в покое 1—2 часа, сливают прозрачный раствор с осадка гипса в медную чашу, прибавляют немного уксусной кислоты и кипятят в продолжение $\frac{1}{4}$ часа.

Оставляют жидкость в покое, сливают с осадка гипса и окиси железа и выпаривают или в медной чаше на голом огне, или при помощи парового змеевика.

Конец упаривания узнается пробой, которая состоит в том, что берут небольшое количество раствора и охлаждают его. При достаточной концентрации охлажденная проба должна дать мелкие кристаллы уксусномедной соли.

После чего прибавляют немного уксусной кислоты, оставляют в покое на $\frac{1}{2}$ часа и сливают прозрачный раствор в небольшие деревянные, выложенные медью, кристаллизаторы.

Для получения хорошо образованных кристаллов, кристаллизатор держат в теплом месте и стараются, чтобы раствор во все время кристаллизации имел бы кислую реакцию, во избежание образования основной уксусномедной соли.

Выделение медной соли в кристаллизаторе происходит в течение двух недель, после чего выделившиеся кристаллы отделяют от маточного раствора и последний употребляют снова в дело.

Полученная соль представляет темно-голубовато-зеленые кристаллы, которые на воздухе весьма легко выветриваются.

При высушивании над серной кислотой, или нагревании до 100°C . кристаллы теряют кристаллизационную воду, при чем зеленая окраска их переходит в белую.

Уксусномедная соль растворима в 13,4 ч. холодной воде и 6 ч. кипящей; растворима в 14 ч. спирта, но не растворяется в эфире.

Слабый водный раствор этой соли при выпаривании выделяет уксусную кислоту с образованием основной уксусномедной соли. Во избежание последнего, при фабрикации средней соли, работают с крепкой уксусной кислотой для получения сразу насыщенных растворов.

Испытание средней уксусномедной соли. 1) Раствор испытуемой соли (1:20) после прибавления большого избытка раствора углекислого аммиака не должен давать мути, образование которой указывает на присутствие примеси соединений железа, алюминия и кальция.

По отделении осадка последний исследуют.

2) К раствору уксусномедной соли (1:20) прибавляют большой избыток раствора едкого натра, кипятят и фильтруют. Фильтрат при пропускании через него сероводорода в отсутствии соединений цинка и свинца не должен изменяться.

3) Прокаливают сильно 1 гр. испытуемой соли, смоченный остаток исследуют при помощи красного лакмуса, который не должен синеть. В противном случае присутствуют щелочные и щелочно-земельные металлы.

б) **Основная уксусномедная соль**, известная в продаже по имени *ярь-медянки* и в зависимости от способов приготовления имеет различный состав. Ярь-медянка бывает двух видов зеленая и синяя; зеленая ярь-медянка, называемая также английской, или немецкой имеет состав $2 [\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ и содержит в своем составе небольшое количество примесей средней и трехосновной уксусномедной соли: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Синяя ярь-медянка имеет состав $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Все сорта ярь-медянки готовятся обыкновенно из металлической меди помощью травления последней уксусной кислотой.

Синяя ярь-медянка готовится во Франции при брожении виноградных выжимок на медных листах. Для последней цели, покрытые виноградными выжимками, медные листы накладывают друг на друга и оставляют при доступе воздуха в погребах при температуре около 8°C . несколько недель.

Вследствие образования при брожении уксусной кислоты и под влиянием воздуха медные листы покрываются синеваой корой ярь-медянки, которую потом соскабливают.

Из 1 пуда меди получается от $2\frac{1}{4}$ до $2\frac{3}{4}$ пудов ярь-медянки.

На русских заводах различный медный лом помещают в деревянные наклонные лотки и смачивают его через каждые двое суток слабою уксусной кислотой 3—4° Б. и прикрывают войлоком.

Под влиянием воздуха и уксусной кислоты на медной поверхности нарастает слой медянки, который через несколько недель отделяют от меди.

Отделение медянки производят кипячением травленой меди в медных котлах с водой. После чего отставшую медянку промывают водой, отделяют по возможности всю воду прессованием и сушат при температуре 25°—30° Ц.

Из пуда меди получается $2\frac{1}{4}$ — $2\frac{1}{2}$ пуда ярь-медянки.

Вместо медной лопи, для получения ярь-медянки, можно брать медные листы с проложенным между ними войлоком, смачиваемым уксусной кислотой.

По опытам, произведенным в небольшом виде в химической лаборатории оказалось, что 40 гр. медных стружек, смоченные уксусной кислотой и оставленные при доступе воздуха около месяца, дали при промывке, высушивании и отсеивании 19 гр. неизменной меди и 33 гр. зеленой ярь-медянки.

Филипп нашел три образца основной ярь-медянки, имеющий следующий состав:

1) **Французская** 29,3% уксусного ангидрида, 43,5% CuO , 25,2% H_2O и 2% посторонних примесей.

2) **Английская** кристаллическая 28,3% уксусного ангидрида, 43,25% CuO , 28,45% H_2O .

3) **Английская** прессованная 29,62% уксусного ангидрида, 44,25% CuO , 25,51% H_2O и 0,62% примесей.

Ярь-медянка применяется как краска с прибавлением свинцовых белил.

Испытание ярь-медянки. 1) Хороший продукт растворяется при легком нагревании в слабой серной кислоте, уд. в. 1,112; для этого берут на 1 ч. испытуемой соли 4 ч. кислоты; точно так же растворяется в 10 ч. аммиака, уд. в. 0,960.

Нерастворимая часть—примеси, состоящие из меди, глины, извести, волокон и пр.

2) Для обнаружения примесей мышьяковистой соли, испытуемую соль растворяют в соляной кислоте и прибавляют химически-чистого цинка. Выделяющийся водород пропускают в раствор ляписа (1:1).

Образование лимонно-желтых хлопьев указывает на присутствие мышьяковистых соединений.

Уксуснобариевая соль $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, применяется для получения уксусной кислоты в виду того, что уменьшается потеря уксусной кислоты при поджаривании этой соли, которая обладает большим постоянством, чем уксуснокальциевая соль.

Для получения этой соли в подсмольную воду вносят тонко измельченный витерит до тех пор, пока перестанет образовываться пена; при этом получается еще слабо кислая жидкость, нейтрализацию которой оканчивают прибавлением небольшого количества соды. После чего дают жидкости отстояться и вливают ее в выпарительные чрены, глубиною 10 сант., длиною и шириною по 1—1,25 м. Образовавшиеся кристаллы, слоем около 5 сант., тщательно перемешивают и ведут нагревание до разложения смолистых веществ.

Об окончании поджаривания судят по пробе на растворимость уксуснобариевой соли в воде, при этом отфильтрованный раствор должен быть безцветен.

После такого поджаривания полученную соль растворяют в воде, отделяют нерастворимую часть, а раствор подвергают выпариванию.

После выпаривания получается белая уксуснобариевая соль, из которой легко получить чистую уксусную кислоту разложением соли минеральной кислотой.

Уксуснобариевая соль представляет безцветные кристаллы, содержащие, в зависимости от температуры при кристаллизации, различное количество кристаллизационной воды; так, при обыкновенной температуре эта соль кристаллизуется с одной частицей воды, при 0° — с тремя частицами.

Уксуснобариевая соль растворяется в равном по весу количестве воды; в обыкновенном спирте растворяется с трудом, в абсолютном спирте нерастворима.

При нагревании уксуснобариевая соль разлагается на ацетон и углебариевую соль.

Кроме средней соли, известна кислая соль, состава $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, получающаяся из раствора, содержащего 1 ч. уксуснобариевой соли, 3 ч. кристаллической уксусной кислоты и 2 ч. воды.

Следующая таблица дает содержание безводной уксуснобариевой соли в водном растворе различной плотности.

Уксуснокальциевая соль получается, подобно уксуснонатриевой соли, при нейтрализации уксусной кислоты поташом. На воздухе эта соль расплывается; при 0° растворима в 0,5 ч. воды; при температуре кипения в 0,125 ч. воды. Насыщенный этой солью водный раствор кипит при 169°Ц . Уксуснокальциевая соль растворима в 3 ч. холодного и 2 ч. кипящего спирта. Сухая соль плавится без разложения и отвердевает при 292°Ц .

Средняя уксуснокальциевая соль из раствора в уксусной кислоте выделяется в виде призм, которые при 148°Ц . плавятся, а при 200° кипят с выделением безводной уксусной кислоты.

% содержание соли.	Удельный вес.	% содержание соли.	Удельный вес.	% содержание соли.	Удельный вес.	% содержание соли.	Удельный вес.
1	1,0087	11	1,0830	21	1,1608	31	1,2512
2	1,0174	12	1,0902	22	1,1694	32	1,2622
3	1,0261	13	1,0974	23	1,1780	33	1,2732
4	1,0348	14	1,1046	24	1,1866	34	1,2842
5	1,0436	15	1,1120	25	1,1952	35	1,2954
6	1,0500	16	1,1201	26	1,2042	36	1,3075
7	1,0564	17	1,1282	27	1,2132	37	1,3196
8	1,0628	18	1,1363	28	1,2222	38	1,3317
9	1,0692	19	1,1444	29	1,2312	39	1,3438
10	1,0758	20	1,1522	30	1,2402	40	1,3558

Полученные кристаллы имеют формулу $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K} \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ и разлагаются при нагревании с выделением уксусной кислоты.

Для производства уксусной кислоты по этому методу Dollfus предложил сплавленный уксуснокислый калий смешать с эквивалентным количеством уксусной кислоты (слабой) и поместить в медный куб с серебрянным, гончарным, или стеклянным холодильником; такой куб можно нагревать голым огнем.

В начале перегонки идет почти чистая вода, потом весьма слабая уксусная кислота и когда температура смеси достигнет 200°C ., то происходит разложение соли и в приемник выделяется безводная, уксусная кислота.

О чистоте выделяющейся уксусной кислоты судят по пробе на застывание последней; берут немного дестиллата в пробирку и охлаждают его водой; при безводной уксусной кислоте содержимое пробирки затвердевает в белую кристаллическую массу.

Как только проба дала удовлетворительные результаты, то приемник меняют и безводную кислоту собирают отдельно.

При конце гонки выход дестиллата замедляется и, во избежание поднятия температуры выше 300°C ., дестилляцию оканчивают.

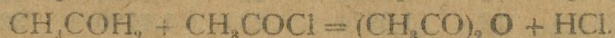
При правильной гонке оставшуюся в кубе уксуснокалиевую соль можно употреблять снова в дело, прилив к последней новое количество слабой уксусной кислоты и ведя перегонку по предыдущему; в этом случае рекомендуют употреблять слабые погоны предыдущей гонки

Уксусный ангидрид.

Уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ возможно получить различными способами, как напр., взаимодействием безводной уксусной кислоты и фосфорного ангидрида, или хлористого ацетила; солей уксусной кислоты и хлористого ацетила, или хлористого сульфурила или фосгена и пр.

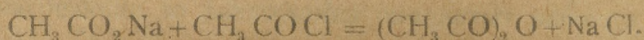
Для получения уксусного ангидрида, при взаимодействии крепкой уксусной кислоты и хлористого ацетила, поступают следующим образом.

Смешивают в молекулярном отношении уксусную кислоту и хлористый ацетил и нагревают в кубе с обратным холодильником до тех пор пока перестанет выделяться хлористый водород.



После чего продукт реакции смешивают с плавленым уксуснокислым натрием и смесь подвергают ректификации.

Вместо уксусной кислоты для получения уксусного ангидрида возможно применять безводную (плавленную) уксуснатриевую соль и хлористый ацетил, которые реагируют по следующему химическому уравнению.



По Gerhardt'у для получения уксусного ангидрида действуют на безводную уксуснокалиевую соль треххлористым фосфором. При этой реакции образуется хлористый ацетил, который вместе с избытком треххлористого фосфора отгоняется и собирается в приемнике.

При дальнейшем же нагревании образуется уксусный ангидрид, который для очищения после подвергается снова перегонке с уксуснокалиевой солью.

Можно также треххлористый фосфор заменить хлороокисью фосфора и происходящую реакцию изобразить двумя уравнениями.



Из этих реакций видно, что четыре молекулы уксуснокалиевой соли требуют для своего разложения одну молекулу хлорокиси фосфора, поэтому для реакции берут на 392,8 ч. уксуснокалиевой соли 153,5 ч. хлорокиси фосфора.

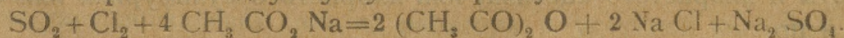
Смесь нагревают и первый погон, который большею частью состоит из хлористого ацетила, выливают обратно в куб. Последнее продолжают до тех пор, пока капля дистиллата, взболтанная с водой перестанет давать реакцию на хлор.

После чего отогнанный дистиллат переливают в другой куб и отгоняют погон кипящий до 138° Ц.

При техническом получении уксусного ангидрида на заводах пользуются или хлористым сульфурилом, или же фосгеном и уксуснонатриевой, или уксуснокальциевой солью, или же смесью последних.

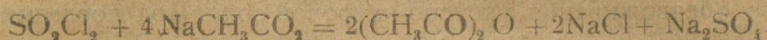
Перечисленные ранее способы отличаются дороговизной и не большими выходами уксусного ангидрида, доходящими только до 50% от теоретических выходов или несколько более.

Весьма часто на заводах уксусного ангидрида, вместо указанного хлористого сульфурила, применяют сернистый газ и хлор, пропуская эти газы через безводную уксусонатриевую соль.



Что касается фабричного получения уксусного ангидрида при помощи хлористого сульфурита $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$, то этот процесс ведут следующим образом.

В чугунный куб с мешалкой и двойными стенками, которые могут служить и для охлаждения во время реакции и вместе с тем паровой рубашкой для отгонки полученного уксусного ангидрида, помещают около 93 ч. плавленного технического уксуснокислого натра в виде тонкого порошка. При действии мешалки и при сильном охлаждении прибавляют через отверстие в крышке постепенно хлористого сульфурита, в количестве 39 ч. который с выделением большого количества теплоты вступает в реакцию с уксусонатриевой солью.



Эта реакция идет в двух фазах $2\text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{Na} + \text{SO}_2 \text{Cl}_2 = 2\text{CH}_3 \text{COCl} + \text{Na}_2 \text{SO}_4$ и $\text{CH}_3 \text{COCl} + \text{CH}_3 \text{CO}_2 \text{Na} = (\text{CH}_3 \text{CO})_2 \text{O} + \text{NaCl}$.

Образовавшейся при этой реакции уксусный ангидрид отгоняется, для чего в паровую рубашку, вместо воды, впускают пар и ведут отгонку при уменьшенном давлении (разрежение 600 м/м. столба).

При температуре пара 140°C . уксусный ангидрид отгоняется при 82°C . в количестве 44 ч., что будет соответствовать выходу в 80% от теоретического.

Получающийся продукт содержит около 90% уксусного ангидрида. Теоретически на 160,8 kg. уксусонатровой соли необходимо 66,2 kg. хлористого сульфурита. В практике обыкновенно берут избыток уксусонатровой соли. Выход уксусного ангидрида должен быть 100 kg.

Что касается приемника для уксусного ангидрида и холодильника, то лучшим материалом для их изготовления может служить алюминий, или же делают их керамиковыми.

Опыты получения уксусного ангидрида из смеси уксуснокислых солей натрия и кальция дали следующие результаты.

Было взято плавленного уксуснокислого натрия 82 ч. и высушенной при 120°C . уксуснокальциевой соли 79 ч., помещены в куб. и при охлаждении прибавлено 67,5 ч. хлористого сульфурита. После отгонки получено 78 ч. уксусного ангидрида 90%, что составляет выход около 76,6% от теоретического.

При работе с фосгеном COCl_2 в чугунный котел с мешалкой вносят 250 kg. обезвоженного уксуснокислого натра в виде тонкого порошка и, при пропускании сильной струи фосгена, нагревают содержимое котла до 140°C . Этим способом получают 150 kg. сырого уксусного ангидрида, а после фракционной перегонки около 100 kg. чистого продукта. Что касается качества уксусно-натровой соли, то последняя, при высушивании при 140°C ., не должна содержать более 0,1% влаги. Хлористый сульфурит должен иметь уд. в 1,675; при $68-69,5^\circ$ отгоняться около 92% по объему и 5% при $56-58^\circ \text{C}$.

При этом способе необходимо заботиться о правильном поддержании температуры 140°C ., так как в противном случае, при высшей температуре образуется довольно значительное количество в продукте перегонки, трудно отделяемого от уксусного ангидрида, ацетона.

Что касается оборудования завода для уксусного ангидрида, то при рациональном устройстве, он должен представлять здание, (лучше многоэтажное) с особой пристройкой, где должны быть сосредоточены некоторые машины, как напр. вакуум-насосы, воздушный конденсатор, воздушные резервуары и двигатель.

В верхнем этаже здания обычно помещается сушильный барабан для предварительного высушивания уксусно-натровой соли; под этим аппаратом помещают вакуум-аппарат с мешалкой для окончательного обезвоживания уксусно-натровой соли. Под последним аппаратом устанавливают кубы для взаимодействия обезвоженного уксуснокислого натра и хлористого сульфурита.

Они представляют чугунные, плоские куба с паровой рубашкой и охлаждением, снабженные сильной мешалкой. Эти куба соединяются с холодильниками, приемником и вакуум-насосом. Холодильники и приемники размещают значительно выше кубов. В этом же помещении устанавливают резервуар для хлористого сульфурита; от последнего идет труба в особые мерники, а уже из них поступает в куб на реакцию.

В первом же этаже помещены сборники для сырого уксусного ангидрида, который сливается из сборников, поставленных выше. Сырой уксусный ангидрид при помощи сжатого воздуха перекачивается в бак, находящийся в верхнем этаже; из последнего самотеком поступает в непрерывно действующий ректификационный, колонный аппарат, где при разрежении происходит ректификация уксусного ангидрида и получается очищенный продукт.

Уксусный ангидрид представляет безцветную, подвижную жидкость, с очень сильным уксусным запахом; пары его сильно действуют на глаза. Уд. вес при $20,5^{\circ}$ —1,073, при $13,6^{\circ}$ —уд. вес 1.0809 и при 0° —1,0969.

По Ортону уд. вес при 20°C .—1.082. Точка кипения при 750 м/м— $137,5^{\circ}\text{C}$., при 757 м/м— $137,8^{\circ}\text{C}$. и при 760 м/м— $139,5^{\circ}\text{C}$.

При 15°C . 100 гр. уксусного ангидрида растворяют около 2,7 гр. воды; в присутствии уксусной кислоты растворимость воды в уксусном ангидриде значительно возрастает.

На влажном воздухе уксусный ангидрид постепенно разлагается, образуя уксусную кислоту. В воде уксусный ангидрид падает каплями на дно и растворяется лишь при повторном взбалтывании, или нагревании, переходя в уксусную кислоту.

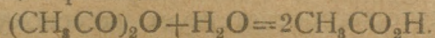
Сухой хлор при 100°C . разлагает уксусный ангидрид на хлористый ацетил и хлороуксусную кислоту. Сера при кипячении в уксусном ангидриде растворяется в большом количестве, почему, при способе получения уксусного ангидрида, при помощи хлора, про-

пускаемого в смесь серы и безводного уксуснокислого натра, прибавляют в начале для растворения серы, небольшое количество уксусного ангидрида.

Хлористоводородный газ при 100°C. разлагает уксусный ангидрид на хлористый ацетил и уксусную кислоту.

Испытание уксусного ангидрида. Продажный продукт всегда содержит большее, или меньшее количество уксусной кислоты, поэтому исследование уксусного ангидрида заключается в количественном определении последнего, так равно и имеющейся в нем уксусной кислоты.

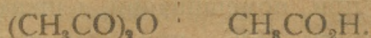
Для этой цели отвешивают в небольшой стеклянной трубке испытуемый уксусный ангидрид и вместе с трубкой опускают в колбу с отмеренным количеством титрованной баритовой воды. Колбу снабжают небольшим обратным холодильником, в который сверху вставляют трубку, наполненную натронной известью; колбу слегка нагревают до полного растворения уксусного ангидрида, при чем происходит следующая реакция:



и уксусная кислота, как свободная, так и образовавшаяся при разложении уксусного ангидрида нейтрализуется едким барием.

После этого избыток баритовой воды оттитровывают $\frac{\text{N}}{10}$ нормальным раствором соляной кислоты в присутствии нескольких капель фенолфталеина. Вычитя количество последнего из первоначально-употребленного едкого бария, определяют количество его на нейтрализацию уксусной кислоты в уксусном ангидриде и образовавшуюся из последнего.

Для расчета возможно составить два ур-ния



(1) $x + y = p$, где x —количество уксусного ангидрида, y —количество уксусной кислоты, а p —взятая навеска. Из каждой молекулы уксусного ангидрида образуются две молекулы уксусной кислоты, т. е. $m = \frac{2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}{(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}} = \frac{120,064}{102,078} = 1,17656$.

Таким образом, второе ур-ние можно представить:

(2) $m \cdot x + y = q$, где q —количество всей уксусной кислоты.

Решая 1 и 2 ур-ния, относительно x , получил $x = \frac{1}{m-1}(q-p)$ и подставив вместо $m=1,17656$, найдем $x = 5,6638(q-p)$. (3).

Пример. Навеска испытуемого уксусного ангидрида $0,9665 = p$. Взято для анализа 200 куб. с. $\frac{\text{N}}{10}$ баритовой воды, соответст. 187,79 куб.

$\frac{\text{N}}{10}$ HCl . После прибавления уксусного ангидрида осталось едкого

бария, на который израсходовано 6,03 куб. с. $\frac{N}{10}$ HCl. Таким образом, на нейтрализацию уксусной кислоты израсходовано 181,76 куб. с. $\frac{N}{10}$ раствора. Ba(OH)₂, что соответствует $181,76 \cdot 0,0060032 = 1,0911$ гр. уксусной кислоты = q. Подставляя в ур-нии 3 полученные числа, имеем:

$x = 5,6638 (1,0911 - 0,9665) = 0,7057$ гр. уксус. ангидрида
или в % $\frac{0,7057 \cdot 100}{0,9665} = 73,02\%$ уксусного ангидрида, а следовательно $100 - 73,02 = 26,98\%$ уксусной кислоты.

Для определения примесей поступают следующим образом. Сернистую кислоту определяют иодометрическим путем, серную кислоту при помощи хлористого бария, соляную кислоту $\frac{N}{10}$ норм. раствором ляписа, применяя как индикатор хромокалиевую соль.

Для определения общего количества уксусной кислоты, т. е. свободной и той, которая соответствует уксусному ангидриду, поступают следующим образом: отвешенное количество уксусного ангидрида кипятят с избытком нормального раствора едкого натра и титруют $\frac{N}{10}$ норм. раствором уксусной кислоты. Каждый % уксусной кислоты, получающейся выше 100%, соответствует 5,67% ангидрида.

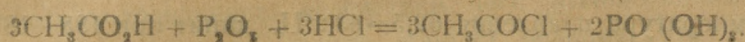
Что касается применения уксусного ангидрида, то последний имеет большее значение при изготовлении ацетилклетчатки, фармацевтических препаратов, в химических лабораториях и пр.

Для получения ацетилклетчатки берут 20 kg. хлопчатой бумаги и вносят ее в смесь из 70 kg. уксусного ангидрида и 70 kg. ледяной уксусной кислоты; туда же, при помешивании, вливают небольшими порциями 2 kg. серной кислоты 66°Б., при чем температура при реакции должна быть ниже 30°C. После короткого времени клетчатка начинает разбухать и размягчаться, а после 2—6 часов превращается в однородный сиропообразный раствор. Взятая проба с водой дает хлопьевидный осадок ацетилклетчатки, которая при нагревании с 70% спиртом растворяется; на холоду раствор застывает в прозрачный студень, который по составу представляет ацетилированный продукт и является промежуточным продуктом к настоящей триацетилклетчатке.

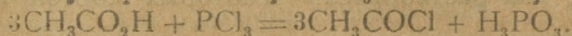
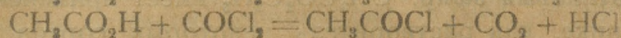
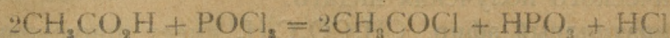
При стоянии реакционной массы около часа образуется уже триацетилклетчатка, которая, после высушивания, она растворяется хорошо в хлороформе.

Обычным растворителем для триацетилклетчатки является ацетилтетрахлорид C₂H₂Cl₄.

Хлористый ацетил., или хлорангидрид уксусной кислоты CH₃CO₂Cl образуется при пропускании сухого хлористого водорода через безводную уксусную кислоту в присутствии фосфорного ангидрида.



Кроме того, хлорангидрид уксусной кислоты получается при действии на уксусную кислоту хлорокси фосфора, фосгена, или же треххлористого фосфора, что видно из нижеследующих уравнений.



Последний способ получения хлористого ацетила отличается своей простотой и состоит в том, что в перегонный куб вносят треххлористый фосфор и уксусную кислоту. При нагревании до 100°C , т.-е., на водяной бане, отгоняют хлористый ацетил.

Для освобождения последнего от незначительного количества уксусной кислоты, его подвергают вторичной дистилляции*).

Хлористый ацетил представляет бесцветную, на свету слегка буреющую жидкость. На воздухе дымит и обладает удушливым запахом; кипит при $50,9^\circ\text{C}$ и имеет уд. в. 1,1051.

Водой разлагается на уксусную и соляную кислоты.

Со спиртами хлористый ацетил весьма легко образует сложные эфиры.

Хлороуксусные кислоты представляют производные уксусной кислоты, в которой один, два, или все водороды метильной группы замещаются хлором.

Наибольшее значение имеет моноклороуксусная кислота $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$, которая получается при взаимодействии безводной уксусной кислоты и хлора, при чем реакция идет быстрее в присутствии серы, или фосфора.

В куб, с обратнопоставленным холодильником помещают, 120 вес. ч. безводной уксусной кислоты, 32 вес. ч. серы в виде порошка и при кипячении пропускают хлор. При этой реакции получается исключительно моноклороуксусная кислота и небольшое количество хлористого ацетила.

Из 8 ч. уксусной кислоты при продолжительном кипячении, около 12 часов получается 10 вес. частей моноклороуксусной кислоты.

Вместо серы возможно на 100 вес. ч. безводной уксусной кислоты употреблять 6—8 вес. ч. красного фосфора и при нагревании на водяной бане, т.-е. при 100°C насыщать смесь хлором.

Из указанного количества уксусной кислоты получается 100 вес. ч. хлороуксусной кислоты, которую, с целью очищения, подвергают дистилляции.

Моноклороуксусная кислота представляет белые иглы, почти без запаха, но при нагревании выделяет едкие пары.

*) При заводском получении применяют реакцию $2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{SO}_2\text{Cl}_2 = 2\text{CH}_3\text{COCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ и на 128 кгр. обезвоженной уксунонатр. соли берут 100 кгр. хлористого сульфурла. Реакцию ведут в чугуном аппарате с мешалкой и охлаждением. После окончания реакции хлористой ацетил отгоняют.

Температура плавления $62,5-63,2^{\circ}\text{C}$., кипит при $185-187^{\circ}\text{C}$. при 755 м/м. давления; легко растворяется в воде с поглощением теплоты.

Хлороуксусная кислота применяется, как один из материалов для синтетического получения индиго.

Уксусноэтиловый эфир. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ имеет применение в медицине и в технике, как растворитель некоторых сортов бездымного пороха.

Для получения этого эфира в небольшом количестве возможно пользоваться стеклянной посудой, т.е. ретортами и обыкновенными холодильниками Либиха.

Материалом для получения уксусноэтилового эфира служит безводная уксусонатровая соль, крепкая серная кислота и винный спирт.

Для получения безводного, уксуснокислого натрия берут 6 клгр. кристаллической соли, помещают в чистый железный котелок и плавят на голом огне до получения жидкой массы, которая через некоторое время твердеет, а потом снова плавится (огненное плавление).

4 клгр. полученной обезвоженной соли в виде измельченного порошка всыпают в реторту, где находится смесь из 3 клгр. 95° винного спирта с 5 клгр. концентрированной серной кислотой.

Все содержание реторты оставляют стоять в продолжении 12 часов, соединив ее с хорошим холодильником, после чего реторту нагревают на водяной бане и отгоняют 4 клгр. дистиллата, который потом смешивают с 4 клгр. воды и таким количеством углекислого магния, чтобы реакция дистиллата была не кислой. Потом туда же прибавляют 1—2 клгр. поваренной соли, взбалтывают и дают отстояться эфирному слою. Эту операцию производят в разделительной воронке; всплывший эфирный слой отделяют в стеклянку, куда всыпают достаточное количество сплавленного хлористого кальция, взбалтывают и оставляют в закрытой стеклянке на день, после чего обезвоженный эфир сливают и производят ректификацию его на водяной бане.

При большом производстве уксусноэтилового эфира применяют медный котел, емкостью 600—700 литров, снабженный паровой рубашкой, сильной мешалкой и соединенный с медным холодильником. В такой куб через особый лаз всыпают 170 клгр. мелко измельченного уксуснокислого натра.

Последняя соль должна быть обезвожена, при чем некоторые указывают, что наиболее подходящей для этой цели является только обезвоженная, но не плавленная соль (огненное плавление), так как последняя труднее вступает в реакцию.

Приводят в действие мешалку и приливают частями мало-помалу охлажденную смесь 100 клгр. 90% винного спирта и 100 клгр. серной кислоты 66°B . Перемешивание ведут в продолжение 3-х часов, после чего пускают пар в паровую рубашку.

В начале отводная труба от крышки куба соединяется с нижним концом холодильника (змеевика), так что последний исполняет роль

обратного холодильника, вследствие чего отгоняющейся дистиллат стекает обратно в куб. Когда пройдет реакция, что обыкновенно происходит через 2—3 часа, отводную трубку куба соединяют с верхним концом холодильника и отгоняют уксусный эфир.

Под конец дистилляции в куб вводят открытый пар, которым отгоняют остатки спирта и эфира.

В котле остается серноокислый натрий, который удаляют или в сухом виде, или растворяют его в воде.

Полученный дистиллат уксусного эфира взбалтывают с небольшим количеством соленой воды для удаления спирта, после чего перегоняют его для удаления кислоты с содой.

Отбросы производства, как соленая вода, так равно и остаток после перегонки с содой, как содержащие спирт и эфир, подвергается перегонке для извлечения спирта и уксусного эфира, которые идут снова в дело.

При приготовлении смеси спирта и серной кислоты предпочитают вливать спирт в серную кислоту, а не наоборот и эту смесь оставляют в покое на 24 часа, после чего уже смешивают, как было описано выше, с уксуснокислым натром. При этих условиях получается эфир более чистый и менее содержащий спирт.

Кроме того, необходимо иметь в виду, чтобы серной кислоты по отношению к уксуснонатровой соли был избыток.

Для обезвоживания эфира, последний обрабатывают или хлористым кальцием или свежесплавленным поташом, а потом перегоняют.

Некоторые предпочитают второй прием, так как хлористый кальций при перегонке растворяется в эфире и вызывает при дистилляции толчки.

Уксусноэтиловый эфир представляет прозрачную, бесцветную, нейтральную, легко летучую жидкость с ароматическим запахом: легко воспламеняется и пары его с воздухом дают взрывчатую смесь. Обычно, эфир содержит около 2% спирта и незначительное количество воды.

	Австрия.	Англия.	Голландия.	Германия.	Швейцария.	Соед. Шт.
Удельн. вес при 15°	0,900	0,900—0,905	0,915	0,900—0,904	0,904	0,893—0,895
Температура кипения	74—76°	73,9—77,8°	72,8°	74—76°	76°	окол. 76°
1 ч. растворяется в ч. воды	—	10 ч.	12 ч.	—	15 ч.	8 ч.

Абсолютно чистый эфир имеет уд. в. 0,899 при 15°Ц., температуру кипения 72,8°Ц. и растворим в 18 ч. воды при 15°Ц.; с другой стороны 28 ч. уксусноэтилового эфира растворяют 1 ч. воды.

Испытание уксусноэтилового эфира.

1) Определяют уд. в., температуру кипения и запах. Для последней цели 10 куб. с. испытуемого эфира выливают на хорошую пропускную бумагу и дают испариться. В конце испарения не должно ощущаться запаха посторонних веществ.

2) В испытуемый эфир опускают полоску синей лакмусовой бумажки, которая не должна окрашиваться в красный цвет; в противном случае, указывает на присутствие свободной уксусной кислоты. При испарении эфира с полоски бумаги, последняя также не должна окрашиваться в красный цвет. Красная окраска с бумажки после 1—2 ч. лежания ее на воздухе исчезнет, если имеется примесь только уксусной кислоты и остается красной в случае присутствия примесей других кислот.

3) Взбалтывают в градуированном цилиндре (пробирке), разделенной на части куб. с., 10 куб. с. испытуемого эфира с 10 куб. с. воды и дают отстояться. Объем водянистого слоя не должен быть более 11 куб. с., в противном случае указывает на грубую фальсификацию спиртом, что иной раз производят для получения необходимого для эфира нормального удельного веса.

4) Взбалтывают 1 куб. с. испытуемого эфира с 1 куб. с. концентрированной серной кислоты и дают отстояться. На месте соприкосновения слоев не должно получаться окраски; в противном случае можно подозревать различные органические примеси, напр., производные амилового радикала.

Уксусноамиловый эфир. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$ применяется в качестве грушевой эссенции, в фотометрии и в технике в целлюлоидном производстве.

Для получения этого эфира смешивают 130 клгр. концентрированной серной кислоты с 105 клгр. технически чистого амилового алкоголя и оставляют стоять смесь в теплом месте в течении 2—3 дней.

После чего в медный куб, помещенный на песчаную баню, вносят 100 клгр. обезвоженной в виде кусочков уксусонатровой соли, вливают туда же приготовленной выше смеси, перемешивают и оставляют стоять в течении 12 часов.

Нагревают песчаную баню и отгоняют 130 клгр. дистиллата, последний смешивают с 50 клгр. воды и 10 клгр. двууглекислой соды и сильно взбалтывают. Дают отстояться и отделенный эфирный слой еще раз взбалтывают с 15 — 20 клгр. воды, отгоняют последнюю и к промытому эфиру прибавляют сплавленного хлористого кальция, после чего производят ректификации на песчаной бане.

Уксусноэтиловый эфир представляет бесцветную, легко подвижную, нейтральную, пахнущую грушей, жидкость; имеет уд. в. 0,875 при 15°C. и кипит при 138°C. Немного растворим в воде; во всех отношениях смешивается со спиртом, эфиром и уксусноэтиловым эфиром.

При долгом хранении обнаруживает кислую реакцию, удаление которой возможно произвести прибавлением к эфиру двууглекислой соды и последующей перегонкой.

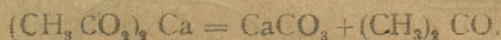
Ацетон.

Ацетон в настоящее время в значительном количестве вырабатывается из уксуснокальциевой соли и применяется как растворитель в целлюлоидном производстве, при изготовлении бездымного пороха, для получения иодоформа, хлороформа и пр.

Побочный же продукт ацетонного производства, так называемое ацетонное масло, с большим успехом идет для денатурирования винного спирта, применяемого для технических целей.

Получение сырого ацетона.

Процесс получения ацетона из уксуснокальциевой соли идет при сухой перегонке последней и совершается по нижеследующему уравнению.



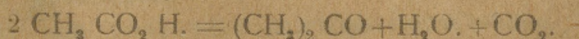
В виду того что употребляемый порошок для получения ацетона не представляет химически-чистого продукта и содержит всегда, кроме уксуснокальциевой соли, еще кальциевые соли высших гомологов уксусной кислоты, а также, в большинстве случаев, и избыток извести, то при нагревании порошка до 400° Ц. происходит обугливание различных органических примесей с образованием смолообразных продуктов, углеводов, а также высших гомологов ацетона. Кроме того, образовавшиеся при сухой перегонке порошка первичные продукты, под влиянием нагретых металлических стенок аппарата, в котором происходит получение ацетона, а также вследствие перегрева, могут разлагаться далее и давать целый ряд новых продуктов.

Поэтому выход ацетона на практике значительно ниже теоретического; так, по теории возможно из 100 klgr. 80—82% уксуснокальциевой соли получить около 30 klgr. ацетона; между тем, как практически даже при тщательной работе и применение перегретого пара возможно добиться выхода чистого ацетона только около 20,2 klgr. из 100 klgr. порошка, что составляет $\frac{2}{3}$ теоретического выхода.

Кроме того, получается около 5 klgr. ацетонового масла.

Несколько лет тому назад был предложен способ получения ацетона непосредственно из уксусной кислоты, пропуская пары последней через нагретые трубки, содержащие различного рода катализаторы, как напр. уксуснобариевую соль, пемзу и др.

Реакцию разложения паров уксусной кислоты можно выразить следующим химическим уравнением.



Это разложение идет не так гладко, как представлено вышеприведенной реакцией и обыкновенно в продуктах реакции являются, кроме указанных продуктов, газообразные вещества, напр. этан, также пары свободной уксусной кислоты и пр.

По опытам оказывается, что выход ацетона, получаемого непосредственно из уксусной кислоты составляет всего только около 58% теоретического, между тем как из уксуснокальциевой соли выход ацетона достигает до 70%.

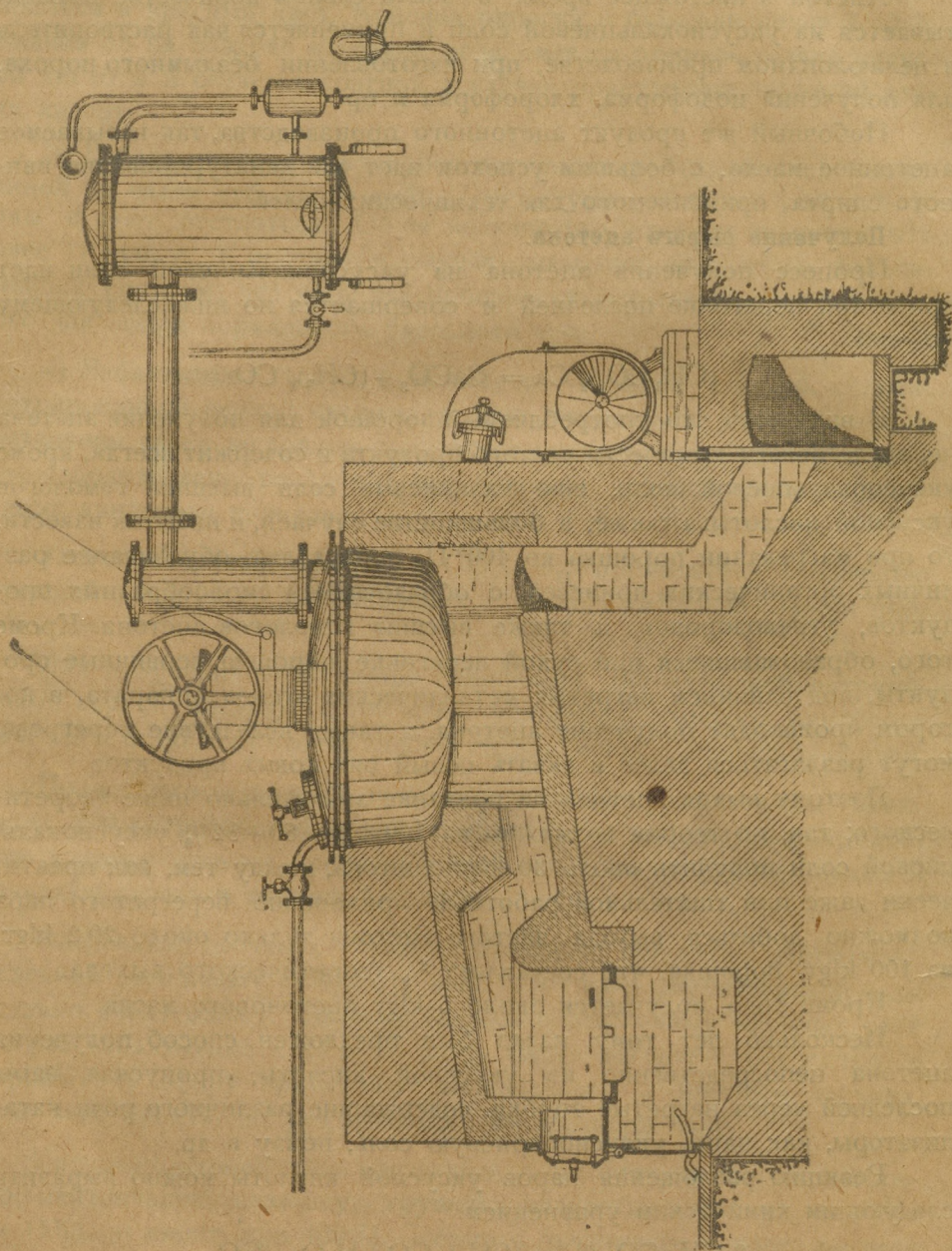


Рис. 63.

Таким образом, стоимость выработки ацетона из уксуснокальциевой соли обходится дешевле, а потому не мудрено, что этот способ исключительно и получил права гражданства.

Разложение уксуснокальциевой соли начинается отчасти при температуре $150-200^{\circ}\text{C}$. и полностью протекает при 400°C . Переработка сразу больших количеств порошка, вследствие плохой его теплопроводности, идет крайне неравномерно с большими потерями.

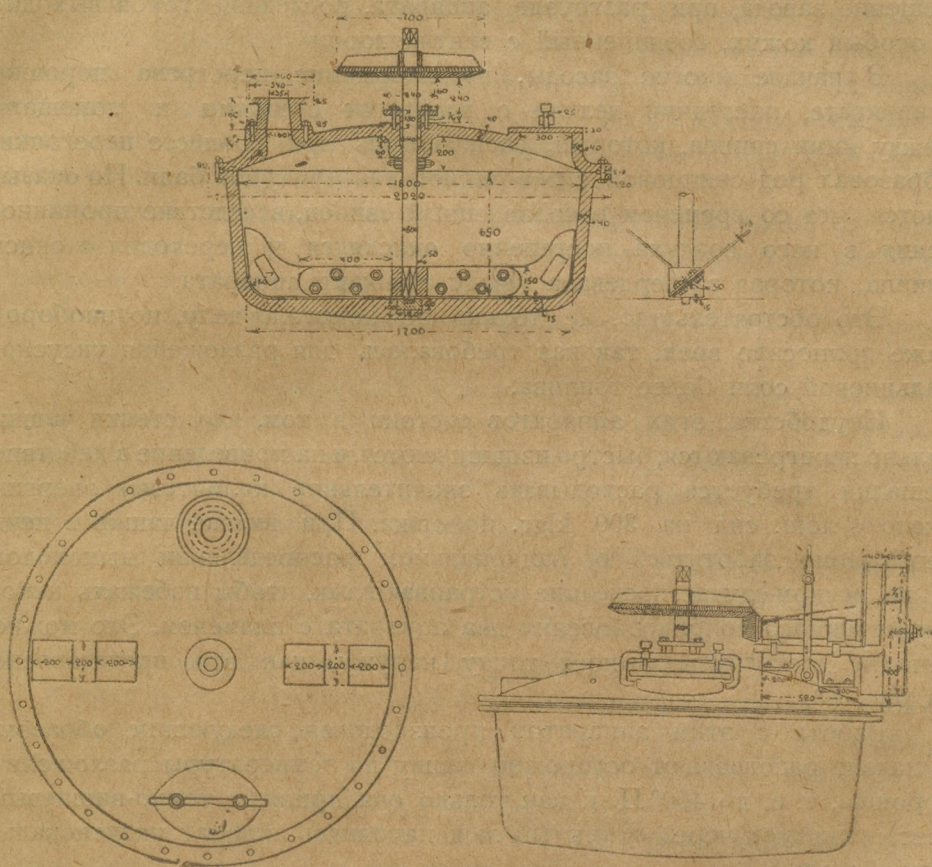


Рис. 64.

вследствие происходящего в нижних слоях перегрева; поэтому, необходимо заботиться, чтобы приборы, в которых происходит сухая перегонка уксуснокальциевой соли, были бы снабжены рационально устроенными мешалками.

Аппарат для получения ацетона представлен на прилагаемом рис. 63, 64.

Чугунная чашка, закрываемая герметически сверху такой же крышкой, вмазана в печь. Емкость такой чашки делается примерно на $120-300$ klgr. порошка; сверху, на крышке установлен шлем, соединенный с холодильником. На пути между чашкой (в шлеме

и трубе) необходимо устраивать пылеулавливатели, во избежание попадания пыли от порошка вследствие работы мешалки в дестиллат, а также закупоривания этой пылью труб.

Из нижней части чугунной чашки выходит наружу значительного диаметра труба, служащая для разгрузки аппарата, хотя конструируются аппараты, и без этой трубы, и разгрузку тогда производят через верхний люк. Во избежание попадания удушливых газов в помещение завода, при разгрузке аппарата, последняя труба выходит в особый кожух, соединенный с вентилятором.

В начале многие заводы, во избежание перегрева порошка в аппарате, последний делали с двойными стенками и помещали между ними свинец, который, расплавляясь при процессе перегонки, образовал род свинцовой, с постоянной температурой бани. Но оказывается, что со временем расплавленный свинец, вследствие проникновения в него воздуха, постепенно окислялся и переходил в окись свинца, которая затвердевала между стенками аппарата.

Это обстоятельство не только не помогало делу, но наоборот даже приносило вред, так как требовалось для разложения уксуснокальциевой соли более топлива.

Неудобство этих аппаратов состоит в том, что стенки чашки сильно перегреваются, быстро изнашиваются, и на приведение в действие мешалки требуется расходовать значительное количество энергии около 4 лощ. сил на 300 klgr. порошка. При вмазке чашки в печь необходимо заботиться о рациональном распределении дымоходов и, во всяком случае, последние устраивают так, чтобы избежать непосредственного соприкосновения дна аппарата с пламенем. Это можно отчасти достигнуть, вынося топку наружу, как это представлено на рис. 63.

Работа с этим аппаратом производится следующим образом. В начале разогревают осторожно чашку до температуры разложения порошка, т. е. до 400°C . и как только она приняла темно-вишневый цвет, начинают через открытый люк наполнять аппарат уксуснокальциевой солью.

При небольшом производстве подобное наполнение, во избежание распыливания, можно производить непосредственно из мешков. После наполнения порошком, люк закрывают крышкой на глине и сейчас же пускают в действие мешалку. Через некоторое время, довольно быстро, из воздушной трубки холодильника, которая соединяется или с дымовой трубой, или с топкой, начинает выделяться белый дымок, который указывает на начавшееся разложение соли.

Первые появившиеся порции дестиллата состоят главным образом из воды, содержание которой в порошке бывает обыкновенно около 10%. Получающаяся, так называемая, ацетонная вода имеет уд. в. 1,01—1,02 и содержит в среднем около 3% ацетона. После отгона ацетонной воды наступает некоторая пауза, продолжающаяся около 10—15 минут, после чего начинает перегоняться сырой ацетон.

Отгоняющаяся ацетонная вода вытекает из холодильника в виде слабо желтоватой жидкости, после чего сырой ацетон идет с более или менее темнокоричневой окраской и характерным сильным запахом ацетона.

По мере перегонки количество вытекающего дистиллата уменьшается и наконец наступает момент, когда дистиллат из холодильника выходит каплями, а трубы, по которым идут пары дистиллата, охлаждаются.

Этим операция разложения порошка заканчивается и можно приступить к разгрузке аппарата. В виду того, что внутри аппарата находятся легко воспламеняющиеся пары и газы, то последние, перед открытием люка, необходимо тщательно удалить. Удаление этих паров газов из аппарата производится при помощи впуска в последний струи пара по особой, входящей в аппарат, трубе.

При этой операции вместе с конденсирующей водой из холодильника идет также довольно значительное количество ацетона, оставшегося в аппарате при окончании гонки.

После этой операции возможно через люк приступить к разгрузке аппарата.

Что касается конструкции холодильника, применяемого для охлаждения паров ацетона в этом аппарате, то необходимо заботиться, чтобы возможно легче, во время даже хода перегонки, производить чистку стенок холодильника. Для этого, во всяком случае, нельзя применять холодильники в виде змеевика.

При этом способе из 100 кгг. 80—82% порошка получается около 18 кгг. после соответствующей очистки химически-чистого 99% ацетона. Полученный же сырой ацетон, имеющий уд. вес около 0,930, содержит около 50—60% чистого ацетона.

В виду ранее перечисленных неудобств при фабрикации ацетона в аппаратах, нагреваемых голым огнем и снабженных мешалкой, техника все время искала пути для избежания подобных дефектов и предложила несколько приемов разложения порошка.

Одним из таких способов является нагревание порошка перегретым паром, впускаемым во внутрь аппарата, где возможно по произволу регулировать температуру. Применяя для этой цели перегретый пар мы можем значительно уменьшить выделения при процессе пыли, закупоривания ею труб, холодильника, вести разложение при строго определенной температуре и т. д.; вследствие этого выход ацетона повышается, так из 100 клгр. 80—82% порошка можно получить от 20 до 20,5 клгр. химически-чистого ацетона. Но этот прием имеет громадный недостаток по отношению большего расхода перегретого пара для полного разложения уксуснокальциевой соли, а вследствие этого получение весьма разжиженных растворов ацетона; так, для получения 1 клгр. ацетона из 5 клгр. порошка требуется около 33 клгр. перегретого пара и полученный сырой ацетон содержит последнего всего только 3%.

Таким образом, расход на топливо, необходимое для разложения соли, а также на концентрацию получающихся разжиженных растворов ацетона, слишком значителен и применение этого способа не имеет за собой никакого практического значения.

Далее был предложен способ разложения порошка в виде тонкого слоя 2—4 сант. высоты без применения мешалки.

Разлагаемую соль помещают слоями 2—4 сант. высоты на особые протвину или сита, а последние вставляют в особо устроенный аппарат, нагреваемый голым огнем. Разложение порошка этим приемом, без употребления мешалки, происходит весьма совершенно без образования пыли и с небольшим расходом топлива.

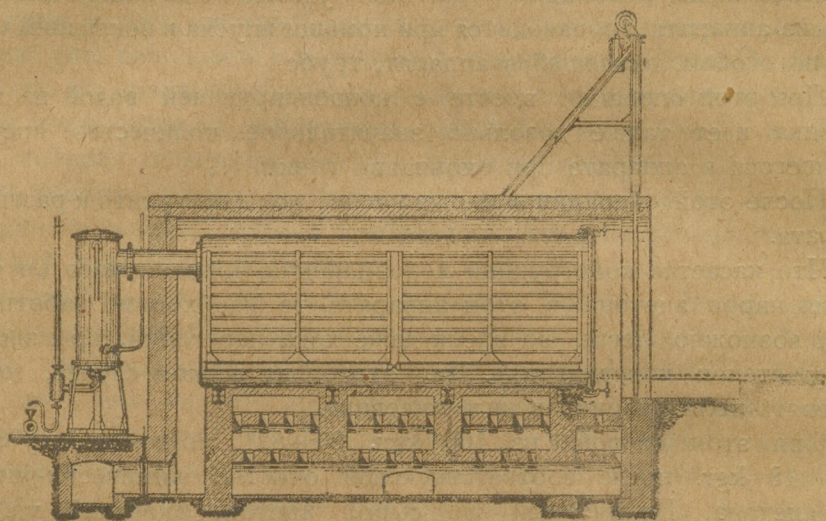


Рис. 65.

На прилагаемом рисунке 65 изображен подобный аппарат фирмы Г. Н. Меуер; он состоит из муфеля куда на особых тележках вкатывают друг над другом расположенные железные листы с насыпанным на них тонким слоем порошка.

Такая печь в 24 часа может переработать около 2000 клгр. уксуснокальциевой соли и из 100 клгр. последней (80—82%) можно получить 20,03 клгр. химически-чистого 99% ацетона, 2,5 клгр. белого ацетонного масла (метил-этилкетон) и около 3 клгр. желтого ацетонного масла.

Когда процесс дистилляции ацетона закончится, то муфель открывают и в него вместо отработанного порошка вкатывают новые тележки со свежим материалом, так что процесс получения ацетона в этих аппаратах можно считать почти непрерывным. В заключение о сыром ацетоне не лишнее здесь привести сравнительную таблицу, указывающую на выход дистиллата, содержащего ацетон, а также последнего в чистом состоянии, при различных способах обработки уксуснокальциевой соли и уксусной кислоты.

Способ обработки.	Количество сырого ацетона из 100 кгр. уксусной кислоты 100%.	Количество химически чистого ацетона из 100 кгр. уксусной кислоты 100%.
Непосредственно из уксусной кислоты . .	4400	26
Из порошка в аппаратах с мешалками и нагрев. голым огнем	80	29
Из порошка при помощи перегретого пара .	1250	33
Из порошка в аппаратах Meyer'a с нагреванием голым огнем	80	33

Очистка сырого ацетона.

Употребляемый для получения ацетона порошок, как уже было указано выше, не представляет химически чистого вещества, а содержит вместе с уксуснокальциевой солью, кальциевые соли муравьиной, пропионовой, масляной, капроновой и др. кислот, а потому и в продукте перегонки получается так же смешанные кетоны.

Благодаря восстановительному действию муравьинокальциевой соли вместе с кетонами получает целый ряд альдегидов, — формалин, ацетальдегид и др.

Кроме того, в ацетон попадают различные побочные продукты разложения посторонних веществ порошка в виде газообразных, маслянистых и др. продуктов.

Получающийся при этом сырой ацетон темно-бурого цвета и при стоянии делится обыкновенно на два слоя, — нижний, более светлый, содержащий большую часть ацетона и верхний, более темный, состоящий из трудно-растворимых в воде веществ, высших кетонов, углеводородов и пр., известный под именем ацетонного масла.

В большинстве случаев, вследствие присутствия кислот, сырой ацетон имеет кислую реакцию.

В таком сыром виде ацетон обыкновенно не применяется в технике, а требует соответствующей очистки.

Подобная очистка состоит в обработке сырого ацетона, в зависимости от способа получения последнего различными реагентами, как то водой, щелочами и последующей ректификацией.

Сырой ацетон, полученный непосредственно из уксусной кислоты, или же уксуснокальциевой соли при помощи перегретого пара, подвергается, после нейтрализации едкими щелочами и отделения всплывшего масла, непосредственно ректификации.

Ацетон же, полученный обычным путем, т.е. при разложении порошка нагреванием голым огнем в обыкновенных чашках или аппа-

рате Meyer'a, подвергается предварительно, обработке равной частью воды и прибавлением едкой извести для нейтрализации кислот, или последнюю можно прибавлять перед ретификацией. После смешения сырого ацетона с водой и отстаивания на поверхность жидкости всплывают нерастворимые в воде кетоны и другие веществв в виде маслянистого слоя.

Эту операцию разбавления водой лучше всего производить в особых закрытых резервуарах, снабженных легкими мешалками. После отстаивания над разбавленным ацетоном всплывает слой ацетонного, окрашенного в темный цвет, масла, которое содержит также большую часть смолообразных, также нерастворимых в воде веществ.

Отстоявшийся сырой ацетон перепускают в ректификационный аппарат, а масло в особый резервуар, где оно хранится до накопления в большом количестве, после чего оно подвергается также дистилляции.

Разбавленный сырой ацетон до ректификации, с целью удаления кислот и разрушения альдегидов, обрабатывается щелочью и уже потом подвергается дробной перегонке в обыкновенных колонных аппаратах, какие употребляют при ректификации древесного спирта.

В начале перегонки из холодильника идет дистиллат слегка окрашенный и содержащий масло, оставшееся в аппарате от прежней гонки. Этот первый погон, имеющий крепость около 96°Тг. содержит кроме того еще альдегиды, амины и другие вещества.

Второй погон, представляющий из себя фракцию, крепостью 99°Тг., уже обладает довольно чистым ацетонным запахом; но при смешении с водой все-таки дает муть.

Далее идет фракция, которая при смешении с водой во всех пропорциях, не дает мути, т.-е. остается бесцветной.

Из этого погона отбирают часть, которая вполне удовлетворяет пробе с марганцевокалиевой солью, т.-е. при смешении 100 куб. с. ацетона с 1 куб. с. $\frac{1}{10}\%$ раствора марганцевокалиевой соли остается окрашенным в течение 30 минут. Такая фракция, удовлетворяющая вышеуказанной пробе, уже будет представлять торговый продукт, которого получается при первой перегонке только небольшое количество.

После этого погона показание спиртомера медленно начинает падать с 99° до 98° и получающаяся фракция, при смешении с водой уже дает муть, хотя без выделения на поверхность маслянистого слоя; потом следует прозрачная фракция ацетона, при смешении которой с водой выделяется маслянистый слой и наконец идет погон, который самостоятельно при отстаивании делится на водянистый и маслянистый слои и уже при самом конце гонки из холодильника вытекает мутная водянистая жидкость.

Этим операцию гонки заканчивают и остаток из куба выпускают прочь.

Фракции, которые после прибавления воды дают выделения масла, поступают в тот же сосуд с мешалкой, где производили смешение сырого ацетона с водой и смешивают с последней.

По отделении масла эти погоны поступают снова в перегонный аппарат и подвергаются ректификации, как и все фракции, неудовлетворяющие пробе с марганцовокалиевой солью.

Получающийся при этих операциях, как побочный продукт, ацетонное масло можно разделить на две группы: белое ацетонное масло перегоняющееся между 75 и 130° Ц. и желтое ацетонное масло, имеющее температуру кипения между 130—250° Ц.

Первое масло получается при смешении первых фракций с водой, второе же идет при конце перегонки в колонных аппаратах, а также выделяется при разбавлении сырого ацетона водой.

Эти масла собирают отдельно и применяют—белое ацетонное масло для целлюлозного производства и для прибавления в древесный спирт, применяемый, как денатурирующее средство (напр. во Франции, Австрии и др.); желтое же—для целей денатурирования и как растворитель, напр. при очистке сырого антрацена.

В виду того, что ацетонные масла содержат еще значительное количество ацетона, их подвергают переработке, которая заключается в следующем.

Прежде всего масла обезвоживают (прибавлением к ним прокаленного хлористого кальция, или, что лучше, поташа.

Последний всыпается небольшими порциями до тех пор, пока не прекратится растворение его, при чем выделяющийся щелок, по мере накопления, спускается прочь.

Обезвоженное ацетонное масло поступает далее на ректификацию, при которой в начале отгоняется ацетон, затем метил-этилкетон и наконец, при давлении пара около 7 атмосфер, идут безводные дистиллаты, имеющие температуру кипения около 140° Ц.

Остаток в кубе отгоняется далее при помощи прямого пара и получающийся дистиллат отделяется, применяя для этой цели флорентинские сосуды.

Что касается состава ацетонного масла, то следующая таблица дает картину перегонки 600 гр. смеси ацетонного масла.

При темп. от 72° до 80° Ц. отгон.	91,5	гр. масла светл. желт. цв.
85—95	97,5	" " " "
95—115	116,5	" " " "
115—130	81,0	" " " "
130—145	66,5	" " желтого цвета.
145—160	34,0	" " " "
160—175	23,0	" " темн.-желт. цв.
175—190	22,0	" " буроватого "
190—205	24,0	" " " "
205—220	24,5	" " бурого цвета.
свыше 200°	19,0	" " черного "

599,5 гр.

В заключение об ацетоне не лишне привести таблицу Bergstrom'a, дающую состав паров при кипячении водного раствора ацетона и некоторые свойства последнего. Температура кипения чистого ацетона при 760 м/м. давления 56,5° Ц.; температура плавления— 94,9° Ц.; уд. веса при 4°—0,81378, при 15°—0,79705 и при 30°—0,77986; критическая температура + 234,4°; Скрытая теплота испарения при 56,3° около 125 28 калор., а при 0°—140,5 калор; вес паров ацетона (воздух = 1)—2,0025 и вес 1 литра паров ацетона при 0° и 760 м/м.— 2,5896 грам.

Содержание ацетона в вес. % в водном растворе.	Содержание ацетона в вес. % в парах.	Содержание ацетона в вес. % в водном растворе.	Содержание ацетона в вес. % в парах.
0,1	2,2	30,0	91,0
0,5	11,0	35,0	91,8
1,0	20,4	40,0	92,5
2,0	36,0	45,0	93,0
3,0	47,0	50,0	93,3
4,0	56,0	55,0	93,6
5,0	62,6	60,0	94,0
6,0	67,4	65,0	94,3
7,0	72,2	70,0	94,6
8,0	74,4	75,0	94,9
9,0	76,8	80,0	95,3
10,0	78,4	85,0	95,7
12,0	81,5	90,0	96,3
15,0	84,2	95,0	97,5
20,0	87,6	100,0	100,0
25,0	89,3		

Давление паров ацетона в м/м ртутного столба при различных температурах.

Температура °.	Давление м/м.	Температура °.	Давление м/м.
20	179,63	90	2141,66
30	281,00	100	2797,27
40	420,15	110	3593,96
50	620,86	120	4546,86
60	860,48	130	5669,72
70	1189,38	140	6974,43
80	1611,05		

Испытание ацетона.

- 1) Ацетон должен представлять прозрачную безцветную жидкость.
- 2) Смешивается во всех пропорциях с водой и после стояния не должен давать никакой мути и осадка.
- 3) Должен быть вполне нейтральным. 10 куб. с. испытуемого ацетона смешивается с несколькими каплями раствора фенолфтале-

ина, от которого не должно получаться красного окрашивания. По прибавлении 1 куб. с. $\frac{1}{10}$ нормального раствора едкого натра должна появиться заметная розовая окраска.

Кроме того, раствор сулемы не должен давать мути.

4) Показание спиртометра при 15° Ц. должно быть не менее 98,5°.

5) Не должен содержать более 0,1% альдегида. Испытание с этой целью производится при помощи восстановления серебряного раствора, состоящего из 3 гр. азотнокислого серебра, 3 гр. едкого натра и 20 гр. аммиака, уд. в. 0,9, разбавленного до 100 куб. с. водой.

10 куб. с. испытуемого ацетона разбавляют 10 куб. с. дистиллированной воды и прибавляют 2 куб. с. вышеописанного раствора серебра; оставляют смесь стоять в темноте в продолжении $\frac{1}{4}$ часа. К отделенной жидкости от выделившегося серебра прибавляют сернистого аммония.

При содержании в ацетоне менее, чем 0,1% альдегида, в растворе остается серебро, которое с сернистым аммонием дает или коричневочерный осадок, или муть.

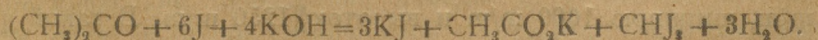
6) При дистилляции испытуемого ацетона до 58° должно отгоняться по крайней мере 95% дистиллата.

7) При иодометрическом испытании содержание ацетона должно быть не менее 98%. Это испытание ведут следующим образом: отвешивают 2 гр. исследуемого ацетона и в колбе разбавляют до 500 к. с. водой; 10 куб. с. полученного раствора вливают в колбу, прибавляют 25 куб. с. нормального раствора едкого калия и, при взбалтывании, 50 куб. с. $\frac{1}{10}$ нормального раствора иода.

Реакция идет при постоянном помешивании в течении 15—20 минут, после чего прибавляют 26 куб. с. нормальной серной кислоты и $\frac{N}{10}$ нормального раствора гипосульфита до исчезновения окраски от иода в присутствии крахмального клейстера.

Избыток прибавленного раствора гипосульфита оттитровывают $\frac{1}{10}$ нормальным раствором иода.

При расчете принимают, что молекула ацетона 58 гр., присоединяя 6 атомов иода = 762 гр., дает одну молекулу иодоформа = 394 гр.



Что касается английских требований, которые предъявляются ацетону, идущему при приготовлении бездымного пороха, то они следующие:

1) ацетон при 60° F. не должен иметь уд. вес более 0,800.

При смешении с водой не должен давать мути, а при выпаривании при 138° F. никакого остатка.

При дистилляции до температуры 138° должен перегоняться в количестве $\frac{1}{5}$ от взятого объема, при чем остаток при этой операции, не должен содержать других продуктов, кроме ацетона.

2) Смесь 1 куб. с. $\frac{1}{10}\%$ раствора марганцевокалиевой соли с 100 куб. с. испытуемого ацетона не должен оставаться окрашенной по истечении 30 минут.

3) Ацетон не должен содержать более 0,005% кислоты по расчету на уксусную кислоту. Для этой цели берут 50 куб. с. ацетона, смешивают с 50 куб. с. воды, прибавляют 2 куб. с. раствора фенолфталена (1 гр. в 1000 куб. с. 50% спирта) и титруют $\frac{1}{100}$ нормальным раствором едкого натра (1 куб. с. соответ. 1,0006 гр. уксусной кислоты).

Хлороформ.

Для получения хлороформа смешивают 270 ч. белильной извести с содержанием около 33% активного хлора с 800 ч. воды и прибавляют туда же 22 ч. ацетона в 70 ч. воды. Вначале реакцию ведут без нагревания, после же введения всего ацетона, смесь слегка подогревают, а потом производят отгонку образовавшегося хлороформа паром. Образование хлороформа идет по следующей реакции:

$2(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 6\text{CaCl}_2\text{O} = 2\text{CHCl}_3 + 3\text{CaCl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.
Выход хлороформа составляет 108% от количества введенного в реакцию ацетона.

Таким образом, материалами для получения хлороформа является белильная известь и ацетон, к которым для получения хороших выходов хлороформа и чистоты последнего, необходимо предъявлять особые требования.

Употребляемая для этой цели белильная известь должна в среднем содержать 33—35% активного хлора; ее перед самым употреблением обрабатывают водой с таким расчетом, чтобы получить раствор белильной извести с содержанием 10% активного хлора.

Приготовление такого раствора ведут в особом помещении с хорошей вентиляцией в деревянных, выложенных свинцом чанах, имеющих деревянные, или железные, покрытые свинцом мешалки.

Весьма пригодным для этой цели аппаратом является также чугунный, или железный, освинцованный внутри резервуар, длиною 2500 м/м, шириною 1600 м/м и высотой 1250 м/м. В такой резервуар помещается вращающийся дырчатый барабан, диаметр 800 м/м и длиною 2000 м/м. Такой барабан устраивается или из железа, освинцованного с двух сторон, или для этой цели берут твердый свинцовый сплав.

В барабане имеется особый лаз, через который загружают белильную известь, резервуар же—два освинцованных крана, один в дне, другой—в стенке выше дна. В резервуар помещают требуемое

количество воды, а во вращающийся барабан—определенное количество белильной извести. При вращении барабана и соприкосновение его с водой происходит довольно быстрое растворение белильной извести. После этого процесса полученному раствору дают отстояться и прозрачную жидкость сливают через боковой кран для дальнейшего употребления.

Что касается ацетона, идущего на приготовление хлороформа, то он должен обладать высокими качествами и чем он будет чище, тем более можно получить выхода химически чистого хлороформа, достигающего до 85—90% от теоретического выхода.

Ацетон должен быть вполне нейтральный; 10 куб. с. его с несколькими каплями раствора фенолфталеина не должен давать розового окрашивания, а после прибавления 1 куб. с. $\frac{1}{10}$ раствора едкого натра должна появляться заметная красная окраска смеси. Кроме того, хороший ацетон не должен содержать более, чем 0,05% альдегида.

Для смешивания ацетона с раствором белильной извести употребляют вертикальный цилиндрический резервуар с мешалкой, снабженный снизу до половины паровой рубашкой. Последняя устроена таким образом, что в нее можно по произволу пускать или пар для нагревания, или же воду для охлаждения. Кроме того во внутрь резервуара около крышки вводится водяная труба с отверстиями для взбрызгивания воды во время сильного образования пены при реакции.

В описанном аппарате, емкостью 4,5 куб. м., можно вместить и переработать в 4 часа 500 kgr. белильной извести с 33% активного хлора и 45—56 литров ацетона, который подается из резервуара, расположенного выше смешивательного аппарата. В 24 часа возможно произвести 6 таких операций.

Белильная известь предварительно растворяется в 1600—1700 литрах воды в особых, ранее описанных, резервуарах и перекачивается в смешивательный аппарат, в который после, при действии мешалки, вливается указанное количество ацетона, примерно в течении $1\frac{1}{2}$ ч.

При правильном поддержании температуры во время напуска ацетона, т.е. в течении $1\frac{1}{2}$ часов—50—55° Ц, а затем 55—60° Ц, отгоняют из смеси в начале хлороформ, уд. в. 1,5=48,1° Б, который, проходя через соединенный со смешивательным аппаратом холодильник, сгущается в жидкость и собирается в сосуде (флорентинская склянка), где быстро отделяется от воды.

При правильно проведенной реакции из 56 литров ацетона получается около 56 литров сырого хлороформа, после чего температуру в кубе повышают до 95° Ц. и еще получают 4—6 клгр. погона, состоящего из смеси хлороформа и ацетона. Этот погон собирают отдельно и перерабатывают его со следующей порцией.

При дистилляции необходимо заботиться о сильном охлаждении в холодильнике.

Для очистки полученного сырого хлороформа от ацетона и дру-

гих веществ. его обрабатывают несколько раз крепкой серной кислотой 66° Б. до тех пор, пока кислота после обработки перестанет окрашиваться, вследствие осмоления примесей. По отделении кислоты, хлороформ тщательно промывают водой; эту промывку производят в лежащих закрытых цилиндрических сосудах, снабженных особой мешалкой; на оси такой мешалки насажены лопасти в виде птичьего хвоста, продырявленные по всей поверхности.

В такой промывной аппарат загружают хлороформ и воду; при вращении лопастей с отверстиями происходит тесное соприкосновение частиц хлороформа и воды, а следовательно и отмыwanie кислотных продуктов.

После остановки действия мешалки, хлороформ весьма быстро отделяется от серной кислоты, всплывая наверх в виде безцветного слоя. Кислотная же жидкость, окрашенная в коричневый цвет, собирается внизу и ее через особо устроенный кран спускают прочь.

Слитую кислоту можно поместить в особый перегонный аппарат, где отделяют из нее хлороформ, который идет в переработку со следующей порцией.

Промытый таким образом хлороформ помещают в медный перегонный куб без колонки и дестиллируют хлороформ; получается вполне чистый продукт, удовлетворяющий требованиям фармакопии.

Если хлороформ содержит следы серной кислоты, то в куб перед перегонкой прибавляют для нейтрализации небольшое количество соды.

При дестилляции хлороформа первые порции погона, вследствие содержания воды, идут мутными, а потому их собирают отдельно от последующей фракции совершенно прозрачной.

Операцию очистки хлороформа в небольших количествах производят следующим образом: очищаемый хлороформ, в количестве 1 литра, помещают в толстостенную стеклянку из белого стекла с притертой пробкой и вливают туда 100 куб. с. концентрированной безцветной серной кислоты; смесь сильно взбалтывают в течение дня с получасовыми перерывами и оставляют стоять в темном месте, после чего отделяют хлороформ от кислоты и прибавляют к нему новую порцию последней в количестве 50—60 куб. с., снова взбалтывают и повторяют эти операции до тех пор, пока кислота перестанет окрашиваться.

После этого хлороформ отделяют от кислоты, промывают сперва два раза водой, употребляя по 100 куб. с. последней, потом, в течение 12 часов—слабым содовым раствором (1:10) также два раза, употребляя его по 100 куб. с. и, наконец, еще раз чистой водой.

Промытый таким образом хлороформ обрабатывают в течение 12—24 часов при взбалтывании с плавленным хлористым кальцием и подвергают ректификации на водяной бане. Первую порцию мутную, в количестве 5%, собирают отдельно, точно так же, как и последнюю в том же количестве, т. е. 5%. Таким образом, получают 90% чистого

хлороформа, который смешивают с необходимым для консервирования количеством абсолютного спирта.

Для иллюстрации производства хлороформа из ацетона не лишне здесь будет привести схему оборудования завода, рис. 66 и 67,

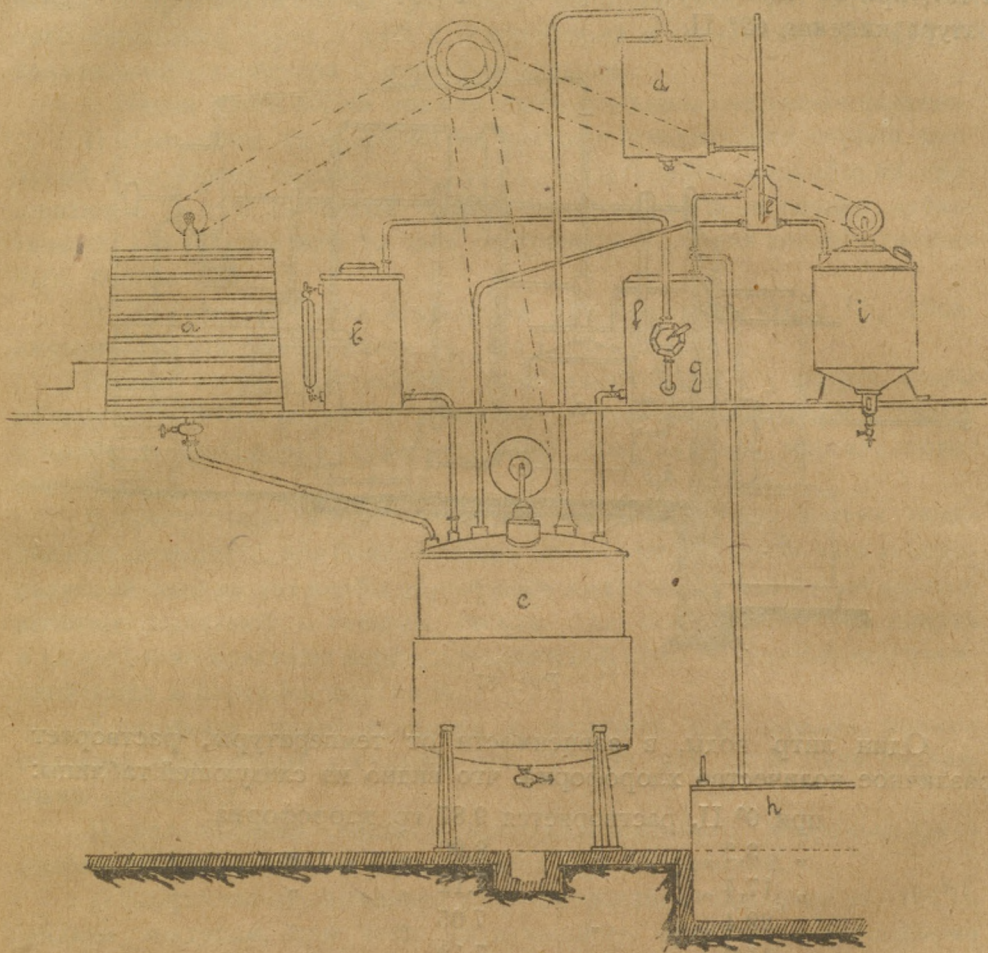


Рис. 66.

где а—представляет аппарат для приготовления раствора белильной извести,

б—измерительный сосуд для ацетона,

с—смешивательный аппарат для белильной извести и ацетона,

д—холодильник для сгущения паров хлороформа,

е—сосуд для отделения хлороформа (флорентинская склянка),

ф—сборник для других погонов,

г—крыльчатый насос для перекачивания жидкости,

h—сборник для ацетонной воды,

и—сборник для сырого хлороформа и промывки его водой.

Чистый хлороформ представляет прозрачную, безцветную, летучую жидкость с характерным запахом. Растворим в небольшом количестве воды, легко в спирте и эфире; смешивается в любом отношении с жирами и эфирными маслами, имеет уд. в. при 0° 1,5—1,526, при $11,8^{\circ}$ Ц.—1,5039, при 10° Ц.—1,5088, при 15° —1,502, при $17,75^{\circ}$ —1,497, при 20° Ц.—1,4936 и при температуре кипения 1,4081. Температура кипения 62° Ц.

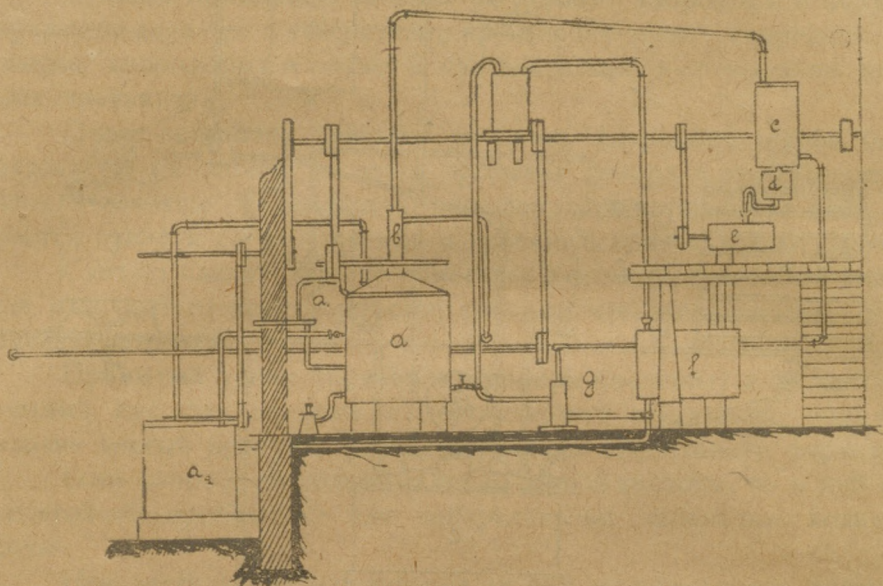


Рис. 67.

Один литр воды, в зависимости от температуры, растворяет различное количество хлороформа, что видно из следующей таблицы:

при 0° Ц. растворяется 9,87 гр. хлороформа.

при $3,2^{\circ}$ "	"	8,90	"	"
" $17,4^{\circ}$ "	"	7,12	"	"
" $29,4^{\circ}$ "	"	7,05	"	"
" $41,6^{\circ}$ "	"	7,12	"	"
" $54,9^{\circ}$ "	"	7,75	"	"

Хлороформ растворяет в небольшом количестве фосфор и серу; легко растворяет иод, бром, камфору, каучук, гуттаперчу, воск, янтарь, большинство смол и алколоидов. Под влиянием прямого света и влаги хлороформ разлагается с выделением соляной кислоты, поэтому его необходимо сохранять в хорошо закупоривающихся темных сосудах.

Испытание хлороформа.

1) Чистый хлороформ не окрашивает синий лакмус и с раствором ляписа не дает никакой мути.

Для подобного испытания взбалтывают в течении $\frac{1}{2}$ минуты 20 куб. с. испытуемого хлороформа с 10 куб. с. предварительно про-

кипяченой и охлажденной дистиллированной водой. Отделяют нипет-кой водянистый слой и испытывают его синей лакмусовой бумажкой и раствором ляписа.

2) С крахмальным клейстером и раствором иодистого цинка не должно получаться при смешении с хлороформом синего окрашивания. В противном случае, указывает на примесь хлора. Для подобного испытания берут 5 куб. с. хлороформа и смешивают с 5 куб. с. крахмального клейстера с иодистым цинком.

3) Запах хлороформа должен быть свободным от запаха фосгена.

4) Испытание хлороформа на чистоту производится серной кислотой следующим образом: 20 куб. с. испытуемого хлороформа смешивают с 15 куб. с. чистой серной кислотой 66°Б. и сильно взбалтывают. По прошествии $\frac{1}{2}$ часа отстоявшаяся серная кислота должна быть бесцветной.

5) Лучшего качества хлороформ при смешении его с 1% абсолютного спирта, должен иметь уд. вес 1,485—1,489.

Весьма часто к хлороформу прибавляют более 1% спирта; чтобы обнаружить это содержание спирта испытуемый хлороформ вливают в колбу и прибавляют туда несколько кристалликов марганцовокалиевой соли.

В присутствии большого количества спирта, или других окисляющихся веществ, при помешивании, около кристалликов марганцовокалиевой соли на дне колбы образуются желтоватые, или бурые хлопья, которые пристаю́т к стенкам стекла; при содержании 6% спирта в хлороформе кристаллы марганцовокалиевой соли полностью восстанавливаются в перекись марганца.

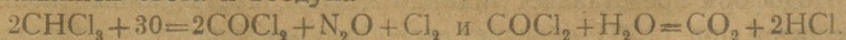
Хлороформ, применяющийся в медицине для наркоза, должен обладать абсолютной чистотой; его готовят для этой цели различными способами:

1) разложением чистого кристаллизованного хлоральгидрата разбавленным раствором едкого калия при нагревании.

2) Выкристаллизовыванием хлороформа при охлаждении до -100°C . жидким воздухом, при этом выделившиеся кристаллы хлороформа отделяют от некристаллизующихся посторонних примесей.

3) Выделением хлороформа при нагревании на водяной бане из его кристаллического соединения с тетракалицидом $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{CO})_4 \cdot 2\text{CHCl}_3$; в остатке получается тетракалицид, который снова соединяют с хлороформом и т. д. Что касается тетракалицида, то последний получается при обработке салициловой кислоты хлорокисью фосфора в виде твердого вещества с температурой плавления $261-262^{\circ}\text{C}$.

Все эти указанные препараты теряют свою ценность, так как известно, что смертные случаи при наркозе происходят не только от некоторых примесей, содержащихся в хлороформе, но также и от продуктов разложения хлороформа при его хранении (фосген и пр.) под влиянием света и воздуха



Вот почему для консервирования хлороформа необходимо прибавлять спирт, который изменяет, как удельный вес, так и температуру кипения, что видно из нижеследующей таблицы.

Прибавление спирта в %.	Удельный вес при 15°.	Температура кипения.
0,25%	1,4977	61,3 — 61,9°Ц.
0,50	1,4939	61,07—61,8
1,0	1,4854	60 27—61,6
2,0	1,4705	59,0 — 61,2

Следующая таблица дает представление об удельном весе, содержании в хлороформе спирта и температуре кипения, для различных государств по требованиям фармакопей.

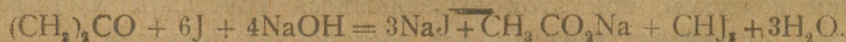
	Австрия.	Англия.	Франция.	Герман.	Швейц.	Соед. Ш.
Удельный вес при 15°Ц.	1,485—1,50	1,49—1,495	1,50	1,485—1,489	1,485—1,49	> 1,49
Температура кипения°Ц.	60—62	60—62,0	60,8	60—62	60—62	60—62
% содержание спирта ..	0,25—1,0	0,4—0,7	—	0,7—1,0	0,7—1,0	0,6—1,0

При содержании в хлороформе 1% абсолютного спирта предохраняет его от разложения в течении года; при содержании 0,25% спирта консервирующее действие продолжается несколько недель, при 0,5% спирта—11 месяцев.

Иодоформ.

Получение иодоформа из ацетона идет аналогичной реакцией, как и добывание хлороформа; эта реакция происходит между ацетоном и иодом в щелочном растворе.

Для этой цели к очищенному ацетону прибавляют разбавленный раствор едкого натра и раствор иода в иодистом натрии в эквивалентных количествах, согласно уравнению



Тотчас же происходит осаждение иодоформа в виде желтых кристаллов, которые отделяют от раствора или обычным фильтрованием, или же при помощи фильтр-прессов, промывая их водой.

Фильтрат выпаривают для разделения уксусонатриевой соли от иодистого натрия, который снова применяют в виде раствора для растворения иода, или возможно, при помощи перекиси марганца и серной кислоты, выделять свободный иод и применять его для получения иодоформа.

Для получения чистого иодоформа, полученные кристаллы его растворяют в спирте и выкристаллизовывают из него.

Иодоформ представляет лимонно-желтые, шестигранные таблички, плавящиеся при 115°Ц; обладает своеобразным запахом, улетучивается

с водяным паром; растворим в 14000 ч. воды при 15°C, в 50 ч. 90% винного спирта, в 10 ч. кипящего спирта и в 5,2 ч. эфира.

Растворяется также в хлороформе, нефтяном эфире, эфирных и других маслах и легко растворим в сероуглероде.

При кристаллизации из эфира дает крупные кристаллы, имею- уд. в. 2,000.

При плавлении дает коричневую жидкость, а при более сильном нагревании выделяет пары иода, иодистый водород и другие продукты и конечным продуктом разложения является углеродистый остаток, который, при накаливании на платиновой пластинке, сгорает без остатка.

Водный раствор едких щелочей едва разлагает иодоформ, но спиртовой раствор разлагает его на соль муравьиной кислоты и иодистый металл.

Иодоформ в твердом виде—довольно постоянное вещество и не чувствителен к свету.

Эфирный раствор иодоформа лимонно-желтого цвета под влиянием воздуха и света быстро разлагается с выделением иода и изменением окраски до коричневого цвета и это разложение идет тем быстрее, чем чище иодоформ; разложение хлороформенного раствора идет также быстро с появлением фиолетовой окраски, вследствие выделения иода.

Что касается спиртового раствора иодоформа, то он является в этом отношении наиболее прочным.

Спиртовой раствор иодоформа с раствором азотнокислого серебра дает иодистое серебро и эта реакция может служить для определения иодоформа в различных препаратах.

Испытание иодоформа.

1) Чистый иодоформ представляет сухой, лимонно-желтого цвета порошок, не имеющий коричневого оттенка и постороннего, не свойственного ему запаха (напр., пиридина, сивушного масла и пр.).

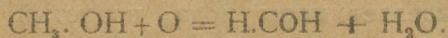
При сжигании на платиновой пластинке 1 гр. испытуемого иодоформа не должно оставаться более 0,001 гр. вещества, состоящего из углекислого натра и иодистого натра.

3) При взбалтывании 1 ч. иодоформа с 10 ч. воды должна получиться жидкость нейтральная и бесцветная (желтая окраска указывает на присутствие пикриновой кислоты). При испытании фильтрата раствором азотнокислого серебра должна появиться опализирующая муть. Образование сильной мути указывает на присутствие в иодоформе иодистых и хлористых соединений.

При действии на тот же фильтрат раствора азотнокислого бария не должно получаться мути; в противном случае, это указывает на примесь в иодоформе углекислого натрия и сульфата.

Формальдегид.

Формальдегид, альдегид муравьиной кислоты или формалин впервые был открыт Гофманом и получается в виде водного раствора; для получения его пары метилового спирта окисляют при нагревании до 300° Ц. и выше кислородом воздуха, при чем реакция идет по следующему ур—нию



Эту реакцию применяют в технике и по настоящее время, употребляя для скорейшего окисления различные контактные вещества, как напр. платинированный азбест, медную проволоку и пр. По подсчету, на основании вышеприведенного химического уравнения, требуется на 1 гр. окисляемого метилового спирта около 2 литров воздуха при температуре около 15° Ц. и среднем атмосферном давлении.

При получении формалина необходимо заботиться, чтобы состав смеси из паров метилового спирта и воздуха был бы в строгом соответствии и постоянен.

Обыкновенно для получения этой смеси воздух просасывался через медный сосуд, в котором нагревали метиловый алкоголь и далее смесь паров с воздухом пропускалась через нагретую, контактную массу, но при этой операции, вследствие неравномерности в нагревании, вследствие поступления различного количества воздуха, состав смеси всегда сильно колебался, что отражалось на выходах и качестве получающегося формалина.

Фабрикация формалина в настоящее время состоит в получении в особых аппаратах строго определенной смеси паров спирта с воздухом, при чем метиловый спирт должен быть по крайней мере крепостью 99% и не содержать более 1/2% ацетона.

Далее эта смесь поступает в окислительный аппарат, состоящий из обыкновенной медной трубки, наполненной контактной массой, напр. платиной, медью в виде опилок, или свернутого в спираль листа, платинированным или медным азбестом или же таким же коксом; подобным же катализатором может служить железо. При этом нужно иметь в виду также соответствие поверхности катализатора с количеством окисляемого метилового алкоголя и поддержание вышеуказанной температуры.

Соблюдая все эти условия, возможно получить в продуктах реакции 40% продажный формалин, т.е. такой, который в 100 литрах содержит 40 klgr. формальдегида; такой продукт имеет уд. вес. 1,085—1,090.

Формалин, который в 100 klgr. содержит 36 klgr. формальдегида и 64 klgr. воды отличается непрочностью, ибо он имеет склонность с течением времени быстрее полимеризоваться, чем 40%, переходя в диформальдегид или триформальдегид (триоксиметилен), нерастворимый в спирте, вследствие чего в продукте получается нежелательная муть.

Для предупреждения подобной полимеризации к готовому продукту обыкновенно прибавляют определенное количество метилового спирта, вследствие чего продажный формалин содержит 36% формальдегида, 12% метилового алкоголя и 52% воды.

В настоящее время под именем формальдегида подразумевают следующие продукты: 1) газообразный формальдегид, соответствующий формуле $\text{H}\cdot\text{CONH}_2$, 2) водный раствор формальдегида и 3) полимерное видоизменение формальдегида, формулы $(\text{CH}_2\text{O})_3$ —триоксиметилен, или параформальдегид в виде твердого белого вещества.

Газообразный формальдегид представляет при обыкновенной температуре газ с своеобразным едким запахом, вызывающим слезы и сужение слизистых оболочек носа. При охлаждении смесью твердой углекислоты с эфиром формальдегид сгущается в жидкость, кипящую при -21°C , уд. веса 0,8153 при -20° и 0,9171 при -80°C .

Формальдегид хорошо растворим в воде, которая поглощает его около 50%, при этом предполагают, что полученный раствор, помимо газообразного формальдегида, содержит также гидрат $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, и нелетучие полигидраты, как напр. $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{OH})_2$.

Формальдегид в водном растворе (Formalin) представляет водный раствор, содержащий от 35 до 40% формальдегида с большим или меньшим количеством древесного спирта. Получается в виде бесцветной, прозрачной жидкости, имеющей сильный запах формальдегида; при 35% содержании последнего удельный вес колеблется от 1,079—1,081 при 15°C .

Чистый формалин имеет нейтральную реакцию, но продажный, вследствие содержания незначительного количества муравьиной кислоты при пробе лакмусовой бумажной, обладает слабо-кислой реакцией.

Образование муравьиной кислоты происходит, как при самом процессе образования формальдегида, так и при дальнейшем окислении формальдегида кислородом воздуха.

С водой и спиртом формалин смешивается в любом отношении.

В химическом отношении формалин обладает свойствами газообразного формальдегида, т.-е. способен к полимеризации и представляет сильный возстановитель.

При выпаривании водного раствора на водяной бане часть формальдегида улетучивается вместе с парами воды, а другая—полимеризуется, давая белый нерастворимый осадок, известный под именем *параформальдегида*, или *триоксиметилена* $(\text{HCON})_3$.

Последний в неочищенном виде имеет температуру плавления 152° и возогнанный $171\text{—}172^\circ$: возгонка происходит уже ниже 100°C .

При нагревании параформальдегида до $180^\circ\text{—}200^\circ \text{C}$ происходит разложение его на обыкновенный формальдегид.

С аммиаком формалин дает гексаметиленetetрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, при чем реакция идет с большим выделением тепла.

Это соединение представляет бесцветные кристаллы, на холоду без запаха, а при нагревании очень неприятного запаха; при 100°C медленно возгоняется, частью разлагаясь. Легко растворим в воде

и кипящем спирте; имеет щелочную реакцию; в медицине известен под именем *уротропина*, или *формина*.

Известковое молоко с формалином, при продолжительном взаимодействии, дает сладкого вкуса вещество—*формозу*, которая состоит главным образом из L-акрозы $C_6H_{12}O_6$.

С гидроксиламином формалин дает формоксим $(CH_2NOH)_2$, а с кислым сернисто-кислым натрием образует кристаллическое соединение $HCON \cdot NaHSO_3 \cdot H_2O$.

Бауман нашел, что твердый гидросульфит натрия $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ образует с формальдегидом молекулярную смесь состава $NaHSO_3 \cdot HCON \cdot 2H_2O + NaHSO_3 \cdot HCON \cdot H_2O$, из которой, при помощи дробной кристаллизации можно выделить их.

Соединение $NaHSO_3 \cdot HCON \cdot 2H_2O$, выделяется в клиноромбических кристаллах. Подобные смеси употребляются в ситцепечатании для вытравки рисунка; они носят различные названия, как напр. *гидрольдит*, *гидросульфит NF*, *ронгалит* и пр.

Таблица уд. веса и % содержания формальдегида в водном растворе при 18,5° (Лютке).

%	Удельн. вес.	%	Удельн. вес.	%	Удельн. вес.	%	Удельн. вес.	%	Удельн. вес.
1	1,002	9	1,023	17	1,041	25	1,064	33	1,078
2	1,004	10	1,025	18	1,043	26	1,067	34	1,079
3	1,007	11	1,027	19	1,045	27	1,069	35	1,081
4	1,008	12	1,029	20	1,049	28	1,071	36	1,082
5	1,015	13	1,031	21	1,052	29	1,073	37	1,083
6	1,017	14	1,033	22	1,055	30	1,075	38	1,085
7	1,019	15	1,036	23	1,058	31	1,076	39	1,086
8	1,020	16	1,039	24	1,061	32	1,077	40	1,087

Таблица Ауэрбаха.

Граммы HCON в 100 куб. см раствора. с.	Граммы HCON в 100 гр. ра- створа.	Удельный вес.
2,24	2,23	1,0054
4,66	4,60	1,0126
11,08	10,74	1,0311
14,15	13,59	1,0410
19,89	18,82	1,0568
25,44	23,73	1,0719
30,17	27,8	1,0853
37,72	34,11	1,1057
41,87	37,53	1,1158

Получение формалина.

Для фабричного получения формалина предложено несколько систем аппаратов, из которых мы опишем наиболее заслуживающий внимания, как по простоте своей конструкции, так и по получаемым выходам формалина. Прилагаемый рисунок 68 даст ясное представление о формалиновом заводе.

В клепанный из котельного железа куб, диаметр 660 м/м. и высоты 1250 м/м. наливают 25 ведер древесного спирта, крепостью 99,5° Тг. с содержанием не более 0,1% ацетона. Такой куб имеет следующую арматуру: трубу *b* для впуска воздуха с мелкими отверстиями внизу, паровой змеевик *c* для подогревания спирта, трубу *d* для накачивания в куб спирта, водомерное стекло *e* для измерения количества загруженного спирта, манометрическую трубу *f* для определения разрежения в кубе, спускной кран *g* и, наконец, спускную трубу—*g*.

Сверху в кубе установлена труба *m* для выхода смеси паров древесного спирта и воздуха; в эту трубу, как показано на рисунке входит термометр для измерения температуры нагреваемого спирта.

Далее железная 2" труба *n* проходит через паровую рубашку *n* для подогревания смеси паров спирта и воздуха и разветляется на две 1" железные трубы с кранами. Каждая из этих труб соединяется с короткой медной 2" трубой, в которые помещаются контактные мысы, состоящие из сложенной в спираль медной сетки 1, 1.

Особенное внимание необходимо обращать на плотность укладки такой сетки. Для получения этого контакта вырезают из медной сетки полосу, шириною $3\frac{1}{4}$ " и туго свертывают в виде катушки в спираль, диаметра около 2" с таким расчетом, чтобы полученный цилиндр можно бы втиснуть во внутрь медной трубки. После этого, вставляя с одной стороны в медную трубку деревянную скалку, а с другой стороны, при помощи особой колотушки, сжимают сетчатый цилиндр с $3\frac{1}{4}$ " до $2\frac{1}{2}$ ". Таким образом сетчатый цилиндр равномерно по всему поперечному сечению уплотняется и плотно прижимается к внутренним стенкам медной трубки *q*.

Далее трубы *q* и *q* при помощи медных 1" трубочек соединяются с небольшими медными цилиндрами В, В, назначение которых главным образом охлаждать проходящие газообразные продукты и задерживать некоторые примеси. Из медных цилиндров В выходят стеклянные 1" трубки, которые входят в установленные терасообразно двухворлые стеклянки. Таких стеклянок в каждом ряду по двенадцати штук; емкость каждой стеклянки примерно около 18 литров. Из второй стеклянки труба, перед введением в третью, соединяется с холодильником, как показано на чертеже. Холодильник изготавливается из сплава олова со свинцом, но лучше для этой цели иметь керамиковый. Толщину стенок холодильника желательно делать потолще, более 2 м/м.

Все стеклянки внизу при помощи стеклянных $\frac{1}{2}$ " трубок,

соединяют между собою, поэтому избыток жидкости из вышерасположенной стеклянки переливается в ниже стоящую.

Из первой стеклянки готовый формалин по трубе *p* постепенно выливается в медный сосуд *c*, а из которого—в бутыли.

В верхнюю стеклянку—двенадцатую по трубе *r* впускается струя дистиллированной воды, приток которой можно регулировать установленным на ней краном.

Из этой же стеклянки сверху выходит труба, направляющаяся в вакуум—насос.

Ведение процесса получения формалина производится следующим образом.

Стеклянки наполняют дистиллированной водой и вливают в куб 25 ведер древесного спирта, указанной ранее крепости, хотя можно работать и с менее крепким спиртом. После чего спирт в кубе нагревают паром до 38°C , (эта температура зависит от крепости спирта при уменьшении крепости нагревание увеличив. до $40\text{--}50^{\circ}$ и выше) пускают пар в паровую рубашку *n*, открывают кран на воздушной трубе *b* и пускают в ход вакуум—насос. В это же время производят при помощи бензиновой, или керосиновой горелки нагревание снаружи соседних трубочек *q*, *q* и вместе с тем сеток *l*, *l*.

Смесь паров спирта и воздуха, проходя через нагретую сетку вступает во взаимодействие, причем кислород воздуха начинает окислять спирт, переводя его в формальдегид. Как только началась эта реакция, то наружное нагревание медных трубочек должно быть прекращено и выделяющийся теплоты этой реакции будет вполне достаточно для поддержания контакта в нагретом состоянии и течения реакции без сообщения теплоты извне.

При правильном ведении процесса медные трубки всегда должны оставаться нагретыми до темно-красного каления, при этом регулировании накаливания трубочек можно производить при помощи изменения температуры спирта в кубе, или количеством впускаемого в куб воздуха или тем и другим вместе.

При исследовании влияния степени накаливания контактного вещества на удельный вес получаемого формалина, а следов. и на содержание в нем свободного спирта, оказалось, что при ярко-красном калении трубки содержание в формалине древесного спирта значительно уменьшается.

После катализатора газовая смесь, пройдя через охлаждающий медный сосуд поступает в ряд последовательно соединенных двухгорлых стеклянок. На встречу движения газов поступает в стеклянки дистиллированная вода, в которой происходит растворение формальдегида, спирта и других образовавшихся при каталитической реакции продуктов.

Наибольшее растворение этих продуктов происходит, главным образом, в первых 4—5 двухгорлых стеклянках.

Регулирование процесса окисления, а также количество впуска-

емой воды в стеклянки ведут таким образом, чтобы получить из первой стеклянки формалин с содержанием не менее 40% формальдегида.

Готовый формалин из этой стеклянки перетекает в медный, луженый сосуд, а из него разливается в бутылки.

Рациональнее иметь особый сборник для готового формалина, где он может, в случае надобности, разсиропливаться или водой, или же древесным спиртом.

В продажном формалине обыкновенно содержится большее, или меньшее количество древесного спирта, присутствие которого необходимо, во избежании полимеризации формальдегида, а следовательно, помутнения формалина и образования белого осадка. В холодное время, т. е. зимнее это содержание спирта достигает до 15%, а в теплое—летнее время его можно понижать до 8—10%.

Что касается выхода формалина, то последний зависит, как от крепости спирта, так и содержания в последнем ацетона и, конечно, от правильного ведения всего процесса.

При указанной крепости древесного спирта 95,5°Тг и содержании в нем 0,1% ацетона, возможно получить из одного пуда спирта 1,5 пуда 40% формалина.

На выход формалина громадное значение имеет количество ацетона, содержащегося в перерабатываемом спирте. Так при содержании ацетона 1,25% из 1 пуда 99,5—99,8% метилового спирта получается 1,1 пуд 40% формалина; при 0,7% ацетона—1,4 пуда и при 0,1% ацетона—1,6 пуда.

Наибольший выход 40% формалина составляет около 74,5% от теоретического при переработке древесного спирта, крепостью 99,5°Тг с содержанием ацетона в нем 0,03%.

При указанных размерах аппарат для получения формалина, в 24 часа при нагрузке в куб 25 ведер древесного спирта, крепостью 99,5°Тг., возможно получить от 8 до 10 пудов готового 40% продукта.

В течение 24 часов из куба испаряется около 15 ведер спирта, после чего к остатку в кубе прибавляют новую порцию спирта, доводя объем его снова до 25 ведер и т. д.

Работу с этим кубом, не выливая содержимого его, возможно производить, подливая ежедневно новые порции спирта, в течении около месяца; после чего в кубе останется спирт, примерно крепостью около 90° Тг. с большим содержанием ацетона, доходящим до 1%.

Такой спирт, после охлаждения, выливают из куба и подвергают его ректификации с целью повышения его крепости и удаления ацетона, после чего он снова идет в дело.

Что касается вредного влияния ацетона содержащегося в метиловом спирте, то последнее объясняется тем обстоятельством, что при прохождении паров его через контактную массу, он разлагается на ряд продуктов, в том числе водород, который препятствует правиль-

ной реакции окисления спирта, вследствие чего, происходит значительное понижение выходов формалина.

В виду этого на формалиновых заводах необходимо установить ректификационные аппараты, позволяющие очищать продажный древесный спирт с целью понижения в нем содержания ацетона.

Испытание формалина.

1. Испытуемый формалин, разбавленный 5 куб. с. воды должен обладать только слабо кислой реакцией, вследствие содержания в нем небольшого количества муравьиной кислоты.

Для определения количества последней взбалтывают определенный объем, или отвешенное количество формалина с химическим чистым углекислым кальцием, фильтруют и определяют в фильтрате кальций в виде его окиси.

1 грам окиси кальция соответствует 1,64 гр. безводной муравьиной кислоты.

2. 5 куб. с. испытуемого формалина выпаривают в платиновой чашке; после выпаривания на поверхности чашки не должно оставаться никакого остатка; присутствие последнего указывает на находившиеся в растворе минеральные примеси.

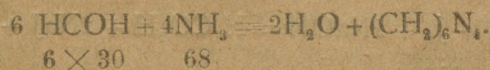
3. Приготавливают смесь 6 куб. с. формалина с 24 куб. с. воды и из полученного раствора берут для испытания по 10 куб. с., а) раствор ляписа не должен давать никакого изменения в жидкости; белая опалесценция, или муть, или осадок указывает на присутствие в испытуемом формалине хлористых соединений б) раствор азотнобариевой соли при смешении с формалином после часового стояния не должен давать мути; в противном случае указывает на примесь серной кислоты, с) сероводородная вода с формалином не должна давать не только осадка, но и окрашивания смеси. Последнее обстоятельство служит указанием на присутствие медных солей.

4. Смешивают 1 куб. с. испытуемого формалина с 1 каплей нормального раствора едкого калия, при этом получаемая смесь не должна краснить синюю лакмусовую бумажку.

Высшее содержание безводной муравьиной кислоты в формалине допускается около 0,0023 гр. в 1 куб. с. продукта.

Количественное определение формальдегида можно производить тремя способами, или титрованием его аммиаком, или окислением при помощи раствора иода и, наконец, при помощи реакции с сернисто-натриевой солью.

Первый способ основывается на реакции и образования гексаметилентетрамина.



К определенному количеству испытуемого формалина прибавляют известное количество титрованного раствора аммиака в избытке. Избыток аммиака оттитровывают соляной кислотой, приме-

няя индикатором розоловую кислоту. Указанные операции производят следующим образом.

При помощи пипетки, или бюретки точно отмеривают при 15° Ц. 5 куб. с. испытуемого формалина и вливают его в хорошо закупоривающуюся стеклянку, емкостью около 180 куб. с.; туда же прибавляют 56,5 куб. с. нормального раствора аммиака, закрывают стеклянку пробкой, сильно взбалтывают и оставляют в покое на 2—3 часа.

В течение этого промежутка времени весь формальдегид соединится с аммиаком, образуя гексаметиленetetрамин. После чего в стеклянку прибавляют 20 куб. с. нормальный соляной кислоты, прибавляют 3—5 капель раствора розоловой кислоты, ставят на белую бумагу и оттитровывают избыток прилитой соляной кислоты до появления розовой окраски нормальным раствором едкого калия.

В среднем, при последнем титровании, должно расходоваться около 4 куб. с. нормального раствора едкого калия.

Пример. Взято 5 куб. с. (5,4 гр.) формалина, прибавлено 56,5 куб. с. нормального раствора аммиака, содержащего 0,9605 гр. аммиака.

Потом прибавлено 20 куб. с. нормального раствора соляной кислоты, а при оттитровывании израсходовано 4 куб. с. нормального раствора едкого калия, т.е. 16 куб. с. нормального раствора аммиака вошло в соединения с соляной кислотой.

В 16 куб. с. — аммиака содержится $16 \cdot 0,017 = 0,272$ гр., а потому $0,9605 - 0,688$ гр. аммиака вошли в соединение с формальдегидом.

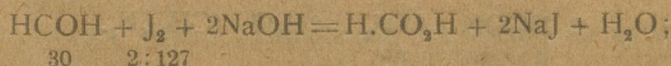
Таким образом из пропорции $68 : 180 = 0,688 : x_1$, имеем $x_1 = 1,820$ гр. формальдегида, или выражая в ‰, получим $5,4 : 1,820 = 100 : X$, от куда $X = 33,7\%$ формальдегида.

По второму способу, т.е. применяя титрованный раствор иода для реакции окисления, анализ производится следующим образом.

Берут 10 куб. с. испытуемого формалина, помещают в колбу 500 куб. с. и доливают дистиллированной водой до черты.

Из полученного разбавленного раствора, при помощи пипетки, берут 5 куб. с., помещают в стакан, прибавляют туда же 20 куб. с. $\frac{1}{5}$ нормального раствора иода, 5 куб. с. двунормального раствора едкого натра, и оставляют в покое на десять минут, после чего прибавляют 10 куб. с. двунормального раствора серной кислоты и оттитровывают избыток иода, в присутствии крахмального клейстера, $\frac{1}{10}$ нормальным раствором гипосульфита.

Реакция окисления формальдегида иодом идет по следующему уравнению:



таким образом, 1 куб. с. $\frac{1}{5}$ нормального раствора иода будет соответствовать 0,003 гр. формальдегида.

Если при оттитровывании расходывалось a куб. с. раствора

гипосульфита, то разность $\left(20 - \frac{a}{2}\right)$ куб. с. соответствует количеству куб. с. раствора иода, пошедшего на окисление формальдегида, что в весовых единицах выразится $\left(20 - \frac{a}{2}\right) 0,003$ грам. формальдегида.

Обозначая через x число гр. формальдегида в 100 куб. с. формалина, получим во взятом для анализа количестве $\frac{x \cdot 10 \cdot 5}{100 \cdot 500} = \frac{x}{1000}$ гр. формальдегида $= \left(20 - \frac{a}{2}\right) 0,003$, откуда $x = \left(20 - \frac{a}{2}\right) \cdot 3\%$.

Третий прием определения формальдегида в формалине основан на реакции взаимодействия между сернистонатриевой солью и формальдегидом:



Таким образом, 30 гр. формальдегида выделяет при этой реакции 40 гр. едкого натрия, определяя который мы можем из указанного соотношения определить количество формальдегида. Для производства анализа поступают следующим образом: берут 10 куб. с. испытуемого формалина, разбавляют до 100 куб. с. водой и из полученного раствора для анализа употребляют по 25 куб. с.

К последнему количеству прибавляют 50 куб. с. свежеприготовленного раствора сернистонатриевой соли (25 гр. Na_2SO_3 в 100 куб. с. воды) и образовавшийся едкий натрий титруют нормальным раствором серной кислоты в присутствии фенолфталеина. Умножая число израсходованных куб. с. серной кислоты на 1,2, получим число гр. формальдегида в 100 куб. с. формалина, принимая что 1 куб. с. нормальной серной кислоты соответствует 0,03 гр. формальдегида.

Определение содержания метилового спирта в формалине возможно произвести примерно по формуле $1 - (A - B) = K$, где A —удельный вес раствора, содержащий данное количество (определенное ранее) объемных % формальдегида по табл. Ауэрбаха, B —удельный вес испытуемого формалина,

K —удельный вес метилового спирта по таблице Dittmar'a.

Изобразив формулу $(1 + B) - A = K$, вычисление ведем следующим образом: удельный вес испытуемого формалина увеличивает на 1 и из этого числа вычитаем табличный удельный вес по Ауэрбаху. По полученному числу K отыскиваем в таблице Дитмара % содержания метилового спирта.

Более точный способ определения метилового спирта в формалине состоит в следующем.

К 50 куб. с. испытуемого формалина прибавляют небольшими порциями около 100 куб. с. разбавленного аммиака (40 куб. с. аммиака с 60 куб. с. воды); подобная предосторожность необходима во избежание сильного разогревания смеси, а след. и могущего быть испарения метилового спирта.

Для окончания реакции смесь оставляют в покое на 8—9 часов в закрытом сосуде.

После чего отгоняют 100 куб. с. дистиллата, состоящего из смеси спирта, воды и аммиака. Последний усредняют до слабокислой реакции серной кислотой и снова отгоняют, собирая дистиллат в мерную колбу в 100 куб. с. Отгонку ведут до получения 70—75 куб. с. дистиллата, который доводят до черты водой, т.-е. до 100 куб. с. и определяют пикнометром удельный вес. По таблице Дитмара определяют содержание в дистиллате метилового алкоголя и перечисляют его на удвоенное взятое количество для анализа формалина.

Применение формалина.

Что касается применения формалина, то последний имеет громадное значение как таковой и в виде различных препаратов и соединений с другими веществами.

Он является сильным антисептическим средством, поэтому находит применение в медицине и технике в виде различных препаратов.

Раствор его 1 на 20000 убивает бактерии, споры их погибают при концентрации 1:1000; при дезинфекции рук и медицинских инструментов употребляют раствор 1 на 100.

Применяется также при консервировании пива и вина, в которые на каждый литр вводят 0,0005—0,001 гр.; для сохранения некипяченых фруктов прибавляют на каждый килограмм последних около 0,1 гр. формальдегида.

Кроме того, формалин применяется при изготовлении различных медицинских препаратов, как то *glutoform*, *collaform*, формалин—казеин, декстриноформ, *amyloform*, *protogen* и др.

Glutoform. *Glutol* получается при обработке раствора желатины раствором формальдегида, выпариванием смеси и высушиванием. При получении этого препарата большое затруднение состоит в образовании *glutoform'a* в виде порошка.

Существует несколько рецептов получения этого вещества, так на 500 гр. желатины, растворенной в 375 гр. воды прибавляют 25 капель формалина, или на 50 ч. желатины в 50 ч. воды еще к теплomu раствору прибавляют 2 куб. с. раствора формальдегида и энергично мешают; после чего еще теплую массу помещают в холодную чашку. Полученная желатина дробится в порошок, хорошо промывается водой и высушивается в эксиккаторе. После чего высушивают еще непродолжительное время на водяной бане и измельчают в порошок.

Некоторые рекомендуют, при смешении растворов желатины и формалина, взбивать массу подобно яичному белку в пену, потом высушивают и измельчают.

Этот препарат применяется, как сухое антисептическое средство при поранениях.

Amyloform представляет соединение крахмала с формалином, при чем на одну молекулу крахмала употребляют молекулу формаль-

легида. Этот препарат получается при размешивании крахмала с холодной водой и формалином, смеси дают некоторое время стоять, после чего помещают на водяную баню, клейстеризуют, высушивают и измельчают.

Получается белый порошок, разбухающий в воде, но не дающий клейстера; выдерживает нагревание до 180°C . без разложения. Точно также, как и первый препарат применяется в качестве антисептического средства при ранениях.

В последнее время, для целей дезинфекции, стали применять формалин в полимерном состоянии в виде так называемого *формалиновых лепешек*. Приготовление последних крайне просто и состоит в том, что 40% формалин вливают в вакуум-аппарат и выпаривают в нем до выделения из раствора твердых полимеров. При этой операции отгоняется слабый формалин, который конденсируют и пускают в продажу также для целей дезинфекции.

После получения сухого полимера, его дробят в дробилке, растирают в порошок, высушивают и штампуют на таблеточной машине в виде круглых лепешек.

Наконец, заслуживающим внимание медицинским препаратом является *уротропин* $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, который фабричным путем получается следующим образом.

В железных закрытых цилиндрах, снабженных мешалкой, смешивают 40% формалин с эквивалентным количеством нашатырного спирта. Так как при реакции развивается теплота, то для охлаждения смеси внутри цилиндров имеется холодильник.

После реакции жидкость перекачивают в вакуум-аппарат и производят выпаривание до образования кристаллов.

Образовавшиеся кристаллы центрифугируют от маточного щелока и получают сырой уротропин, который, для получения технического продукта, высушивают.

Из полученных маточных щелоков выделяют растворенный уротропин 2—3 раза, выпаривая также в вакуум-аппарате.

Для получения медицинского препарата технический уротропин растворяют в спирте и выкристаллизовывают из него.

Полученные кристаллы просушивают и при помощи ситов сортируют по величине кристаллов.

Кроме применения формалина, как антисептического средства, он, как было упомянуто ранее, имеет большое значение для приготовления препаратов с кислыми сернистокислыми щелочами, поступающие в продажу под различными названиями, напр. *ронгалит*, *гидросульфит* и пр.

Для изготовления этих продуктов заявлено много патентов, один из которых, для иллюстрации способов приготовления приведем здесь.

Смешивают 500 гр. раствора бисульфита натрия, крепостью 40° Б. с 180 гр. 35% формалина. Полученную смесь с 100 гр. цинковой

пыли и соответствующим количеством уксусной кислоты нагревают в продолжении 10 минут до кипения.

Для отделения продукта реакции цинк осаждают содой, раствор отфильтровывают и фильтрат упаривают в вакуум-аппарате.

После чего жидкости дают медленно охладиться и выделяющиеся кристаллы время от времени отсасывают. Вначале кристаллизуется уксуснонатровая соль и маточный щелок все более и более обогащается продуктом реакции; наконец, при определенной концентрации этот продукт начинает выделяться в виде длинных игл, которые, после кристаллизации из воды получается в химически-чистом состоянии, состава $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OSONa} \end{matrix} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Чтобы закончить описание относительно применения формалина, остается указать на значение его в деле приготовления, так называемой *искусственной смолы*, или *бакелита* и *карболита*.

Бакелит представляет продукт взаимодействия формальдегида и фенолов и известен на рынке с 1909 года под именем искусственной смолы.

По одному из патентов на 50 вес. ч. фенола берут 30—70 в. ч. продажного формалина и 1—10 вес. ч. нашатырного спирта с 10—18% аммиака и смешивают в соответствующем сосуде.

При этом реакция может начинаться при обыкновенной температуре, при чем получается два слоя—один водянистый, состоящий из воды и растворимых в ней примесей, другой—маслянистый.

Окончание реакции производят при нагревании в закрытых сосудах с обратным холодильником во избежание потери летучих веществ.

Нагревание ведут до получения определенной вязкости продукта, который желают получить.

Нет необходимости отделять маслянистый слой от водянистого, можно все вместе подвергать нагреванию до получения либо эластичной, полутвердой, или, при обыкновенной температуре, твердой массы.

По Backelands'у существует три сорта бакелита.

1) Продукт А, который при обыкновенной температуре жидок, вязкий, или может быть твердый и хрупкий. Бывает окрашен в желтый цвет, или бесцветен, растворим в спирте, ацетоне, феноле и едком натре. При осторожном нагревании плавится и застывает снова на холоду, образуя также растворимый продукт.

2) Промежуточный продукт В.—твердый и хрупкий при обыкновенной температуре. Нерастворим, но разбухает в ацетоне, феноле и скипидаре; при нагревании размягчается и становится эластичным—гуммиподобным, при охлаждении снова становится твердым и хрупким.

Не смотря на то, что не плавится, но под сильным давлением сваривается и принимает форму сосуда, в котором помещен, а при подходящем нагревании может отвердеть.

чении нескольких часов и, нагрев, при этих условиях вести при более высокой температуре.

Обычно для этого ведут процесс при 160° и давлении 8 атм.

Различные свойства бакелита в трех различных стадиях и легкий переход из одной стадии в другую делают его ценным материалом для переработки.

Только бакелит С не обладает пластическими свойствами и при нагревании его и прессовании не изменяет своих форм.

Поэтому, для получения и отливки каких-нибудь предметов из бакелита, получение последнего вначале ведут до стадии А, или В, после чего жидкий бакелит выливают быстро в формы и нагревают их в бакелизаторе до отвердевания под соответствующим давлением.

Неудобство этого способа состоит в том, что, в виду продолжительности процесса, приходится иметь в наличии много форм, что отзывается на повышении цен, вырабатываемых из бакелита предметов.

Приготовление из бакелита различных предметов можно вести с наполнением его различными примесями, как азбестом, древесными опилками, бумажной массой, слюдой, графитом и пр.

Но при указанном способе изготовления возможно ввести только незначительное количество примесей.

Для введения большего количества примесей берут продукт А и тщательно, в особых мешалках, перемешивают с наполняющими веществами; для этой цели обычно берут бакелит от 20 до 40%.

Полученную смесь вносят в стальные матрицы и нагревают в бакелизаторе при температуре $160-170^{\circ}$ под давлением.

В горячей форме бакелит плавится и связывается с наполняющими примесями, заполняя матрицу; при этом одновременно превращается в бакелит В и под давлением теряет пузырчатость. Образовавшийся бакелит В становится неплавким, а поэтому может быть удален из матрицы без опасения потерять очертания формы; освобожденная матрица может быть употреблена для нового исполнения.

Отформованные таким образом предметы, состоящие из бакелита В уже без формы помещают в бакелизаторе, или в обыкновенную печь для высушивания и нагревают до перехода его в бакелит С.

Вместо продукта А можно взять только измельченный продукт В, смешать его с наполняющими веществами и поместить в матрицы и нагреть под давлением.

Бакелит в настоящее время применяется для изготовления различных предметов и особенное значение имеет в электротехнике при изготовлении различных изолирующих материалов.

В заключение о продуктах сухой перегонки дерева считаем не лишним привести некоторые данные о ввозе в Россию различных продуктов сухой перегонки дерева, а также выработки их по данным фабрично-заводской промышленности Европейской России за 1910—1912 г.г.

Следующая таблица представляет данные о ввозе в Россию уксусной кислоты и ее солей (за исключением кальциевой, натровой, свинцовой и медной), древесного спирта и ацетона*).

Ввоз в Россию.	1909 г.	1910 г.	1911 г.	1912 г.	1913 г.
Уксус. кисл. и ее соли в тыс. п.	2,7	1,9	2,1	4,1	4,3
Древес. спирт и ацетон в т. п.	10,3	8,5	9,4	3,1	8,2

Выработка различных продуктов сухой перегонки дерева по данным „фабр. и заводск. промышленности Европ. России“ 1910—1912, при чем цифры для уксусной кислоты дают сумму выработки технической кислоты и эссенции вместе, принимая среднюю крепость уксусной кислоты 50%.

П р о д у к т ы.	1910 г.	1911 г.	1912 г.
Уксусный порошок тыс. пуд.	184,0	206,4	211,7
Уксусная кислота ” ”	622,2	701,8	706,8
Уксусная кислота сырая ” ”	29,9	28,5	29,9
Дрезесный спирт ” ”	54,3	61,4	55,9
Формалин ” ”	20,9	19,2	19,3
Ацетон ” ”	3,5	5,4	5,6
Уксуснокислый натрий ” ”	11,2	7,4	31,2
Свинцовый сахар ” ”	48,6	44,9	15,5
Уксус древесн. очищенный ” ”	1,2	1,5	1,6
Уксуснокислый цинк ” ”	0,2	0,2	0,2
Сульфидит ” ”	3,8	4,2	4,8

Общие соображения о проектировании заводов сухой перегонки дерева и постройки их.

Для правильного решения вопроса о постройке завода сухой перегонки дерева и эксплуатации его необходимо предварительно детально выяснить экономическую сторону этого дела. Последнее зависит от правильного выбора места для устройства завода, от степени совершенства технического оборудования его, от производительности завода, от разнообразия и качества вырабатываемых про-

*) А. А. Деревягин. Очерк смолокурения и сухой перегонки в России до войны 1918 г.

дуктов, от стоимости оборудования и эксплуатации завода, от рыночных цен и потребления изготавливаемых продуктов и пр.

Выбор места постройки завода. Заводы сухой перегонки обыкновенно устраивались ранее для переработки дров из дач государственных, частновладельческих, арендуемых, или же собственных. Во всех этих случаях необходимо главное внимание обращать на количество могущее пойти в переработку дров, на расстояние завода от места сбыта продуктов и путей сообщения.

Особенное внимание необходимо обращать на сбыт полученного в большом количестве при производстве древесного угля, при этом нужно иметь в виду, что производство будет доходнее в том случае, если сбыт древесного угля будет ближе к месту завода.

Кроме того, если принять вообще незначительную цену на рынке продуктов сухой перегонки, то устройство таких заводов возможно лишь на таком расстоянии от путей сообщения, на которое провоз дров, как топлива, был бы невозможен по своей стоимости, а провоз продуктов сухой перегонки, которых от веса дров получается около 30%, выдержал бы стоимость фрахта. Можно принять, что расстояние завода 20—30 верст от ближайшей железнодорожной станции, или водного пути и от 200—800 верст от больших городов, еще допустимо.

Постройка же при этих условиях завода вблизи металлургических заводов, потребляющих значительное количество древесного угля, весьма желательно и в сильной степени может отразиться в благоприятном смысле на доходах предприятия.

Что касается производительности завода сухой перегонки дерева, то она будет зависеть от цели разработки лесной дачи, от количества находящейся на ней древесины, а также от возможности пользоваться покупными дровами со стороны.

Под целью разработки лесной дачи нужно подразумевать или желание свести лес в кратчайший срок для будущего использования пространства земли под пашни, покосы и пр., или же вести правильное лесное хозяйство с ежегодной рубкой прироста.

Как в первом, так и во втором случае необходимо определить количество дров на десятине, для чего желательно сделать пробную рубку на средних по возрасту и густоте участках, хотя можно принять, что в северном районе у нас березовый лес, в возрасте 50—70 лет, дает от 25 до 40 куб. с. дров с десятины.

При правильном ведении местного хозяйства и вырубке леса для завода, необходимо еще выяснить вопрос о приросте, который, в зависимости от местности, бывает различен и колеблется в широких размерах.

Для последней цели возможно делать обмер ежегодного объема древесины, или же, принимают во внимание подрост молодняка и определяют во сколько лет он становится годным для рубки.

Выяснив эти вопросы, можно без опасения сказать о количестве дров, которое можно взять с разрабатываемой лесной дачи, не опасаясь в обезценивании ее.

При рубке леса, кроме дров, возможно с одной десятины среднего качества березняка получить от 4000 до 5000 пучков хвороста, при еловом лесе—7000—8000 пучков, 1,5 арш. длиною и 6 верш. в диаметре. (На перевязку 1000 штук пучков идет 20—22 фунта жженой железной проволоки № 21).

Кроме того, с каждой десятины при корчевке можно получить от 5—10 куб. с. елового пня, или же смешенного соснового и березового до 15 куб. с.

600 пучков березового хвороста, употребляемые как топливо, равноценны 1 куб. с. еловых дров.

Таким образом, при подсчете количества расходуемого топлива на производство около 1,2—1,4 куб. с. на каждую куб. с. перерабатываемых дров, нужно принять во внимание количества хвороста, пня, а также и древесного угля, если последний не найдет себе сбыта.

Кроме изложенных соображений, при выборе места для завода сухой перегонки, особенное внимание нужно обращать на количество имеющейся на лесной даче воды, в виде реки, пруда, озера и пр. и на расстоянии этих водоемов от местонахождения завода.

Можно в среднем принять, что для завода с переработкой 1000 к. с. дров, необходимо около 25000 ведер воды в сутки; такое количество воды может дать речка с небольшой скоростью течения, шириною 4—6 ар., при средней глубине в 1 арш. Вообще нужно сказать, что близость воды к заводу, достаточное количество ее, а также более низкая температура воды, имеет громадное значение при эксплуатации завода. Точно также большое значение для завода имеет расположение его от места рубки дров. Желательно, чтобы завод находился по возможности в центре леса, этим достигается возможность более легко подвозить ежегодно заготавливаемое для завода количество дров.

Что касается необходимой площади под заводскую усадьбу, то экономить в месте не следует; можно принять, что для завода, перерабатывающего в год 1000 куб. с. дров потребуется не менее 15—20 десятин, при чем около 2 десятин займут постройки завода и жилые помещения, а 10—12 десятин необходимо оставить под склады дров. Последние необходимо складывать свободнее, на открытом месте, что способствует более быстрой просушки дров.

Наконец, последним условием при выборе места для завода является удобный въезд и выезд с усадьбы завода на тракт, или же ближайшую железнодорожную станцию. Это условие первостепенной важности и экономить в расходе на устройство такой дороги не следует.

Выбор типа завода. Обычный тип заводов сухой перегонки в России представляют заводы, вырабатывающие черный или белый порошок и сырой древесный спирт и уголь. Заводы же, перерабатывающие порошок на уксусную кислоту, и сырой древесный спирт на очищенный продукт, считаются единицами.

Для объяснения этого явления необходимо напомнить, что подоб-

ные заводы в большинстве случаев имеют кустарный характер с примитивным оборудованием, стоящим сравнительно дешево. При выработке же более ценных продуктов необходимо затрачивать на оборудование их большие средства, что не под силу бывает нашему кустарю.

Поэтому это обстоятельство не может служить указанием, что при рационально-поставленном деле, не следует страшиться, если на то позволяют средства, устраивать заводы не только с выработкой указанных для кустарных заводов продуктов, но стараться утилизировать все вырабатываемые продукты, получить их в чистом состоянии и вводить в цикл вырабатываемых продуктов и более ценные, выработка которых указана в настоящей книге.

При выяснении типа завода необходимо считаться с требованием рынка относительно выработанных продуктов, а что касается технического оборудования, то с теми данными, которые приведены раньше, при описании конструкции различных приборов и аппаратов, работы на них, выхода продуктов при употреблении различных аппаратов, стоимости их и пр.

Стоимость эксплуатации завода. Расходы по эксплуатации заводов сухой перегонки зависят от количества и качества вырабатываемых продуктов и сырых материалов, от правильного технического оборудования и от умения и знаний лиц, ведущих производство.

Для иллюстрации приведем здесь данные при переработке 1000 куб. с. березовых дров в год, без указания цен, так как последние зависят от различных условий.

Предположим, что завод вырабатывает белый порошок, технический древесный спирт, смолу и уголь.

Примем следующие выходы из 1 куб. с. березовых дров:

белый порошок	20 пуд.
древесный спирт	2,9 „
смола	15 „
угля,	25 „

На каждую куб. с. перегоняемых дров примем дров на отопление 1,4 куб. с.

Для указанной производительности завода необходим следующий штат служащих:

химик—заведующий заводом . . .	1
мастеров	2
конторщик	1
приказчик (он же фельдшер) . . .	1
слесарь-машинист	1
медник	1
печник и плотник	1
сторож	1
конюх	1

почтарь	1
кухарка для рабочих	1
рабочих	18
дворников	2

Для подвозки дров, при рельсовом пути, 3 человека, или 3 человека и 2 лошади.

Для нужд служащих необходимо иметь 2—3 лошади.

Кроме того, нужно принять во внимание расходы: налоги, освещение, почтовые, торговые и ремонт.

Для укупорки порошка на каждые $3\frac{1}{2}$ —4 пуда нужен 1 мешок а для спирта эмалированные клеём бочки, или стеклянные балоны бочки осиновые имеют емкость на 10—12 пуд. спирта.

Для перевозки угля употребляют мочальные кули, а для смолы— бочки емкости на 10—12 пуд.

Оборудование завода теми или другими приборами и аппаратами зависит от продуктов, которые предполагаются вырабатывать. Большинство этих аппаратов рассмотрено раньше. Здесь остается несколько слов сказать о паровом котле, насосах, двигателе, паро и водопроводе, водостоке, рельсовых путях, а также и самом заводском здании.

Паровой котел и дымовая труба. Пар расходуется на заводах сухой перегонки дерева главным образом для упаривания жидкостей и перегонки; сравнительно небольшая часть его расходуется на приведение в действие насосов и паровых машин. Давление в паровых котлах обычно не держат более 5—6 атм. На рационально оборудованных заводах, принимая во внимание многократные перегонки спирта, при очистке его, расход пара на электрическое освещение, возможно принять поверхность нагрева котла $1—1\frac{1}{2}$ кв. ф. на каждую куб. с. перерабатываемых дров в год.

При выборе системы парового котла необходимо, чтобы последний удовлетворял следующим условиям. Он должен обладать по возможности меньшим весом, что необходимо в виду затруднительной перевозки его до завода большей частью по плохим лесным дорогам кроме того, паровой котел должен вмещать большой объем воды, что важно при неравномерном расходе пара при производстве.

Наиболее подходящим типом являются котлы с жаровыми трубами, напр. карновалийской и ланкаширской системы, или же баттарейный котел, иногда применяются водотрубные котлы. С 1 кв. м. поверхности нагрева можно снимать 18—20 килгр. пара и более в 1 час.

Таблица приблизительных размеров паровых котлов вместе с обмуровкой.

Котлы с жаровой трубой.				Котлы водотрубные.			
Поверхность нагрева.	Длина.	Ширина.	Высота.	Поверхность нагрева.	Длина.	Ширина.	Высота.
кв. метр.	М е т р ы.			кв. метр.	М е т р ы.		
6	2,5	1,9	1,8	30	5,0	2,1	4,0
8	3,3	2,0	1,9	35	5,2	2,2	4,1
10	3,8	2,0	1,9	40	5,4	2,3	4,2
15	4,4	2,1	1,9	45	5,6	2,4	4,3
20	5,7	2,2	1,9	50	5,8	2,5	4,4
25	6,5	2,3	2,9	60	6,0	2,6	4,5
30	7,0	2,4	2,9	70	6,1	2,7	4,6
35	7,5	2,5	2,1	80	6,2	2,8	4,7
40	7,8	2,6	2,1	90	6,3	2,9	4,8
50	8,1	2,7	2,2	100	6,4	3,0	4,9
60	8,6	2,8	2,3	125	6,5	3,2	4,0
80	10,1	3,0	2,4	150	6,6	3,5	4,2
				175	6,7	3,7	4,4
				200	6,8	3,9	4,6

Таблица приблизительных размеров котельных помещений.

Поверхность нагрева.	Котлы с жаровой трубой.				Котлы водотрубные.			
	Число котлов.	Размеры котельных помещений.			Число котлов.	Размеры котельных помещений.		
		Длина.	Ширина.	Высота.		Длина.	Ширина.	Высота.
кв. метр.		М е т р ы.				М е т р ы.		
30	1	10,7	3,5	3,6	1	8,8	3,2	5,2
40	1	11,8	3,9	3,7	1	9,4	3,6	5,4
50	1	12,4	4,2	3,8	1	10,0	4,0	5,6
60	1	13,0	4,4	3,9	1	10,4	4,2	5,7
80	1	14,8	4,8	4,0	1	11,0	4,6	5,9
100	2	12,4	6,9	3,8	1	11,6	5,0	6,1
150	2	14,2	7,5	3,9	1	12,2	5,7	6,5
200	3	13,3	10,3	3,9	1	12,8	6,8	6,9
300	4	14,6	13,3	3,9	2	12,2	9,2	6,5
400	5	14,9	16,8	4,0	2	12,8	10,2	6,9
500	7	13,9	22,6	4,0	3	12,5	13,4	6,7
600	8	14,2	25,0	4,0	3	12,8	14,1	6,7

Таблица размеров круглых кирпичных дымовых труб для паровых котлов.

Поверхность нагрева котлов в кв. метр.		30	40	50	60	80	105	130	170	200	250	290	350	400	500	650
Высота трубы.		16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	40	43	46	50
Диаметр трубы.	вверх.	Метры.														
	вниз.															
		0,6	0,6	0,65	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,8	2,0
		1,0	1,0	1,1	1,2	1,3	1,5	1,7	1,9	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,2	3,5

Питание паровых котлов производится при помощи питательных приборов; обычно, ставят два прибора—инжектор и водяной насос. Лучшими инжекторами являются системы „Рестартинг“ и „Кертинг“, а насосы „Вортингтон“.

Для экономии топлива желательно горячую воду на заводе с холодильников, а также конденсационную собирать в отдельный резервуар, оттуда подавать при помощи насоса в котел, при этом необходимо заботиться, чтобы насос для подачи горячей воды был бы установлен ниже резервуара с водой, т.е. чтобы горячая вода поступала к насосу с некоторым напором.

Насосы, водопровод и паропровод. В виду того, что вода при этом производстве играет видную роль, необходимо обращать должное внимание на правильное снабжение завода водой. Подача воды обыкновенно производится при помощи водяных насосов, устанавливаемых, или в самом заводском здании, если водоем, из которого качают воду находится не особенно далеко от завода, или же устраивают особое здание на берегу водоема, где устанавливают свой паровой котел и насос. Последнее надо признать менее экономным при эксплуатации завода.

Принимая расход воды на заводе, перерабатывающим 1000 куб. с. дров в год 1200—1500 ведер в 1 час, следует установить водяной насос с некоторым запасом, напр. производительностью до 2000 вед. в 1 час. Лучшими насосами надо признать системы Вортингтон с двумя цилиндрами—водяным и паровым.

Производительность насосов, указанная в прейс-куранте дается не принимая во внимание сопротивления движения воды по всасывающей и нагнетающей трубам и высоты подъема воды. Поэтому приходится, при выборе насоса, в каждом отдельном случае произвести краткий подсчет производительности насоса, а также правильно определить диаметр трубопроводов. Предположим, что нам необходимо подать в 1 час 60 куб. м. (около 5000 ведер) воды = Q при следующих условиях. Высота всасывания $H_s = 5,5$ м., высота нагнетания $H_d = 42$ м., длина всасывающей трубы L_s — незначительна, длина на-

гнетательной трубы $L_d = 9000$ метр., при давлении пара в котле $P = 5$ атмосфер.

По прейс-куранту насосов находим, что насос с нырялом в 7" диаметра для $Q = 60$ куб. м. в 1 час, имеет нагнетательную трубу, диаметром 5" = 125 м/м. След., количество воды, протекающее в этой трубе в секунду будет $\frac{60.000}{3600} = 16,6$ литров. Из нижеприведенной таблицы по количеству воды 16,6 литров в секунду и при диаметре трубы 125 м/м, находим, что этим данным соответствует скорость $V = 1,5$ литр.

Количество воды $Q = 1000 \cdot \frac{\pi d^2}{4} \cdot v$ в литрах в секунду для труб внутреннего диаметра $d = 100 - 500$ м/м при скорости воды $v = 0,4 - 2$ м в секунду; d и v выражены в метрах.

d в м/м	Скорость воды v в литрах в секунду.										
	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
100	3.142	3.927	4.712	5.498	6.283	7.069	7.854	9.817	11.781	13.744	15.708
125	4.909	6.136	7.363	8.590	9.817	11.045	12.272	15.340	18.408	21.476	24.544
150	7.069	8.836	10.603	12.370	14.137	15.904	17.672	22.089	26.507	30.925	35.343
200	12.566	15.708	18.850	21.991	25.133	28.274	31.416	39.270	47.124	54.978	62.832
250	19.635	24.544	29.452	34.361	39.270	44.179	49.087	61.359	73.631	85.903	98.175
300	28.274	35.343	42.411	49.480	56.549	63.617	70.686	88.357	106.03	123.70	141.37
350	38.485	48.106	57.727	67.348	76.969	86.590	96.211	120.26	144.32	168.37	192.42
400	50.266	62.832	75.398	87.965	100.53	113.10	125.66	157.08	188.50	219.91	251.33
450	63.617	79.522	95.426	111.33	127.23	143.14	159.04	198.80	238.57	278.33	318.09
500	78.540	98.175	117.81	137.45	157.08	176.72	196.35	245.44	294.53	343.61	392.70

При отыскивании промежуточных значений пользуются тем, что количество воды прямо пропорциональны скоростям и квадратам диаметров труб.

Так, напр., если для $d = 200$ м/м и $v = 1,5$ м. в секунду $Q = 47,124$ литра в секунду, то для $d_1 = 225$ м/м и $v_1 = 1,4$ м. в секунду $Q_1 = 47,124 \left(\frac{225}{200} \right)^2 \cdot \frac{1,4}{1,5} = 55,70$ литров в секунду.

Аналогичным путем определяется скорость при данном количестве воды и данном диаметре труб, так, при $Q = 40$ литр в секунду и $d = 175$ м/м, из таблицы находим для $Q_1 = 39.270$ литр в секунду, при $d_1 = 200$ м/м и $v_1 = 1,25$ м. в секунду; тогда из пропорции $\frac{Q}{Q_1} = \frac{v}{v_1} \left(\frac{d}{d_1} \right)^2$, определяем $v = \frac{Q}{Q_1} \left(\frac{d_1}{d} \right)^2 \cdot v_1 = \frac{40}{39,27} \left(\frac{200}{175} \right)^2 \cdot 1,25 = 1,66$ м. в секунду.

По нижеприведенной формуле вычисляют потерю напора в трубах от трения = 2,1345 м. на каждые 100 м. длины водопровода; при нашей длине $L_d = 9000$ м., эта потеря выразится $90 \cdot 2,1345 = 192$ м., след., общая высота под'ема воды будет $192 + 5,5 + 42 =$ около 240 метр.

Подсчитав таким же образом для 6" и 7" труб найдем, что высота подъема для 6" трубы—121 м., а для 7"—80 метр.

Сопоставляя эти данные, находим, что при 5" трубе должно развиться давление $\frac{240}{10}$ = около 24 атм., при 6"— $\frac{121}{10}$ = около 12 атм. и при 7"—около $\frac{80}{10}$ = 8 атм., где давление 10 м. водяного столба принято за 1 атмосферу.

На основании этого подсчета приходим к заключению, что 5" труба при этих условиях, вследствие высокого давления не годится. Приходится остановиться на 6", или 7" трубе и уже на этом основании подсчитать, что будет экономичнее по стоимости насоса и труб. Указанную ранее потерю напора можно вычислить по формуле.

$$w = s \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{v^2}{2g}$$

w—потеря напора в метрах от трения для гладких чугунных труб при l = 100 м.

s—коэффициент по Лангу = $0,02 + \frac{0,004}{\sqrt{v}}$.

l—длина труб в метрах

d—внутренний диаметр труб в метрах

v—скорость воды в трубах в метр. в секунду

g—ускорение силы тяжести = 9,81 м. в секунду.

Вода от магистрали подается в водяной бак, установленный на чердаке заводского здания на 3—4 арш. выше дефлегматоров колонных аппаратов; из этого бака вода, под напором, самотеком поступает в заводскую линию и распределяется на производство.

Напорный водяной бак может быть деревянный, или железный, емкостью примерно на 1—2 часовой запас воды.

Вершков на 4—6 от верхнего края бака в него вставляется труба соответствующего диаметра, служащая для выхода воды из бака, в случае его переполнения.

Эта труба опускается вниз в сточную канаву.

Водопроводные трубы, вне здания, обыкновенно прокладываются в земле, ниже линии промерзания грунта т. е. на 2—3 арш. от поверхности земли.

В заводском здании трубы прокладывают или около стен, или подвешиваются к потолку; для предохранения их от действия кислых паров, они осмоляются.

Для указанной производительности завода на 1000 куб. с. дров в год, от напорного бака прокладывают две магистрали, диаметром каждая по 4", одна идет к холодильникам ретортного отделения, а другая к дистилляционным аппаратам.

От главных магистралей отходят трубы 1"—1 1/4" диаметром к холодильникам.

На водяных трубах, по возможности чаще, ставят пожарные краны.

Что касается паропроводных труб, то для указанной производительности завода необходимо провести две магистральных трубы, диаметром 4", а уже от них брать пар к месту потребления более тонкими трубами.

Одна магистраль от сухопарника подает пар для парового насоса, инжекторов и машин, а другая служит для питания перегонного отделения.

Паропровод подвешивается к потолку здания, или устанавливается на железных кронштейнах, укрепленных в стене здания. Трубам дается некоторый уклон для стока конденсационной воды во избежание, в случае зимних остановок завода, замерзания труб.

Все паровые трубы необходимо, для уменьшения потери тепла, тщательно изолировать. Изолировка производится различными материалами: пробкой, войлоком, асбестом, инфузорной землей и пр.

Двигатели. Обычно, двигателями на заводах сухой перегонки дерева являются паровые машины, хотя в настоящее время несравненно экономичнее ставить двигатели внутреннего сгорания, т. е. нефтяные. Мощность двигателя рассчитывается в зависимости от потребления силы на заводе различными аппаратами и приборами, что было указано ранее. Чтобы судить об экономичности работы двигателей приведем здесь следующие данные.

Для паровых машин приблизительный расход пара на одну силу в 1 час.

Одноцилиндров. машины без конденсации и без расширения пара. 25—40 клгр.

Одноцилиндров. машины без конденсаций с расширением пара 16—25 "

Одноцилиндр. машины с конденсацией пара . 12—16 "

" " лучшей конструкции . 10—12 "

Паровой машины Компаунд 8—12 "

" " " тройного расшир. 7—10 "

Расход воды на конденсацию при впрыскивании 20—30 клгр. на 1 клгр. пара.

Обыкновенные нефтяные двигатели расходуют на силу—час при полной нагрузке 0,8—1 фунт нефти и воды на охлаждение около $\frac{1}{4}$ ведра.

Двигатели нефтяные „Дизель“ при полной нагрузке, в зависимости от мощности, расходуют от 0,45—0,50 фунт. нефти на силу—час и воды до $1\frac{1}{4}$ ведра.

Водостоки на заводе представляют существенную часть оборудования для вывода с завода воды и различных отбросов.

Для этой цели в различных местах заводского помещения, в зависимости от расположения аппаратов, устраиваются сточные канавы прямо в грунте с небольшим уклоном.

Сточные канавы могут быть или в виде деревянных желобов, или же, что прочнее, кирпичные, оштукатуренные цементом, или бетонные.

Сточную воды, выходящую из холодильников, можно непосредственно, как чистую, спускать в естественные водоемы, находящиеся около завода, напр. реку, пруд и пр.

Что же касается до воды, загрязненной различными отбросами, то приходится, при рациональном устройстве, сооружать для очистки ее довольно сложные сооружения, состоящие из отстойников, фильтров и пр. и уже после очистки спускать в водоемы.

Твердые сухие отбросы обычно вывозятся по возможности дальше от завода и сваливаются в такие места, которые не могли бы причинить вреда окружающим жителям.

Рельсовый путь. Для подвозки дров к ретортам, упакованного товара в кладовые, отвозки различных отбросов на свалку и пр. на благоустроенном заводе необходимо устройство рельсового пути. Этим значительно сокращается время и труд при различного рода передвижениях материалов.

При устройстве рельсового пути следует заботиться, чтобы уклон его не превышал 0,01 (отношение под'ема к длине пути); в противном случае передвижение вагонеток становится затруднительным.

Для рельсового пути применяют 65, или 72 м/м рельсы, легкие, двутавровые балки, а иногда угловое железо, размерами $1\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{2} \times \frac{3}{16}$ '' прикрепляющиеся к брусам из расчетверенных 4-х вершковых бревен.

Рельсы укладываются на шпалы из горбылей, расположенные в расстоянии 1—1 $\frac{1}{2}$ арш., последние обыкновенно засыпаются землей.

Ширина колеи обыкновенно делается 25—28''.

На крутых поворотах и на крестовых разветвлениях путей устанавливаются поворотные круги.

Здание. Заводское здание может быть устроено или каменное из кирпича, или деревянное. Число этажей зависит от продуктов, которые вырабатываются на заводе. При установке перегонных аппаратов для спирта и уксусной кислоты, эта часть здания должна быть по крайней мере не менее 2-х этажей.

При проектировании завода необходимо ретортное отделение делать совершенно отдельно, в виду большой опасности его в пожарном отношении.

Точно также необходимо выделить как машинное отделение, где будут сосредоточены двигатель, насосы, компрессор и пр., так равно и помещение для парового котла. Кроме того, следует обратить внимание на устройство здесь же, в заводском здании, помещения для химической лаборатории.

В заключение не лишнее привести для иллюстрации краткую смету на постройку и оборудование завода сухой перегонкой березовых дров на 800 куб. с. в год и эксплуатационную смету завода

при 6 ретортах, емкостью каждая на $\frac{1}{2}$ куб. с. при годовой переработке 800 куб. с. дров¹⁾.

Смета на постройку и оборудования завода.

6 реторт железных вертикальн. (вес каждой 200 пуд.)	4.800	р.
6 печей к ним с вмазкой.	4.800	„
6 холодильников.	3.000	„
6 шлемов с разделителями.	900	„
6 газовых печей.	300	„
10 кв. саж. чугунных плит 1" толщины.	500	„
Дымовые каналы и труба	1.500	„
Баки деревянные 20 шт.	1.400	„
Трехкубовый аппарат 1 ш.	5.000	„
Арматура, бронзовый насос, медные трубы, краны, конденсационные горшки, паровой элеватор Кертинга, взмешиватель для извести Кертинга.	1.800	„
Выпарительные чаши 1 ш.	1.000	„
Спирто-ректификационные колонки—2 шт.	3.200	„
Паровой котел с поверхн. нагрева 680 кв. ф.—1 ш.	4.000	„
Насосы, трубопроводы.	1.800	„
Деревянные и железные чаны	1.000	„
Заводские строения	5.000	„
Строения жилые и разные.	5.000	„
Итого		45.000 р.

Эксплуатационная смета завода.

Предполагается выработать:

	Колич.	Цена.	Сумма.
Угля березового	48.000 п.	— р. 15 к.	7.200 р.
Порошка 82%	15.000 „	1 „ 40 „	21.000 „
Спирта мет. 95%	2.000 „	8 „ — „	16.000 „
Смолы 95%	8.000 „	— „ 50 „	4.000 „
Итого			48.200 р.
Стоимость завода.			45.000 р.
Оборотный капитал (заготовка дров и извести)			15.000 „
$\frac{1}{2}$ годов. хранение готовых продуктов.			25.000 „
			82.000 р.

¹⁾ Взято из книги Н. Квятковского. Практическое руководство по сухой перегонке дерева (по расценке 1904 г.).

Потребуется:

Плата рабочим и мастерам	8.000 р.
Дров березов. для перегонки 800×9	7.200 „
„ „ „ отопления 540×10	5.400 „
Извести 8000 . 20 к.	1.600 „
Освещение и смазка.	800 „
Упаковка и погрузка	1.500 „
Страховка	800 „
Амортизация 10%	4.500 „
Администрация и контора.	5.400 „
Права и разные расходы	600 „
Итого	35.800 р.
Прибыль	12.400 „
	<hr/> 48.200 р.

Химический анализ продуктов сухой перегонки дерева.

При описании получения различных продуктов сухой перегонки в соответствующих местах были приведены краткие сведения по испытанию, как сырых исходных материалов, так равно и готовых продуктов; в настоящую главу мы выделим более подробное описание некоторых методов анализа готовых продуктов, как напр., уксусно-кальциевой соли, метилового спирта и др., а также промежуточных продуктов производства*.

Исследование уксуснокальциевой соли. Уксусный порошок, как известно, служит исходным метериалом для получения уксусной кислоты и ацетона, поэтому, при испытании его, необходимо обращать должное внимание на чистоту его, определяя в последнем содержание уксусной кислоты и перечисляя последнюю на уксуснокальциевую соль.

Значительным поставщиком этого продукта является Америка, которая обычно дает порошок с содержанием 80—82% чистой уксуснокальциевой соли, при чем до исследования порошок высушивают при 125°C . до постоянного веса.

Исследование ведут обыкновенно методом Фразениуса, заключающимся в отгонке уксусной кислоты из порошка, при обработке последнего менее летучей кислотой.

Особенное внимание при подобном исследовании необходимо обращать на правильный отбор из анализируемой партии товара, так называемой средней пробы.

Отбирание средней пробы при самом производстве порошка не представляет особенных затруднений, стоит только из каждой партии,

*) Klar m. Technologic Holzverkohlung. 1910.

после высушивания и во время наполнения мешков или бочек, брать пробу и помещать в плотно закупоривающуюся склянку. Как только количество упакованного порошка достигнет по весу нагрузки вагона, то собранные пробы в склянке отсылают для исследования в лабораторию. Несравненно труднее взять среднюю пробу из купленного порошка, находящегося в мешках, или бочках, в особенности, если имеют большую партию.

При взятии пробы нет возможности откупоривать каждое место, поэтому удовлетворяются отбором пробы через каждые 5, или 10 бочек; принимая же во внимание, что качество порошка даже в одной и той же упаковке может быть различно в разных слоях, что зависит от влияния погоды (дождь и пр.), а также от преднамеренной укупорки хороших качеств порошка сверху, рекомендуется при взятии пробы, последнюю извлекать из разных слоев.

Последнее можно сделать особым шупом для отборки пробы, состоящим из длинной латунной трубки, диаметром около 15 м/м.

Все отобранные пробы сыплются в плотно закрывающуюся склянку и отправляются для анализа.

При производстве анализа употребляют стеклянную реторту, емкостью около 200 куб. с.; горло реторты соединяется с обыкновенным холодильником. Либиха, а в тубулус ее сверху вставляется на пробке стеклянная трубка, доходящая почти до дна реторты. Через эту трубку впускают пар, получаемый или в колбе или же в жестяном, или медном резервуаре; в эти резервуары вставляется открытая предохранительная трубка, примерно около 2 метр. длиною, дабы иметь возможность получать пар под некоторым давлением.

Реторта помещается на обыкновенную, или лучше асбестовую сетку и подогревается при помощи газовой, спиртовой, или керосиновой горелки.

Отвешивают на весах 5 гр. анализируемого порошка и через тубулус реторты всыпают его в последнюю; для этой операции возможно применить бумажную воронку, которую вставляют в тубулус; остатки соли, приставшие к поверхности бумаги смывают водой в количестве около 50 куб. с., после чего туда же вливают 50 куб. с. чистой фосфорной кислоты, уд. в. 1,2, заботясь о том, чтобы капли кислоты не попали на внутреннюю поверхность шейки реторты.

После указанной загрузки материалов в реторту, последнюю соединяют с источником пара и холодильником; по трубке, подводящей пар, для ругулировки последнего устанавливают кран, или зажим.

Под конец трубки холодильника устанавливают измерительную колбу с меткой в 500 куб. с. и сперва нагревают осторожно реторту без впуска пара.

При начавшейся дистилляции, нагревание можно усилить до образования густой жидкости в реторте, после чего нагрев ослабляют и продолжают нагревать до появления вспенивания массы, что указывает на удаление почти всей воды.

После этого начинают впуск в реторту пара и ее продолжают нагревать для уменьшения конденсации пара в реторте.

В этих условиях отгоняют 500 куб. с. дистиллата и операцию заканчивают.

Чтобы быть уверенным в полной отгонки уксусной кислоты, дистилляцию продолжают еще и собирают дистиллат в количестве 100 куб. с., которые и оттитровывают самостоятельно.

Полученный дистиллат испытывают на присутствие в нем соляной кислоты; на образование незначительной мути от раствора азотнокислого серебра не обращают внимания; кроме того дистиллат необходимо испытать на присутствие фосфорной кислоты, которая может попадать в последний случайно в виде брызг вместе с парами воды.

При отсутствии соляной и фосфорной кислот, дистиллат титруют нормальным раствором едкого натрия, применяя в качестве индикатора финолфталеин. Называя через n число куб. с. нормального раствора едкого натрия, пошедших для нейтрализации уксусной кислоты; через p —количество взятого для анализа порошка в гр., имеем % содержание уксуснокислого кальция в порошке $\frac{n \cdot 0,079 \cdot 100}{p}$, где

0,079 гр. количество уксуснокислого кальция соответствующее израсходованному при титровании 1 куб. с. нормального раствора едкого натрия.

Метод определения уксусной кислоты, описанный выше, хотя и вполне достаточен для технических целей, но страдает той неточностью, что вместе с уксусной кислотой отгоняются также весьма незначительное количество гомологов уксусной кислоты, содержащихся в порошке и таким образом присутствие их в дистиллате влияет на титрование.

Что касается исследования уксуснонатровой соли, а также различных щелоков, то метод анализа остается тот же.

Исследование подсмольной воды (сырого древесного уксуса).

Всем, конечно, известно, что контроль производства для правильного ведения последнего, необходим; вот почему определение в подсмольной воде уксусной кислоты и древесного спирта представляет существенное значение при оценке процесса сухой перегонки дерева.

В продажу, как торговый продукт, подсмольная вода—поступает в незначительном количестве, главным образом для фармацевтических целей в виде сырого уксуса с содержанием 6% уксусной кислоты и перегнанной подсмольной воды с тем же содержанием уксусной кислоты.

Первый продукт получается после отгонки из него древесного спирта и разбавления остатка водой до содержания 6% уксусной кислоты.

Второй продукт, т. е. перегнанная подсмольная вода, получается после отделения из нее спирта, дистилляции ее и разбавлении дистиллата водой до содержания в нем 6% уксусной кислоты.

Определение содержания уксусной кислоты в сыром уксусе можно производить или непосредственно титрованием без предварительной перегонки, или же титровать его после дистилляции.

Титрование подсмольной воды, свободной от смолистых веществ, не представляет никаких затруднений. Эту операцию ведут в присутствии фенолфталеина нормальным раствором едкого натра, 1 куб. с. которого соответствует содержанию 0,06 гр. уксусной кислоты, причем изменение окраски происходит весьма резко.

При содержании же в уксусе смолистых веществ изменение окраски наблюдать весьма затруднительно, поэтому анализируемую подсмольную воду разбавляют водой 1 к 10 и титруют децинормальным раствором едкого натра, 1 куб. с. которого соответствует содержанию в растворе 0,006 уксусной кислоты.

При значительном содержании смолистых веществ, которые с едким натром дают интенсивное окрашивание, указанным приемом при титровании невозможно определить конец реакции; в виду этого конец реакции определяют по смачивании капель раствора лакмусовой, или фенолфталеиновой бумажки.

В заключение остается указать, что приведенные данные, что каждый израсходованный куб. с. норм. раствора щелочи при титровании соответствует содержанию в растворе 0,06 гр. уксусной кислоты, не будут правильным, так как щелочь идет для нейтрализации, помимо уксусной кислоты, и других продуктов, напр., смоляных кислот, фенола, крезола и пр.

Вследствие этого найденное содержание уксусной кислоты всегда будет несколько преувеличенным.

В виду этого, для получения более точных результатов подсмольную воду дистиллируют и содержание уксусной кислоты определяют титрованием уже в дистиллате.

Для подобного определения 100 куб. с. сырой подсмольной воды помещают в колбу, или реторту, соединенную с Либиховским холодильником и нагревают постепенно на масляной бане до температуры не выше 140° Ц. Нагревание ведут до тех пор, пока перестанет выделяться дистиллат, который собирают в измерительную колбу, емкостью 150 куб. с.

Обычно в колбе остается смола в количестве около 10 куб. с.; этот остаток смолы содержит еще уксусную кислоту, которую отгоняют следующим образом: в охлажденную колбу прибавляют 50 куб. с. воды и, при нагревании на масляной бане, и лучше еще при одновременном пропускании во внутрь колбы пара, производят дистилляцию до тех пор, пока перестанет с погонном итти уксусная кислота.

Полученный дистиллат дополняют водой до 150 куб. с. и берут для титрования нормальным раствором едкого натра по 25 куб. с.

Расчет ведут на количество 80% белого порошка, который возможно получить из 1 литра подсмольной воды. Называя через n — количество израсходованных куб. с. нормального раствора едкого натра,

получим из 1 литра подсмольной воды 80% белого порошка = п. 5,9.

Для полной оценки подсмольной воды, в последней определяют содержание древесного спирта.

Вследствие незначительного содержания в подсмольной воде спирта, исследование ведут отгонкой последнего из 1 литра подсмольной воды; для последней цели употребляют колбу, емкостью около 1,5 литра, в нее наливают точно 1 литр испытуемой подсмольной воды и отгоняют на водяной бане около 50% взятого объема.

Полученный дестиллат нейтрализуют слабым известковым молоком, или, что лучше едким натром и снова, для отделения спирта, отгоняют около 50% жидкости.

Полученный дестиллат, вследствие незначительного содержания спирта, а также вследствие содержания уксуснометилового эфира, не может быть испытан на уд. вес для определения содержания метилового спирта; поэтому его подвергают еще раз подобной же перегонке с едким натром и определяют точно полученный объем дестиллата при 15° Ц.

Далее весами Мора, или Вестфаля определяют удельный вес и с помощью таблиц определяют содержание спирта. Предположим, что после третьей перегонки мы получили 400 куб. с. дестиллата, уд. вес 0,9884 при 15° Ц.; по таблице Windisch'a определяют, что содержание спирта в этом дестиллате соответствует 7% весовым.

Таким образом, в 400 \cdot 0,9884 = 395,36 гр. дестиллата (при 7% спирта содержится последнего $\frac{395,36 \cdot 7}{100} = 27,67$ гр., след. из 1 литра

подсмольной воды возможно получить 80% спирта $\frac{27,67 \cdot 100}{80} = 34,5$ гр.

Нужно также заметить, что при этом определении совместно со спиртом всегда содержатся и другие продукты, как, напр., ацетон, ацетальдегид, аллиловый спирт и пр., которые влияют в большей, или меньшей степени на результаты определения уд. веса, а след., и на определение содержания древесного спирта.

Для более точного определения только метилового спирта возможно воспользоваться способом Zeisel и Stritar ¹⁾.

Берут 90 куб. с. фильтрованной подсмольной воды и вливают в измерительную колбу с меткой в 100 куб. с., нейтрализуют содой и дополняют водой до 100 куб. с. Снова фильтруют в колбу, емкостью 250 куб. с. и отгоняют из 90 куб. с. прозрачной жидкости половину, сделав жидкость сильно щелочной. Во избежание толчков и вспенивания прибавляют кусочки стекла и 2—3 капли жидкого парафина.

Приемником для дестиллата служит по Büttner'y и Wislicenus'y ²⁾ трубка Аллина, наполненная стеклянными шариками.

Полученный дестиллат обрабатывают 0,5 гр. животного угля и фильтруют через 9 см фильтр в колбу, емкостью 100 куб. с. Колбу

¹⁾ Zestschr. f. analyt. Chemie 29, 359; 42, 579; 43, 387, 394.

²⁾ Journ. für praktische Chemie N. F. 79. 1909, 177.

и фильтр повторно промывают водой и промывную воду собирают в ту же колбу, после чего добавляют водой до метки в 100 куб. с. и тщательно взбалтывают.

25 куб. с., таким образом, подготовленной жидкости смешивают с 10 куб. с. дымящейся иодистоводородной кислоты, уд. в. 1,7 и дестиллируют при умеренном пропускании в колбу струи углекислоты ¹⁾.

Образующиеся при этом пары иодистого метила пропускают в спиртовой раствор азотнокислого серебра; получение прозрачного раствора над осадком иодистого серебра, спустя 1—1½ часа указывает на окончание отгонки иодистого метила. Пары иодистого метила предварительно следует пропускать через промывной аппарат, содержащий около 10 куб. с. воды и ¼—½ гр. измельченного красного фосфора; эта предосторожность необходима для улавливания могущего выделяться при этом процессе иодистого водорода.

После окончания дестилляции содержимое приемника переливают в большой стакан, разбавляют 8—10 кратным количеством воды, подкисляют несколькими каплями азотной кислоты и нагревают в течение ½ часа на водяной бане. После чего фильтруют через трубку Аллина с асбестом, высушивают на пламени горелки при просасывании струи воздуха и взвешивают образовавшееся сухое иодистое серебро. По весу последнего производят расчет количества метилового спирта в испытуемой подсмольной воде, принимая, что 225 в. ч. иодистого серебра соответствуют 142 в. ч. иодистого метила, или 32 в. ч. метилового спирта.

По данным Büttner'a Wislicenus'a ²⁾ этот способ дает хорошо согласующиеся между собой результаты.

В практике весьма редко приходится определять количество чистого метилового спирта и обычно довольствуются определением древесного спирта в смеси ацетона, альдегидов и пр., как было описано выше.

Что касается определения количества ацетона в сыром древесном спирте, то для этой цели применяют способ Messinger'a; для определения вообще кетонов служит способ Denigés ³⁾. Büttner и Wislicenus ⁴⁾ дают следующий способ определения ацетона.

25 куб. с. дестиллата, получаемого, как выше было описано при определении метилового спирта, окисляют 10 куб. с. 10% перекиси водорода и смешивают с 25 куб. с. раствора серноокислой ртути. Последнюю готовят обработкой 5 гр. красной окиси ртути, теплой смесью из 20 куб. с. концентрированной серной кислоты с 100 куб. с. воды.

Смесь нагревается в склянке на водяной бане в течение 10 ми-

¹⁾ Zeitschr. für analytische Chemie 42, 579.

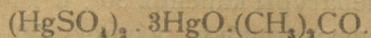
²⁾ Journ. f. praktische Chemie 79, 185.

³⁾ Compt. rend. 127, 963.

⁴⁾ Journal. für praktische Chemie 79, 188.

нут, полученный осадок отфильтровывают через взвешенный фильтр и высушивают при 90° Ц. до постоянного веса.

Расчет количества кетонов ведут на ацетон, принимая, что высушенный осадок имеет следующий состав.



Кроме уксусной кислоты, ее гомологов, древесного спирта, кетонов и смолы, подсмольная вода содержит еще значительное количество восстанавливающих веществ, как напр. муравьиную кислоту, альдегид. Последние определяются по Büttner'у и Wislicenus'у восстановлением серебряного раствора следующим образом.

10 куб. с. подсмольной воды (при значительном содержании альдегида только 5 куб. с.) смешивают с 20 куб. с. аммиака и 100 куб. с. децинормального раствора азотнокислого серебра и нагревают в течение 8 часов в кипящей водяной бане в толстостенной закрытой стеклянке. После охлаждения разбавляют водой до 500 куб. с. и фильтруют восстановившееся серебро. Темно-коричневый фильтрат для обесцвечивания в течение часа обрабатывают животным углем. К обесцвеченному фильтрату прибавляют азотной кислоты и оставшееся невосстановленное серебро определяют титрованием роданистым аммонием в присутствии, в качестве индикатора, железных квасцов.

На основании этого производят расчет количества восстановленного серебра и перечисляют на уксусный альдегид.

Исследование ацетона.

При описании производства ацетона было уже указано, что главное применение ацетон находит при изготовлении определенных сортов бездымного пороха и что для этой цели ацетон должен обладать строго определенными качествами; испытание в этом отношении было дано выше.

Далее, ацетон, как мы видели выше, применяется в химической промышленности, напр. при изготовлении хлороформа, иодоформа и др.; точно также и для этой цели он должен обладать известной чистотой.

Английское испытание ацетона при помощи $1/10\%$ раствора марганцевокалиевой соли может применимо быть и для этих сортов ацетона, но возможно это требование понизить, т. е. при смешении 100 куб. с. ацетона с 1 куб. с. $1/10\%$ раствора марганцевокалиевой соли характерное окрашивание смеси должно оставаться в продолжение 5 минут, вместо английского требования—30 минут.

Испытание ацетонного масла по Швейцарским требованиям. Ацетонный погон должен состоять из 40—50% метилэтилкетона и 40—60% ацетонного масла.

Окраска. Ацетонный погон должен быть совершенно прозрачный и быть лимонно-желтого цвета.

Удельный вес при 15° Ц. достигает около 0,850.

Температура кипения. Ацетонный погон при давлении 760 мм должен кипеть в пределах между 69 и 110° Ц. В медную коническую колбу, емкостью 1 литр, помещают 500 куб. с. испытуемого продукта и нагревают. До температуры кипения 80°, в качестве ректификационного прибора, применяют трубку, длиною 50 см. От температуры кипения 80° Ц. употребляют для той же цели дефлегматор, длиною 25 см с двумя шариками.

Скорость перегонки должна быть такова, чтобы в 1 минуту отгонялось 5—6 куб. с. жидкости.

При подобной дистилляции должны получиться следующие результаты.

Перегоняются в пределах:

от 69—70° Ц.	— около 40—45%
„ 75—80° „	— „ 10 %
„ 80—150° „	— „ 35—40%
„ 150—180° „	— свыше 10%

Растворимость в воде. Погон между 69 и 80° Ц. должен растворяться в воде почти полностью; в градуированный стеклянный цилиндр с пробкой вливают 10 куб. с. испытуемого погона, 40 куб. с. воды и сильно взбалтывают. После 1/2 часового стояния из 10 куб. с. погона при температуре 15° Ц. должно раствориться в воде по меньшей мере 6,5 куб. с.

Отношение к раствору едкого натра. При взбалтывании 20 куб. с. ацетонного погона с 30 куб. с. раствора едкого натра, уд. в. 1,35 при 1/2 часовом стоянии не должен выделяться слой более, чем 1 куб. с.

Отношение к брому 100 куб. с. раствора, содержащего в литре 2,447 гр. бромноватокалиевой соли и 8,719 гр. бромистого калия с 20 куб. с. разбавленной серной кислоты (1 : 3), смешивают с испытуемым ацетонным маслом. Для обесцвечивания бурой жидкости должно израсходываться не менее, чем 4 куб. с. ацетонного погона.

Содержание кетонов определяется объемным путем по способу Messinger'a следующим образом.

20 куб. с. смеси из 10 куб. с. испытуемого ацетонного масла в литре воды смешивают с 30 куб. с. двунормального раствора едкого натра и каплями туда же, при взбалтывании, прибавляют 75 куб. с. $\frac{N}{5}$ нормального раствора иода.

После двухчасового стояния к жидкости прибавляют 30 куб. с. серной кислоты (100 гр. в литре) и выделившийся иод оттитровывают децинормальным раствором гипосульфита.

Называя через J—молекулярный вес иода, через A—молекулярный вес кетонов, выраженный в ацетоне, S—удельный вес этого кетона, через N—число куб. с. прибавленного иода и n—число пошед-

ших куб. с. гипосульфита при титровании, получим содержание кетона в процентах:

$$\frac{\frac{A}{3J} \left(N - \frac{n}{2} \cdot 0,0254 \right) \cdot \frac{100}{2}}{S} = \% \text{ кетона.}$$

Умножая число вошедшего в реакцию куб. с. иода $\left(N - \frac{n}{2} \right)$ на 1,5, получил приблизительно $\%$ содержание кетонов.

Содержание в ацетонном масле кетонов, вычисленных по вышеприведенной формуле и определенных по методу Messinger'a должно быть по крайней мере 90%.

Испытание при помощи фенилгидразина. 0,05% водный раствор испытуемого ацетонного масла с концентрированным раствором хлористого фенилгидразина (2 ч. хлористого фенилгидразина, 3 ч. уксусонатриевой соли в 12—15 ч. воды) дает еще заметную реакцию муть).

Исследование уксусной кислоты.

Испытание технической уксусной кислоты, уксусной эссенции и ледяной уксусной кислоты было приведено выше при описании выработки этих материалов; здесь мы приведем описание способов исследования сырой уксусной кислоты, полученной в производстве при помощи соляной и серной кислоты.

При получении уксусной кислоты разложением порошка соляной кислотой образуется продукт с содержанием около 45% уксусной кислоты, некоторого количества смолистых веществ, гомологов уксусной кислоты и соляной кислоты.

Для анализа отвешивают на обыкновенных тарирных весах 20 гр. анализируемой кислоты с точностью до 0,05 гр., разбавляют водой до 100 куб. с. и для титрования берут по 5 куб. с. (1 гр. уксусной кислоты). Титрование ведут нормальным раствором едкого натра.

Для определения соляной кислоты поступают следующим образом. Берут 5 куб. с. разбавленной уксусной кислоты (1 гр. уксусной кислоты) и в виду того, что едкий натрий обычно содержит хлористые соединения, нейтрализуют полунормальным раствором аммиака без прибавления индикатора; при чем полунормального раствора аммиака берут в два раза более, чем нормального раствора едкого натрия.

Образовавшийся хлористый аммоний, после прибавления небольшого количества раствора хромокалиевой соли, титруют обычным путем при помощи децинормального раствора ляписа.

Если обозначим число израсходованных куб. с. децинормального раствора ляписа через а, а через n — израсходованное количество

куб. сант. нормального раствора едкого натрия, то % содержание по весу уксусной кислоты выразится следующей формулой:

$$\left(n - \frac{a}{10} \right) \cdot 0,0604 \text{ вес } \%$$

При разложении уксусного порошка серной кислотой без вакуума получается продукт с содержанием 72—75% уксусной кислоты с примесью сернистого ангидрида.

При работе же в вакуум-аппарат концентрация уксусной кислоты повышается до 80%, при чем сернистого газа в этом случае имеются лишь следы.

В обыкновенной сырой уксусной кислоте, помимо последней, содержится еще сернистый ангидрид, сероводород и серная кислота.

Определение общего количества кислот производится обычным титрованием нормальным раствором едкого натра, а сернистая кислота титруется децинормальным раствором иода.

Для производства испытания анализируемую уксусную кислоту разбавляют водой на столько, чтобы содержание в ней сернистого ангидрида было бы не более 0,05%.

Отвешивают 20 гр. уксусной кислоты и в измерительной колбе разбавляют водой до 100 куб. с.; для титрования берут по 5 куб. с. (1 гр. сырой уксусной кислоты) и титруют в присутствии фенолфта-леина нормальным раствором едкого натра.

Далее берут 5 куб. с. (1 гр. сырой уксусной кислоты) и разбавляют до 100 куб. с. водой; для анализа берут 50 куб. с. (0,5 гр. сырой уксусной кислоты) и вливают в 10 куб. с. децинормального раствора иода, избыток которого оттитровывают децинормальным раствором гипосульфита.

Называя через n —число куб. с. употребленного нормального раствора едкого натра для 1 гр. = 5 куб. с. (20 : 100) сырой уксусной кислоты; a —число куб. с. употребленного децинормального раствора иода для 0,5 гр. = 50 куб. с. (1 : 100) сырой уксусной кислоты, весовое % содержание уксусной кислоты получим из формулы

$$\left(n - \frac{2a}{10} \right) \cdot 0,0604.$$

Исследование древесного спирта.

Крепость древесного спирта обычно измеряется при помощи различных спиртомеров; в Германии употребляется главным образом спиртомер Рихтера, показывающий содержание спирта в весовых процентах, в России же — спиртомер Траллеса, дающий показание в объемных %.

Кроме того, возможно применять для этой цели различные ареометры, напр., Бомэ, Бэка, Картье и др.

Исследование древесного спирта состоит в определении в нем

метилового спирта, ацетона, уксусно-метилового эфира, аллилового алкоголя, аммиака, аминов, пиридина и пр.

Определение метилового алкоголя в сыром древесном спирте сперва производилось по способу Krell'я ¹⁾, который был видоизменен Grodzky и Krämer'ом ²⁾ и в последнее время применяется в английских лабораториях.

Испытуемый метиловый спирт по Krell'ю переводят в иодистый метил, измеряют об'ем последнего и по количеству его судят о количестве безводного спирта.

Это определение производят в небольшой колбочке, емкостью около 100 куб. с.; в такую колбу помещают 15 гр. иодистого фосфора, а в вставленную в колбу на пробке стеклянную воронку, закрывающуюся стеклянной пробкой, вливают точно измеренные 5 куб. с. испытуемого спирта. Колбу соединяют с обратным холодильником и впускают в колбу по каплям спирт, после чего прибавляют туда же 5 куб. с. иодоводородной кислоты, уд. в. 1,7, в которой растворено равное количество иода.

После этого соединяют холодильник, помощью пробки с калиброванной трубкой и производят отгонку на водяной бане при 80—90° Ц.

Дистиллата собирают столько, чтобы об'ем его равнялся 25 куб. с., после чего перегонку заканчивают, содержимое трубки сильно взбалтывают и производят отсчет об'ема, занимаемого после отстаивания, слоем иодистого метила.

5 куб. с. чистого метилового алкоголя дают 7,8 куб. с. иодистого метила; Grodzki и Krämer нашли, при тщательной работе, всего 7,40—7,45 куб. с. иодистого метила при 15° Ц.

Положим, что при исследовании древесного спирта мы нашли число 7,23 куб. с., показывающее количество получившегося иодистого метила; тогда $\frac{7,23 \cdot 100}{7,45} = 97,05\%$ дает процентное содержание метилового

алкоголя в анализируемом древесном спирте. Видоизменение метода Krell'я состоит в следующем: 22 гр. грубо измельченного иода и 5 куб. с. дистиллированной воды помещают в небольшую склянку, которую охлаждают ледяной водой; после этого туда же прибавляют 5 куб. с. испытуемого древесного спирта, склянку закрывают, содержимое взбалтывают и опускают на 10—15 минут в ледяную баню. После полного охлаждения в смесь древесного спирта с иодом вносят 2 гр. красного фосфора и тотчас же склянку соединяют с обратно поставленным холодильником.

При этом реакция идет быстро и для задержки ее склянку охлаждают ледяной водой, в противном случае может испаряться древесный спирт. По истечении 15—20 минут, когда реакция заметно умень-

¹⁾ Berliner Berichte VI, 1310.

²⁾ Berliner Berichte VI, 1492.

шится, водяную баню постепенно нагревают до 75° Ц. и при частом взбалтывании колбу выдерживают при этой температуре в течение 15—20 минут; после чего удаляют водяную баню и оставляют колбу, примерно на 1 час до полного охлаждения.

Далее, обратный холодильник переставляют на прямой и производят отгонку иодистого метила сперва при невысокой температуре и под конец в кипящей водяной бане.

Конец холодильника погружают в воду, налитую в градуированный цилиндр. Выделяющийся иодистый метил собирается под водой и объем его отсчитывается при температуре 15° Ц. Объемное % содержание метилового спирта в испытуемом древесном вычисляется по следующей формуле.

$$\frac{\text{найденное число куб. с. иодистого метила} \cdot 0,647 \cdot 100}{\text{употребленное число куб. с. древесного спирта}} = \text{об'ем. \% метилового алкоголя}$$

При употреблении 5 куб. с. древесного спирта формула представляется в следующем виде.

$$\text{найденное число куб. с. иодистого метила} \cdot 12,94 = \text{об'ем. \% метилового алкоголя.}$$

Коэффициент 0,647 представляет количество метилового алкоголя, соответствующее 1 куб. с. иодистого метила.

Эфиры, ацеталь, содержащиеся в древесном спирте, при этом способе дают также иодистый метил и таким образом влияют на результаты анализа, но практически, на самом деле влияет только уксусно-метиловый эфир, как содержащийся в спирте в значительном количестве. Поэтому определяют количество этого эфира в гр. в 100 куб. с. спирта, умножают на 0,5405 и вычитают полученное число из определенного числа для иодистого метила.

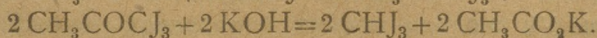
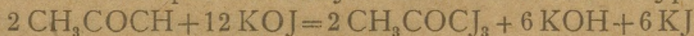
При получении иодистых соединений возможно грубо определять и присутствие этилового спирта, что можно судить по температуре кипения и удельному весу.

Так, иодистый метил кипит при 42,3°, иодистый этил при 72,5° Ц., уд. вес первого при 15° Ц.—2,2851, уд. вес иодистого этила при той же температуре только 1,943.

Определение ацетона в древесном спирте можно производить весьма простым и вместе с тем неособенно точным способом, основанным на нерастворимости ацетона в растворе едкого натра. уд. в. 1,3. Для производства этой операции взбалтывают 20 куб. с. испытуемого спирта в градуированном цилиндре с 40 куб. с. натрового щелока, уд. в. 1,3 и оставляют смесь в покое на $\frac{1}{2}$ часа. Выделившийся ацетонный слой определяют по об'ему.

Более точное определение ацетона возможно производить способами Krämer'a, Messinger'a и Denigés.

Способ Krämer'a, как было упомянуто выше, основан на переводе ацетона в иодоформ и на взвешивании последнего. Реакцию этого способа можно изобразить следующими химическими уравнениями.



При пользовании этим способом необходимо, чтобы содержание ацетона в спирте не превосходило бы 1%; при большом содержании ацетона результаты получаются неправильными и всегда ниже; вследствие этого испытуемый спирт необходимо разбавлять водой.

Для подобного определения 1 куб. с. испытуемого спирта (если нужно, то разбавленного) помещают в узкий точно калиброванный цилиндр, или что лучше в аппарат Pöse, прибавляют туда же 10 куб. с. двунормального раствора едкого натра и взбалтывают; после чего туда же постепенно при постоянном взбалтывании прибавляют капля по каплям двунормального раствора иода в количестве 5 куб. с.

Выделившийся иодоформ растворяют в 10 куб. с. абсолютно не-содержащего спирта эфира, взбалтывая с последним.

Определяют объем выделившегося эфирного слоя при 15° и 5 куб. с. его выливают на взвешенное часовое стекло. Дают эфиру испариться, защищая стекло от пыли, после чего переносят его в эксиккатор со свежей серной кислотой и оставляют часа на два высушиваться до постоянного веса, после чего взвешивают. 1 молекула иодоформа=394 соответствует 1 молекулы ацетона=58.

Количество грамм ацетона в 100 гр. испытуемого древесного спирта можно вычислить по следующей формуле.

$$V. \frac{a \cdot 0,1513 \cdot n}{\frac{m}{v \cdot s}} - 1, \text{ где}$$

v — объем в куб. сант. испытуемого древесного спирта.

s — удельный вес, т. е. v. s = гр. употребляемого древесного спирта.

V — общий объем разбавления в куб. сант.

n — объем эфирного иодоформенного раствора в куб. сант. при 15° Ц.

m — количество эфирного раствора в куб. с., взятого для испарения.

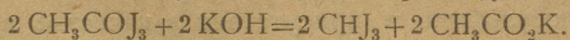
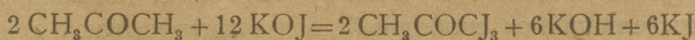
a — найденное количество иодоформа.

Продолжительность производства анализа этим способом составляет 2—3 часа, между тем, как объемным путем по методу Messinger'a результаты анализа можно получить через 20 минут.

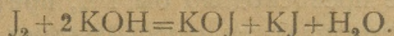
Результаты анализа по способу Krämer'a и Messinger'a при незначительном содержании ацетона в спирте, не согласуются, так для одного и того же спирта содержание ацетона по Krämer'у—0,02%, а по Messinger'у—0,04%.

При большом содержании ацетона в спирте получаются результаты анализа почти одинаковы.

Способ Messinger'a представляет объемный анализ, состоящий в переводе ацетона при помощи иода в щелочном растворе в иодоформ.



Избыток прибавленного иода с едкой щелочью реагируют по следующему уравнению:



При подкислении полученных продуктов серной кислотой, как иодноватистокалиевая соль, так и иодистый калий разлагаются с выделением свободного иода; на иодоформ серная кислота в данном случае не действует; таким образом, оттитровывая свободный иод децинормальным раствором гипосульфита, возможно определить количество иода, соединившегося и давшего иодоформ. 1 молекула ацетона (58,06) соответствует 3 молекулам иода (761). Ацетон=количеству употребленного иода $\frac{58,06}{761,1} = 0,07628$.

Для производства этого исследования необходимы следующие растворы: 1) нормальный раствор едкого натра, 2) пятинормальный раствор $\frac{N}{5}$ иода, 3) нормальный раствор серной кислоты, 4) децинормальный раствор гипосульфита и 5) свежеприготовленный раствор крахмального клейстера.

Прежде всего необходимо проверить соотношение растворов, для чего вливают 25 куб. с. раствора едкого натра в хорошо закупоривающуюся склянку, емкостью 250 куб. с. и туда же вливают 25 куб. с. раствора иода; оставляют смесь стоять около 10 минут при комнатной температуре, после чего прибавляют 26 куб. с. серной кислоты и титруют в присутствии крахмального клейстера раствором гипосульфита.

При правильно приготовленных растворах на операцию титрования гипосульфитом, последнего должно расходоваться не более 50 куб. с.

Для получения надежных результатов необходимо применять избыток иода по крайней мере в 25%.

При известном содержании ацетона в спирте продельвают предварительное испытание, заключающееся в том, что испытуемую жидкость взбалтывают с раствором едкого натра.

Если не образуется никакого выделения слоя, то мы имеем раствор, в котором содержание ацетона ниже 8%.

Для анализа лучше всего применять растворы с содержанием около 0,5% ацетона.

При производстве анализа берут 10 куб. с. 0,5% ацетон содержащей жидкости и помещают в склянку с притертой пробкой, емкостью 250 куб. с., туда же прибавляют 50 куб. с. нормального раствора едкого натра, хорошо взбалтывают и прибавляют по каплям 50 куб. с. $\frac{N}{5}$ нормального раствора иода. Оставляют смесь стоять 10—15 минут и вливают в склянку 52 куб. с. нормальной серной кислоты; выделившийся свободный иод оттитровывают децинормальным раствором гипосульфита в присутствии в качестве индикатора свежеприготовленного крахмального клейстера.

При употреблении для анализа 10 куб. с. разбавленного древесного спирта, количество ацетона в гр. в 100 гр. спирта можно вычислить по следующей формуле.

$$\frac{V. n. 0,01953}{v. S.} = \text{гр. ацетона в 100 гр. древесного спирта.}$$

v—количество спирта в куб. с. подлежащего разбавлению.

S—удел. вес древесного спирта.

v. S—количество спирта в гр. подлежащего разбавлению.

V—общий об'ем разбавл. спирта в куб. с.

N—количество куб. с. употребленного $\frac{N}{5}$ раствора иода (1 куб. с. $\frac{N}{5}$ иода соответствует 0,0019353 гр. ацетона).

Способ Denigés. В последнее время стал применяться третий способ определения ацетона G. Denigés¹⁾, основанный, как было описано выше, на способности ацетона с большим избытком сернокислой окиси ртути давать кристаллический осадок, состава $[(Hg SO_4)_2 \cdot 3HgO]_3 \cdot 4CO(CN_3)_2$, который после высушивания при 110°C. переходит в соединение формулы $(Hg SO_4)_2 \cdot 3Hg OCO(CN_3)_2$.

Необходимый для этой цели раствор сернокислой окиси ртути готовится растворением 5 гр. окиси ртути в горячей смеси, состоящей из 20 куб. с. серной кислоты и 100 куб. с. воды.

Этот способ позволяет определять ацетон в водных растворах и в растворах метилового и этилового спиртов, как качественно, так и количественно.

При качественном определении ацетона в водных растворах его должно быть не более, чем 10 гр. в литре, а в спиртовом (метил. спирт) до 20 гр. в литре²⁾.

При производстве анализа берут 2 куб. с. испытуемого раствора (если необходимо, то разбавленного водой) и смешивают с 2 куб. с. реактива; смесь помещают в кипящую водяную баню и наблюдают за изменением раствора; если по истечении 10 минут не образуется муть, то ацетон отсутствует.

При незначительном содержании ацетона образуется осадок, или муть; поэтому методу возможно открыть присутствие даже 0,02 гр. ацетона в литре.

При определении ацетона в растворе метилового спирта, последний необходимо разбавить водой, так как крепкий спирт дает с реактивом самостоятельно осадок; для этой цели берут 1 куб. с. испытуемого спирта, разбавляют 1 куб. с. воды и прибавляют 2 куб. с. реактива. Чувствительность этой реакции лежит в пределах до 0,03 гр. ацетона в литре.

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Ch. 1899, IX, 7.

²⁾ Pharm. Centr. 40, 1899, стр. 217.

При реакции на ацетон в винном спирта, последний необходимо разбавить водой до крепости не выше 2⁰/₀.

Для количественного определения смешивают 25 куб. с. реактива с 25 куб. с. исследуемого раствора, который должен содержать не более, чем 50 mlgr. ацетона и не выше 10⁰/₀ метилового спирта или 1⁰/₀ этилового спирта.

Смешение производят в колбе, емкостью 90 куб. с., нагреваемой в кипящей водяной бане в продолжении 10 минут.

После охлаждения образовавшийся осадок собирают на взвешанном фильтре, промывают 75—100 куб. с. холодной водой, высушивают при 100⁰/₀ и взвешивают.

Умножая найденное количество осадка на 0,06 получим количество ацетона, содержащегося в 25 куб. с. испытуемой жидкости. Еще быстрее возможно производить определение ацетона об'емным путем следующим образом.

Раствор после отделения осадка и промывки последнего, добавляют до 100 куб. с., из которых для анализа берут по 20 куб. с. жидкости. К этому об'ему прибавляют 15 куб. с. аммиака, 50—60 куб. с. воды и 10 к. с. децинормального раствора синеродистого калия (титр его устанавливают в аммиачном растворе титрованием децинормальным раствором ляписа в присутствии в качестве индикатора иодистого калия), после чего вливают несколько капель 20⁰/₀ раствора иодистого калия и титруют раствором ляписа до появления остающейся мути.

При расходе n куб. с. децинормального раствора ляписа, содержание ацетона в испытуемых 25 куб. с. раствора можно вычислить по следующей формуле ($n=0,40,3$).

Как было указано выше при определении ацетона последнего в 25 куб. с. не должно быть выше 50 mlgr., поэтому приходится предварительно определять это содержание.

Эта проба производится следующим образом. Смешивают в пробирке, длиною 16—18 см., при диаметре 18 мм., 2 куб. с. разбавленного на $\frac{1}{100}$ ацетонного раствора с 2 куб. с. реактива; вливают в сильно кипящую воду в конической колбе и следят за временем образования осадка, продолжая кипятить далее.

Если с момента вливания до появления осадка проходит менее, чем 90 секунд, то ацетонную жидкость разбавляют на $\frac{1}{5}$, если этот промежуток равен 1 минуты, то разбавление следует произвести на $\frac{1}{2}$ или $\frac{2}{5}$.

При промежутке времени выше, чем 3 минуты, можно считать концентрацию ацетонного раствора подходящей для производства анализа, или же требующей небольшого разбавления.

Определение аллилового алкоголя в древесном спирте. Третий продукт, содержащийся в древесном спирте, является аллиловый алкоголь $\text{CH}_2 : \text{CH CH}_2 \text{OH}$, содержание которого незначительно 0,3—0,5⁰/₀.

Определение этого спирта основано на способности его при-

соединять бром в количестве 2 атомов брома на 1 молекулу спирта, т.-е. 160 в. ч. брома на 58 в. ч. спирта.

Описание бромирования и концентрацию применяемых для этой цели реактивов было описано выше при испытании древесного спирта, применяемого для целей денатурирования.

Применяя раствор брома, который содержит последнего в количестве 0,703 и употребляя около 30 куб. с. испытуемого древесного спирта для обесцвечивания бромного раствора, мы можем сделать приблизительное заключение, что аллилового спирта в испытуемом образце содержится около 1—1,25%.

Определение уксуснометилового эфира в древесном спирте производится обмыливанием его при помощи едкого натра, подобно тому, как имеет место при испытании древесного спирта, идущего для целей денатурирования винного спирта.

Для определения содержания эфиров в спирте, вливают 5 куб. с. испытуемого спирта в толстостенную склянку, емкостью 150 куб. с. и прибавляют туда же 20 куб. с. свежeproкипяченной дистиллированной воды; после чего вливают 10 куб. с. нормального раствора едкого натра, тщательно закрывают пробкой и нагревают по крайней мере 2 часа при 100°C.

Содержимое в склянке выливают в стакан и избыток щелочи в присутствии фонолфталеина оттитровывают нормальным раствором серной кислоты.

Количество грамм уксуснометилового эфира в 100 куб. с. древесного спирта вычисляют по следующей формуле.

$$\frac{0,074 \times \text{количество употр. куб. с. норм. раствора NaOH.} \times 100}{\text{количество употр. куб. с. древесного спирта}}$$

или, если употребили 5 куб. с. спирта, то количество гр. уксуснометилового эфира в 100 куб. с. древесного спирта будет выражаться формулой 1,48. \times количество куб. с. нормальн. раствора NaOH.

Испытание чистоты древесного спирта. Для испытания чистоты продажного метилового алкоголя применяют аппарат R6se, имеющий нижнюю трубку с меткой на 50 куб. с. и верхний шарообразный сосуд, емкостью на 200 куб. с.

Трубка от черты в 50 до 55 куб. с. разделена на $\frac{1}{10}$ куб. с.

При производстве этого испытания нужно соблюдать следующие условия.

1) Очень точно измерять при 15°C. 50 куб. с. чистого хлороформа, для чего применяется пипетка с краном и двумя метками. Этим хлороформом наполняется аппарат R6se, который также должен иметь температуру 15°C.

2) Приготавливают смесь из 25 куб. с. метилового алкоголя, 38 к. с. раствора бисульфит натрия, уд. в. 1,35 и 60 куб. с. воды. Охлаждают смесь до 15°C., вливают в аппарат и закрывают тщательно пробкой; после чего переворачивают аппарат, энергично взбалтывают и производят отсчет хлороформенного слоя при 15°C.

3) При умножении увеличения объема хлороформенного слоя на четыре получают выражение загрязнение спирта в %.

Количество примесей в спирте для получения более точных результатов должно быть по крайней мере 2,5% за вычетом продуктов обмыливания едким натром.

При содержании в метиловом алкоголе подобных продуктов, испытание производится следующим путем.

1) В колбу, емкостью 200 куб. с. вносят 20 куб. с. метилового алкоголя, 50 куб. с. полунормального раствора едкого натра и несколько капель спиртового 1% раствора фенолфталеина.

2) Соединяют колбу с обратным холодильником и нагревают на водяной бане для обмыливания эфиров в течении $\frac{1}{2}$ часа.

3) Ибыток едкого натра оттитровывают полунормальным раствором серной кислоты. Количество обмыленных продуктов, перечисляя на уксуснометиловый эфир, определяют в 100 об.емных частях метилового спирта, по следующей формуле $\frac{100 (50 - N) 0,3891}{n}$, где

N—количество израсходованных куб. с. серной кислоты.

n—число куб. с. употребленного для анализа метилового спирта.

Если общее количество загрязнения спирта превышает 10%, то на каждый свыше процент, необходимо прибавлять нормального раствора едкого натра более на 5 куб. с., так при 12% количество едкого натра увеличивается до 60 куб. с. и т. д.

В заключение об этом методе определения примесей в спирте остается указать, что продажный раствор бисульфита натрия, уд. в. 1,35, при смешении с спиртом, содержащим 25% ацетона, меняет свой об'ем. В виду этого вводят поправку, заключающуюся в следующем. 100 куб. с. раствора бисульфита натрия вносят в разделительную воронку с краном и пробкой, туда же вливают 175 куб. с. воды и 50 куб. с. хлороформа, взбалтывают и оставляют в покое до полного разделения на два слоя. После чего отфильтровывают через бумажный фильтр 5 куб. с. хлороформенного слоя в стаканчик, прибавляют три капли $\frac{1N}{5}$ нормального раствора иода и сильно взбалтывают. Наблюдают за окраской хлороформа, который должен иметь неизменяющуюся розовую окраску.

При исчезновении указанной окраски прибавляют из бюретки раствор едкого натра в разделительную воронку (уд. в. 1,35) до тех пор, пока хлороформ окрасится иодом. Если для этой цели израсходовано было n куб. с. едкого натра, то к литру бисульфита необходимо прибавить n. 10 куб. с. раствора едкого натра, уд. в. 1,35 и для производства испытания прибором Pöse нужно будет взять следующее количество реактивов:

метилового алкоголя 90° с 25% ацетона.	25 куб. с.
раствора бисульфита с прибавлением едкого натра.	38 " "
дестиллированной воды	60 " "
хлороформа.	50 " "

При употреблении исправленного таким образом бисульфита, с прибавкой едкого натра, изменение объема хлороформенного слоя не наблюдается.

Испытание чистого метилового алкоголя.

Как было указано выше чистый метиловый алкоголь, или так называемый чистый метил имеет большое применение при изготовлении анилиновых красок, формалина и в парфюмерном деле. Чистый метиловый спирт не должен содержать более 0,1% ацетона и должен обладать следующими качествами.

- 1) быть прозрачным и совершенно бесцветным,
- 2) крепость при 15° Ц. по Траллесу должна быть по крайней мере 99°,
- 3) удельный вес при 15° Ц. = 0,7970,
- 4) при перегонке в пределах 65,6—66,6° Ц. должно получиться дистиллата по крайней мере 98% от количества перегоняемого спирта,
- 5) должен быть свободным от посторонних примесей и содержать не более 0,1 весов. % ацетона, определенного по способу Krämer'a,
- 6) при смешении 1 объема испытуемого спирта с 2 объемами концентрированной серной кислоты 66° Б. должна получаться легкая желтоватая окраска, но ни в коем случае не бурая,
- 7) при смешении 1 объема спирта с 2 объемами концентрированного раствора едкого натра, смесь должна остаться бесцветной,
- 8) смесь 5 куб. с. метилового алкоголя с 1 куб. с. раствора марганцовокалиевой соли (1 : 1000) не должна тотчас обесцвечиваться,
- 9) смесь 25 куб. с. спирта после прибавления 1 куб. с. раствора брома (1 ч. брома в 80 ч. уксусной кислоты 50%) должна оставаться желтой,
- 10) реакция метилового алкоголя должна быть нейтральной,
- 11) прибавленная капля раствора фенолфталеина не должна давать красного окрашивания, которое наступает после прибавления туда же 1 куб. с. децинормального раствора едкого натра,
- 12) метиловый алкоголь должен смешиваться с водой в любой пропорции и образующаяся смесь не должна давать ни тотчас, ни после долгого стояния мути.

Исследование материалов и продуктов формалинового производства.

Исследование метилового алкоголя для производства формалина имеет громадное значение и главное внимание обращается на содержание в спирте ацетона, на правильную точку кипения спирта, на отсутствие остатка после испарения большого количества спирта и на содержание эфиров. Все эти примеси неблагоприятно отзываются на работе контактного вещества. Кроме того, спирт должен быть свободен даже от следов таких веществ, как мышьяк, сера, или хлор.

Для определения этих примесей метиловый алкоголь сжигают в спиртовой лампе и продукты горения отсасывают и поглощают раствором поташа с прибавлением бромной воды или раствором серебра ¹⁾).

Исследование формальдегида производят на присутствие свободной кислоты, вычисляя на муравьиную кислоту и на содержание формальдегида.

1) Для определения содержания свободной кислоты, профильтрованный раствор формалина титруют децинормальным раствором едкого натра в присутствии фенолфталеина.

2) Определение формальдегида в растворе можно производить при помощи аммиачного способа Legler'a ²⁾, иодометрического метода Romijn'a ³⁾ и способа с перекисью водорода Blank'a и Finkenbeiner'a ⁴⁾.

Что касается достоинства этих способов, то наиболее простым и быстрым является иодометрический способ, аммиачный способ требует большой опытности; способ с перекисью водорода, хотя несравненно лучше аммиачного, но требует разработки.

Иодометрический способ дает верные результаты только в отсутствии в альдегиде веществ, способных с иодом давать иодоформ, напр., кетонов, ацетальдегида и пр.

Наиболее применяемый способ в формальдегидном производстве — метод с перекисью водорода.

Способ с перекисью водорода состоит в том, что в хорошо закрывающуюся пробкой коническую колбу, емкостью 200 куб. с., вливают 25 куб. с. двунормального раствора едкого натра и уравновесив на аналитических весах, взвешивают около 1 грамма формальдегида, т.-е. при 40% содержании около 3 гр. формалина, или для твердого полимера (параформа) около 1 гр.

При помощи небольшой вставленной воронки во внутрь колбы вливают в течение 3 минут 50 куб. с. 3% по весу перекиси водорода. По истечении $\frac{1}{4}$ часа споласкивают воронку и внутренние стенки колбы и оставляют стоять еще на $\frac{1}{4}$ часа, после чего титруют в присутствии лакмуса нормальным, или двунормальным раствором серной кислоты.

Вначале необходимо произвести опыт нейтрализации 25 куб. с. двунормального раствора едкого натра в присутствии 50 куб. с. перекиси водорода нормальным, или двунормальным раствором серной кислоты. Зная количество влитого для анализа едкого натра и количество оставшегося, легко рассчитать количество щелочи вошедшей в реакцию.

При расчете возможно принять, что каждому израсходованному куб. с. двунормального раствора едкого натра соответствует 0,06 гр. формальдегида.

¹⁾ Lunge G. Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, III, 23.

²⁾ Ber. 22, 1565.

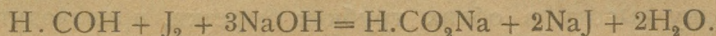
³⁾ Zeitschr. für analytische Chemie 36, 19.

⁴⁾ Ber. 31, 2979.

Иодометрический способ Romigin применяется для разбавленных формальдегидных растворов до 2% содержания формальдегида.

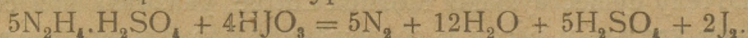
В полулитровую стеклянку с пробкой вливают 30 куб. с. нормального раствора едкого натра, 5 куб. с. разбавленного до содержания 2% испытуемого формальдегида и, наконец, при взбалтывании 40—70 куб. с. $\frac{N}{5}$ нормального раствора иода до получения ясно желтой окраски жидкости. После чего стеклянку закрывают пробкой, хорошо взбалтывают и оставляют стоять 15 минут; далее подкисляют небольшим избытком соляной кислоты и избыток иода оттитровывают децинормальным раствором гипосульфита.

1 куб. с. $\frac{N}{5}$ нормального раствора иода соответствует 0,003 гр. формальдегида



Способ Lemme. Кроме указанных способов имеется еще интересный способ *Lemme* дающий хорошие результаты. Этот способ основан на следующей реакции $HCOH + Na_2SO_3 + H_2O = CH_2(OH)SO_3Na + NaOH$ и состоит в том, что 25—26 куб. с. испытуемого формалина отвешивают в измерительной колбе, емкостью в 100 куб. с. и разбавляют водой до черты; 10 куб. с. полученного раствора смешивают с 50 куб. с. 25% раствора бисульфита натрия и в присутствии 2 капель розоловой кислоты нейтрализуют нормальным раствором едкого натра. После чего титруют нормальным раствором кислоты; 1 куб. с. израсходованной нормальной серной кислоты соответствует 0,03 гр. формальдегида.

Газообъемный способ определения формальдегида Riegler'a ¹⁾ основан на выделении азота при смешении иодноватой кислоты с серно-кислым гидразином по уравнению



Если в растворе находится формальдегид, то он связывает определенное количество гидразина, который уже не реагирует с иодноватой кислотой.

Раствор иодноватой кислоты содержит 5 гр. HJO_3 в 50 куб. с., раствор же гидразина применяется крепостью 1 гр. $(N_2H_4.H_2SO_4)$ на 100 куб. с. Для этого способа возможно применить известный азотомерт Knorr-Wagner'a. При помощи пипетки вводят 28 куб. с. раствора гидразина в реакционную часть аппарата (внешнюю) и 20 куб. с. воды; во внутренний сосуд при помощи пипетки вливают 5 куб. с. раствора иодноватой кислоты. После чего закрывают сосуд каучуковой пробкой и помещают его в высокий цилиндр с водой комнатной температуры так, чтобы и пробка была покрыта водой. По истечении 10 минут уровень воды в градуированной трубке устанавливают на нуль и стеклянный кран устанавливают так, чтобы реакционный сосуд был бы в соединении с трубкой. После чего взбалтывают содержимое реак-

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Ch. 1901, 92.

ционного сосуда в течение $\frac{1}{2}$ минуты и сосуд снова помещают в цилиндр. По истечении двух минут уровень жидкости в обеих коленах трубки приводят к одной высоте и измеряют количество куб. сант. выделившегося азота, приводя объем его к 0° и 760 м/м. давления. Далее вводят пипеткой еще раз 90 куб. с. раствора гидразина в реакционный сосуд и также при помощи пипетки определенный объем исследуемого формалина, который должен содержать не более, чем 0,08 гр. HCON. После взбалтывания оставляют стоять по крайней мере $\frac{1}{4}$ часа и прибавляют столько воды, чтобы объем с формальдегидным раствором был бы 20 куб. с. Во внутренний цилиндр вносят 5 куб. с. 10% раствора иодноватой кислоты; по прошествии 10 минут уровень жидкости в бюретке приводят к нулю, впускают 20 куб. с. воды через кран, взбалтывают $\frac{1}{2}$ минуты (не более), помещают аппарат в воду и после 2-х минут (не более), по приведении уровня жидкости на одну высоту в обеих трубках бюретки, производят отсчет объема азота, приводя его к нормальному давлению 760 м/м. и температуре 0° .

1 молекула гидразина соединяется с 2 молекулами формальдегида, что соответствует на каждый 1 куб. с. азота 2,7 mgr. HCON.

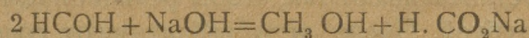
Удельный вес продажного формалина бывает различен в зависимости от содержания в нем большего, или меньшего количества метилового алкоголя. Присутствие последнего необходимо, как было описано выше, для предупреждения полимеризации, при чем в зимнее время его прибавляют более, летом—меньше. Вследствие этого один только уд. вес продажного формалина не может служить критерием для оценки качества формалина, т.-е. другими словами не дает точного представления о количестве содержащегося в растворе формальдегида.

Вот почему существующая таблица Lüttke, указывающая соотношение между удельным весом и содержанием формальдегида в водном растворе не имеет практического значения.

Определение содержания метилового алкоголя в формалине.

Содержание метилового алкоголя в формалине в зависимости, главным образом, от времени года, колеблется от 8 до 18% и определяется следующими способами.

1) **Способ общества химической промышленности в Майнце**, основан на переводе при кипячении с натровым щелоком формальдегида в метиловый алкоголь и натровую соль муравьиной кислоты



В колбе с круглым дном отвешивают 100 гр. формалина, прибавляют 700 куб. с. двунормального раствора едкого натра и кипятят

2 часа. При этой операции употребляют два обратных холодильника, поставленных один над другим, при чем верхний охлаждается льдом.

После чего производят дистилляцию метилового спирта с хорошо охлаждаемым холодильником и отгоняют 300—400 куб. с. жидкости. В отогнанном дистиллате определяют содержание метилового алкоголя по уд. весу жидкости и соответствующей таблице, приведенной выше при описании производства древесного спирта.

Зная содержание формальдегида в испытуемом растворе, а след. и количество получающегося из него спирта при вышеуказанной реакции, легко по разности определить содержание в формалине метилового алкоголя.

При выполнении этого анализа необходимо применять едкий натр по возможности чистый; результаты анализа этим приемом получаются несколько ниже действительного содержания спирта и эта разница доходит до 10%, так напр. вместо 10% анализ дает 9% и т. д.

Это зависит от того, что под влиянием щелока, часть формальдегида переходит в сахаристые вещества.

2) **Способ Gnehm'a и Kaufler'a**¹⁾ основан на том, что формальдегид с сульфанилкислым натрием дает нелетучие соединения, а метиловый алкоголь остается без изменения. Последний отгоняется и по удельному весу дистиллата определяется содержание его.

В колбу вносят 40 куб. с. воды, нагревают до кипения, помещают туда же 110 гр. кристаллического сульфаниловокислого натрия и нагревают до полного растворения; после чего быстро охлаждают, разрыхляют получающееся кристаллическое тесто и вносят в него 20 куб. с. испытуемого формалина.

Колбу закупоривают пробкой и оставляют стоять при комнатной температуре в течении 3—4 часов, или при нагревании до 35—40° в продолжении 1½—2 часов; после чего колбу помещают в масляную баню и отгоняют при 125—145°C. — 30—35 куб. с. дистиллата; добавляют водой до 50 куб. с. и определяют точно уд. вес при 15°C.

3) **Бисульфитный способ Bambergeg'a** является лучшим и более быстрым приемом определения метилового алкоголя. 50 куб. с. испытуемого формалина смешивают с 140 куб. с. раствора бисульфита натрия, содержащего 1 грамм молекулу NaHSO_3 в 200 куб. с. и оставляют в хорошо закупоренной колбе стоять 4—5 часов; после чего точно нейтрализуют едким натрием пробуя окончание нейтрализации на бумажке, пропитанной бриллиантовой желтой, или фенолфталеином.

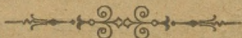
В случае прибавления большого избытка раствора щелочи, можно оттитровать его или раствором бисульфита натрия, или же разбавленной серной кислотой до слабо щелочной реакции.

После чего отгоняют на водяной бане 100 куб. с. дистиллата, определяют уд. в. его и по таблице Диттмара и Fawsitt'a определяют содержание спирта.

¹⁾ Zeitscr. f. anorg. Chemie 17,637; Zeitschr. f. analytische Chemie 1918, 123.

Определение свободных кислот в продажном формалине.

Формалегид обычно содержит следы свободных кислот, которые рассчитываются на муравьиную кислоту и титруются децинормальным или санинормальным раствором едкого натра.



Приложение.

Схема переработки дерева при сужой перегонки на различные продукты.

Таблица I.

Первичная гонка в казане (липовые дрова).

6—7-го июня 1897 г.

Время наблюдений.	Загружено в казан дров в пудах.	Плотность дестиллата при 20° Ц.	Кислотность дестиллата в %.	Скорость струи дестиллата в ведрах в 1 ч.	Расход дров на топливо в пудах.	Продолжительн. гонки.	Количество смолы в ведрах.	Количество подсмольной воды в ведрах.	Примечания.
утра	52,5 пуда или 1.04 обыкновенной сажени (длина полена = 1 арш.).								
11 ч.		—	—	—	3,00	—	—	—	Огонь под казаном разведен в 11 ч. у. В 1 ч. дня из холодильника показался газ, а в 4 ¹ / ₂ часа дня струя дестиллата.
12		—	—	—	2,00	—	—	—	
1		—	—	—	1,62	—	—	—	
2		—	—	—	2,00	—	—	—	
3		—	—	—	1,75	—	—	—	В 7 ч. веч. выделяющийся из казана под топку газ воспламенился.
4		—	—	—	1,50	—	—	—	
5		1,006	3,16	0 70	—	—	—	—	В 7 ¹ / ₂ час утра горение газа прекратилось.
6		1,013	7,23	1,15	1,50	—	—	—	
7		1,038	13,75	3,75	1,50	—	—	—	Средняя плотность подсмольной воды 10,35; кислотность ее 15,6°/о.
8		1,040	15,55	3,00	—	—	—	—	
9		1,032	15,50	3,00	0,87	—	—	—	Общий расход березовых дров (сырых) на топку казана 25,24 пуд.
10		1,034	16,28	1,66	1,5	—	—	—	
11		1,036	17,79	1,36	1,5	—	1,1.	—	Дрова воздушно-сухие*).
12		0,036	18,54	2,50	—	—	—	—	
1		1,035	19,00	3,00	—	—	—	—	
2		1,035	18,39	1,66	—	—	—	—	
3		1,037	18,09	1,15	1,5	—	—	—	
4		1,037	18,09	1,50	0,75	—	—	—	
5		1,036	17,49	1,50	0,75	—	—	—	
6		1,026	16,88	2,14	—	21 час.	около 4,8 ведр, уд. в. 1,1.	около 26,2 ведр.	
7		1,018	12,04	0,5	1,5	—	—	—	
8		—	—	—	2	—	—	—	

Получено: подсмольной воды 38,6% от веса дров

” смолы ” 7,5% ” ” ”

” угля ” около 30,0% ” ” ”

*) Под именем „воздушно-сухие дрова“ разумею дрова, употребляемые по срубке через, год и более.

Таблица II.

Наблюдения над холодильником казана.

5—7-го июня 1897 г.

Время наблю- дения.	Скорость струи дестилата в ве- драх в 1 ч.	Темпера- тура де- стиллата Ц.	Расход воды в 1 час ведер.	Темпе- ратура входящ. воды Ц.	Темпе- ратура выходящ. воды Ц.	Примечания.
вечера.						
5 ч.	0,70	18	—	—	—	Поверхность около 3-х □ метр, при толщине мед- ных труб = 0,75 m/m.
6	1,15	19	—	—	—	
7	3,75	40	—	—	63°	
8	3,00	29	от	от	—	
9	1,66	20,5	15 до 20	8—10°	—	
10	1,96	17	—	—	—	
11	2,50	18	—	—	—	
12	3,00	28	—	—	49°	
1	3,00	29	—	—	60°	
2	1,66	25	от	от	63°	
3	1,15	19	15 до 20	8—10°	63°	
4	1,50	17	—	—	62°	
5	1,50	18	—	—	59°	
6	2,14	23	—	—	58°	
7	0,5	17	—	—	56°	
В средн.	1,5 ведра.	22,5° Ц.	20	10° Ц.	60° Ц.	

Таблица III.

Первичная гонка в казане (липовые дрова).

9—10-го июня 1897 г.

Время наблюдений.	Загружено в казан дров в пудах.	Плотность дестиллата при 20° Ц.	Кислотность дестиллата в %	Скорость струи дестиллата в ведрах в 1 ч.	Расход дров на топливо в пудах.	Продолжительн. гонки в часах.	Количество смолы в ведрах.	Количество подсмольной воды в ведрах.	Примечания.
утра. 12 ч.	5,300	—	—	—	—	25	4,84	28,16	Огонь под казаном разведен в 12 час. утра.
1	—	—	—	—	3,0	—	—	—	Струя дестиллата показалась в 4 ч. дня.
2	—	—	—	—	2,0	—	—	—	
3	—	—	—	—	1,5	—	—	—	В 10 час. вечера выделяющийся газ воспламенился, а в 10 ¹ / ₂ час. утра горение газа прекратилось.
4	—	—	—	0,33	1,5	—	—	—	
5	—	1,006	3,07	1,15	0,5	—	—	—	
6	—	1,008	3,86	1,15	1,0	—	—	—	Смола липовых дров имеет плотность 1,1 при 20° Ц.
7	—	1,010	5,36	1,15	1,5	—	—	—	
8	—	1,018	9,50	1,36	1,0	—	—	—	Дрова воздушно-сухие.
9	—	1,021	11,85	1,50	1,0	—	—	—	Расход дров на топливо около 21 пуд. сырых березовых.
10	—	1,030	15,08	1,85	0,62	—	—	—	
11	—	1,040	16,58	3,00	0,87	—	—	—	
12	—	1,040	18,09	3,00	—	—	—	—	Получено: подсмольной воды 41,1% от веса дров.
1	—	1,040	17,49	2,50	—	—	—	—	Смолы 7,5% Угля около . . 30%.
2	—	1,035	18,09	1,50	1,0	—	—	—	
3	—	1,035	18,09	1,07	1,0	—	—	—	
4	—	1,035	19,6	2,14	1,0	—	—	—	
5	—	1,050	20,50	3,00	0,5	—	—	—	
6	—	—	—	—	—	—	—	—	
7	—	1,052	19,9	3,00	—	—	—	—	
8	—	1,045	18,69	2,50	—	—	—	—	
9	—	1,038	16,28	2,14	0,5	—	—	—	
10	—	1,038	15,08	2,14	1,0	—	—	—	
11	—	1,035	—	1,36	1,25	—	—	—	
12	—	1,035	14,74	—	0,5	—	—	—	

Таблица IV.

Наблюдения над холодильником казана.

9 — 10-го июня 1897 г.

Время наблю- дения.	Скорость струи дестиллата в ве- драх в 1 ч.	Темпера- тура де- стиллата.	Расход воды в 1 час ведер.	Темпе- ратура входящ. воды Ц.	Темпе- ратура выходящ. воды Ц.	Примечания.
утра. 4 ч.	0,33	21,0	—	—	—	
5	1,15	23,0	—	—	51	
6	1,15	22,0	—	—	51	
7	1,15	18,5	—	—	51	
8	1,36	16,0	30	10	—	
9	1,50	17,5	27	—	46	
10	1,85	18,0	24	—	45	
11	3,00	23,5	42	—	46	
12	3,00	31,8	40	—	49	
1	2,50	27,2	40	—	47	
2	1,50	17,0	25	—	43	
3	1,07	17,3	20	—	52	
4	2,14	18,0	—	—	32	
5	3,00	30,0	30	—	—	
6	—	—	—	—	40	
7	3,00	40,0	30	—	41	
8	2,50	27,0	30	—	41	
9	2,14	21,0	30	—	33	
10	2,14	20,0	15	—	30	
11	1,36	19,0	15	—	40	
В средн.	1,88	22,4	2,84	10	43,4	

Таблица V.

Вторичная гонка подсмольной воды паром.

10-го июня 1897 г.

Время наблюдений.	Подсмольная вода.			Скорость вытекающ. струи в ведах в 1 ч.	Перегн. подсмол. вода.		Древесный спирт.		Примечания.
	Загружено в куб ведеp.	Плотность при 20° Ц.	Кислотность в ‰.		Плотность при 20° Ц.	Кислотность в ‰.	Плотность при 20° Ц.	Ведеp.	
утра.									
11 ч.	45	1,035	15,6	2,5	—	—	0,940	5	Нагревание паром началось в 10 ч. утра, первая струя дистиллата показал. в 10 ч. 50 мин.
12	—	—	—	20,	—	6,39	0,960	—	
1	—	—	—	4,0	—	8,89	—	—	Из 5 ведеp отстаиногo спирта отстаивает около $\frac{1}{2}$ ведеp маслянистых веш. уд. в. = 0,885 при 20° ц.
2	—	—	—	4,0	1,017	10,37	—	—	
3	—	—	—	4,0	1,018	10,79	—	—	
4	—	—	—	5,0	1,019	11,15	—	—	Продолжительность гонки 10 ч. 40 мин.
5	—	—	—	6,0	1,021	12,24	—	—	
6	—	—	—	6,0	1,022	13,69	—	—	
7	—	—	—	5,0	1,028	17,04	—	—	
8	—	—	—	3,0	1,038	24,48	—	—	
9	—	—	—	1,0	1,044	29,89	—	—	

В среднем получено:

1) Спирта 4,5 ведеp в 26‰.

2) кислоты.

а) в спирте $4\frac{1}{2}$ ведеp — 4,1‰.

б) в воде 33 ведеp — 13‰.

3) остаток в кубе 7 ведеp.

11 — 12-го июня 1897 г.

Получено: подсмольной воды 41, 5% от веса дров.
 смолы „ около 8%.

СМОЛЫ

Таблица VII.

Вторичная гонка подсмольной воды паром.

12-го июня 1897 г.

Время наблюд. ния.	Подсмольная вода.			Скорость вытекающ. струи в ведах в 1 ч.	Перегн. под- смол. вода.		Древесный спирт.		Примечания.
	Загружено в куб ведр.	Плотность при 20° Ц.	Кислотность в 0/0.		Плотность при 20° Ц.	Кислотность в 0/0.	Плотность при 20 Ц.	Ведр.	
утра.									
9	48	1,030	14,7	—	—	—	—	6	Загружено в куб под- смольной воды 41 ведр. кр. 14,70/0 и остатки от перегонки 10 июля 7 вед. Получено 6 ведр спир- та; из которых 0,75 в ма- слянистых веществ. Общая крепость спирта 0,977, что соответствует содержанию 250/0; Содержание кислоты в спирте=5,20/0. Перегнанной подсмоль- ной воды получено 27 ве- дер, остаток в кубе=14 ве- дер, из которых промыв- ною водою получено под- смольн. воды: 10 вед. с 180/0 кис. 4 " " 11,070/0 " и 10 ведр смолы, уд. в. 1,1.
10	—	—	—	2,25	—	—	0,955	—	
11	—	—	—	2,25	—	—	0,956	—	
12	—	—	—	2,25	—	—	0,958	—	
1	—	—	—	5,00	1,020	9,9	—	—	
2	—	—	—	5,00	1,020	10,5	—	—	
3	—	—	—	5,00	1,020	12,3	—	—	
4	—	—	—	4,50	1,024	14,5	—	—	
5	—	—	—	3,50	1,030	15,8	—	—	
6	—	—	—	2,50	1,032	18,3	—	—	
7	—	—	—	1,50	1,037	21,6	—	—	
8	—	—	—	2,00	1,039	23,6	—	—	

Нагревание куба начато в 8 ч. 15 мин. утра.

Первая струя дистиллата показалась в 9 час. 15 мин. утра.

Отгонка спирта окончена в 12 час. 30 мин. дня.

Вся гонка продолжалась 13 часов.

Таблица VIII.

Первичная гонка в казане (липовых дров).

13 — 14-го июня 1897 г.

Время наблюде- ния.	Загружено дров в казан, пудов.	Плотность дестил- лата при 20° Ц.	Кислотность де- стилата в %.	Скорость струи в ведрах в 1 ч.	Расход дров на топливо, в пудах.	Продолжитель- ность гонки, часов.	Количество смолы, в ведрах.	Количество под- смольной воды, в ведрах.	Примечания.
12	60	—	—	—	—	24	5,47	32,53	Огонь под казаном раз- веден в 12 ч. 10 м. дня. В 7 час. вечера выделяю- щийся газ воспламенился. Дрова воздушно-сухие. Расход березовых сы- рых дров на топливо около 23 пудов.
1	—	—	—	—	3,00	—	—	—	
2	—	—	—	—	3,00	—	—	—	
3	—	—	—	—	2,00	—	—	—	
4	—	1,009	3,3	1,66	2,50	—	—	—	
5	—	1,012	6,0	1,50	2,00	—	—	—	
6	—	1,016	7,8	1,87	1,25	—	—	—	
7	—	1,025	12,9	2,5	1,00	—	—	—	
8	—	1,028	14,1	2,14	0,50	—	—	—	
9	—	1,029	15,9	1,66	0,62	—	—	—	
10	—	1,030	15,9	1,50	0,50	—	—	—	
11	—	1,032	16,2	1,15	0,50	—	—	—	
12	—	1,033	16,9	1,50	1,00	—	—	—	
1	—	1,038	19,3	2,50	1,00	—	—	—	
2	—	1,056	20,1	3,00	—	—	—	—	
3	—	1,047	19,9	2,50	—	—	—	—	
4	—	1,047	20,3	1,87	0,50	—	—	—	
5	—	1,047	20,4	1,25	0,37	—	—	—	
6	—	1,053	21,9	1,87	0,62	—	—	—	
7	—	1,051	21,0	2,50	0,25	—	—	—	
8	—	1,048	19,8	2,50	0,37	—	—	—	
9	—	1,045	18,6	2,50	0,62	—	—	—	
10	—	1,039	12,1	1,87	1,37	—	—	—	

Получено: подсмольной воды 42,1% от веса дров.

смолы около 8%.

Таблица IX.

Вторичная гонка подсмольной воды паром.

14-го июня 1897 г.

Время наблюдений.	Подсмольная вода.			Скорость вытекающей струи в 1 ч. ведер	Перегн. под-смол. вода.		Древесный спирт.		Примечания.
	Загружено в куб, ведер.	Плотность при 20° Ц.	Кислотность в ‰.		Плотность при 20° Ц.	Кислотность в ‰.	Плотность при 20° Ц.	Ведер.	
9	50	1,048	15,6	2,00	—	—	0,975	5,50	Загружено в куб: 40 ведер подсмольной воды, уд. вес 1,036 с содержанием 15,0‰ кислоты и 10 ведер воды, удельн. вес 1,096 с содержанием 14,0‰ кислоты, полученной после промывки смолы.
10	—	—	—	2,00	—	—	0,985	—	
11	—	—	—	5,00	1,012	10,2	—	—	
12	—	—	—	5,50	1,020	11,2	—	—	
1	—	—	—	5,50	1,022	12,1	—	—	Нагревание куба началось в 7 ч. утра.
2	—	—	—	4,00	1,022	13,2	—	—	В 8¼ появилась струя дестиллата.
3	—	—	—	4,00	1,025	15,2	—	—	
4	—	—	—	4,00	1,029	18,9	—	—	В 7 ч. 20 м. веч. гонка окончена.
5	—	—	—	3,00	1,036	24,9	—	—	
6	—	—	—	1,00	1,046	30,5	—	—	
7	—	—	—	0,59	—	—	—	—	

Получено: 5 ведер спирта, уд. в. 0,976, что сост. 26‰,

кислотность спирта 6‰

0,5 ведра маслянист. веществ.

При вторичной перегонке подсмольной воды потеря в уксусной кислоте около 16‰, считая от общей кислотности неперегнанной подсмольной воды.

Таблица X.

Первичная гонка в казане (липовые и березовые дрова).

16 — 17-го июня 1897 г.

Время наблюде- ния.	Загружено дров в казан, пудов.	Плотность дестил- лата при 20° Ц.	Кислотность де- стиллата в ‰	Скорость струи дестиллата в ве- драх в 1 час.	Расход дров на топливо в пудах.	Продолжитель- ность гонки часов.	Количество смолы в ведрах.	Количество под- смольной воды в ведрах.	Примечания.
12	60	—	—	—	—	—	5,47	32,53	Загружено дров: 34,5 пуд. липовых возд- сух. 25,5 пуд. берез. сырых *).
1	—	—	—	—	2,00	—	—	—	
2	—	—	—	—	2,00	—	—	—	
3	—	—	—	—	2,00	—	—	—	
4	—	—	—	—	2,00	—	—	—	Огонь под казаном раз- веден в 12 ч. 15 м. дня. Первая струя дестиллата показалась в 5 ч. дня.
5	—	—	—	—	0,62	—	—	—	
6	—	1,005	1,35	1,50	0,75	—	—	—	Расход дров (сырых бе- резовых) на топливо 18,36 пуд.
7	—	1,005	1,89	1,50	0,62	—	—	—	
8	—	1,008	3,24	1,85	0,62	—	—	—	
9	—	1,020	7,02	1,85	0,75	—	—	—	
10	—	1,023	9,72	1,85	0,50	—	—	—	
11	—	1,026	12,42	1,85	1,00	—	—	—	
12	—	1,029	14,04	1,85	0,75	—	—	—	
1	—	1,031	16,74	2,14	0,50	—	—	—	
2	—	1,033	16,74	1,85	0,25	—	—	—	
3	—	1,034	16,80	1,36	0,75	—	—	—	
4	—	1,036	17,80	1,25	0,75	—	—	—	
5	—	1,041	19,71	1,85	1,00	—	—	—	
6	—	1,049	19,80	2,50	0,50	—	—	—	
7	—	1,055	20,41	3,00	—	—	—	—	
8	—	1,063	19,44	3,00	—	—	—	—	
9	—	1,060	—	2,14	1,00	—	—	—	
10	—	1,056	18,90	2,14	—	—	—	—	

Общее колич. дестиллата 38 ведер, кислотн. около 13,5‰, что составит около 49,0‰ от веса дров.

*) Под именем „сырых березовых дров“ употребляли дрова по срубке через 5—6 месяцев.

Таблица XI.

Первичная гонка в казане (ольховые и березовые дрова).

20 — 21-го июня 1897 г.

Время наблюде- ния.	Загружено дров в казане.	Плотность дестил- лата при 20° Ц.	Кислотность де- стиллата в %.	Скорость струи дестиллата в вед- рах, в 1 час.	Расход дров на топливо в пудах.	Продолжитель- ность гонки, часах.	Количество смолы, в ведрах.	Количество под смольной воды, ведер.	Примечания.
ч. м.									
1 30	62,5	—	—	—	3,00	27	4,01	35,99	Загружено дров: 39 пуд. ольховых сы- рых. 23,5 пудов березовых сухих.
2 30	—	—	—	—	2,00	—	—	—	
3 30	—	—	—	—	2,00	—	—	—	
4 30	—	—	—	—	1,50	—	—	—	
5 30	—	—	—	—	1,00	—	—	—	Огонь под казаном раз- веден в 12 ч. 30 м. дня. В 4 ч. 30 м. дня показа- лась первая струя дестил- лата. В 8 ч. 40 м. дня выделяющийся газ воспла- менился.
6 30	—	1,005	2,7	2,50	2,00	—	—	—	
7 30	—	1,011	5,40	2,50	1,67	—	—	—	
8 30	—	1,020	9,45	3,00	0,62	—	—	—	
9 30	—	1,021	9,72	2,50	0,62	—	—	—	Расход дров (березовых сырых на топливо 21,13 пуд.
10 30	—	1,025	11,07	2,50	0,62	—	—	—	
10 30	—	1,028	12,42	2,50	0,62	—	—	—	
11 30	—	1,028	13,50	2,50	0,37	—	—	—	
12 30	—	1,028	14,04	2,30	0,12	—	—	—	
1 30	—	1,029	14,31	1,50	—	—	—	—	
2 30	—	1,030	14,58	1,50	1,00	—	—	—	
3 30	—	1,031	14,58	1,50	0,25	—	—	—	
4 30	—	1,034	15,19	1,66	1,00	—	—	—	
5 30	—	1,042	16,20	2,50	1,00	—	—	—	
6 30	—	1,046	16,82	1,87	—	—	—	—	
7 30	—	1,042	—	1,87	—	—	—	—	
8 30	—	1,038	14,25	3,00	0,37	—	—	—	
9 30	—	1,027	10,80	1,25	0,37	—	—	—	
10 30	—	1,023	8,64	1,00	0,25	—	—	—	
11 30	—	1,017	6,55	0,67	0,25	—	—	—	
12 30	—	1,012	5,13	0,44	0,50	—	—	—	

Общее количество дестиллата 40 ведер, с кислотностью 10,4%, что составляет около 49,6% от веса дров.

Таблица XII.

Первичная гонка в казане (ольховые дрова сырые).

18 — 19-го июля 1897 г.

Время наблюде- ния.	Загружено дров в казане, пудов.	Плотность дестил- лата при 20° Ц.	Кислотность де- стиллата в ‰.	Скорость струи дестиллата в вед- рах, в 1 час.	Расход дров на топливо, в пудах.	Продолжитель- ность гонки, часов.	Количество смолы, в ведрах.	Количество под- смольной воды, в ведрах.	Примечания.
ч. м.									
12 40	62	—	—	—	3,00	23	4,00	34,00	
2	—	—	—	—	—	—	—	—	Огонь разведен под ка- заном в 12 ч. 40 м. дня.
3	—	—	—	—	1,25	—	—	—	
4	—	—	—	—	1,00	—	—	—	Струя дестиллата пока- залась в 4 ч. 20 м. дня.
4 30	—	—	—	—	—	—	—	—	Выделяющийся газ вос- пламенился под казаном 5 ч. 45 м. дня.
5	—	1,003	1,08	1,50	2,00	—	—	—	
6	—	1,010	3,24	2,50	1,00	—	—	—	Расход березовых сы- рых дров на топливо около 17 пудов.
7	—	1,012	5,94	3,00	0,37	—	—	—	
8	—	1,020	7,56	3,00	—	—	—	—	
9	—	1,021	8,10	3,00	—	—	—	—	
10	—	1,020	8,10	2,14	0,25	—	—	—	
11	—	1,028	10,80	2,5	1,25	—	—	—	
12	—	—	12,69	1,54	—	—	—	—	
1	—	1,029	12,69	2,14	—	—	—	—	
2	—	1,027	12,69	1,50	0,50	—	—	—	
3	—	1,029	13,23	1,50	0,75	—	—	—	
4	—	1,032	14,58	1,50	0,75	—	—	—	
5	—	1,039	15,12	2,14	0,75	—	—	—	
6	—	1,043	15,66	2,14	1,00	—	—	—	
7	—	1,049	15,66	2,5	0,5	—	—	—	
8	—	1,043	14,85	1,87	0,5	—	—	—	
9	—	1,042	13,23	1,87	0,65	—	—	—	
10	—	1,034	11,07	1,54	0,50	—	—	—	
11	—	1,020	5,94	0,53	0,75	—	—	—	

Получено дестиллата 38 ведер, уд. в. 1,020 с содержанием около 8‰ кислоты, что составит около 47, 47,4‰ от веса дров.

Таблица XIII.

Первичная гонка в казане (березовых искусственных высуш.) дров.

20 — 21-го июня 1897 г.

Время наблюд. ния.	Загружено дров в казане, пудов.	Плотность дестил- лата при 20° Ц.	Кислотность де- стиллата в %.	Скорость струи в ведрах в 1 ч.	Расход дров на топливо, в пуд.	Продолжитель- ность гонки, часов.	Количество смолы, в ведрах.	Количество под- смольной воды, в ведрах.	Примечания.
11	73	—	—	—	6,00	26	—	—	
12	—	—	—	—	—	—	—	—	Огонь под казаном раз- веден в 11 ч. утра. В 4 ч. дня показалась первая струя дестиллата.
1	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	—	—	—	—	—	—	—	—	
3	—	—	—	—	2,00	—	—	—	Выделяющийся газ вос- пламенился в 7 час. веч.
4	—	1,002	1,08	—	—	—	—	—	
5	—	1,006	2,70	1,00	—	—	—	—	
6	—	1,007	4,32	1,15	2,00	—	—	—	При высушивании дров было удалено около 8% влаги.
7	—	1,016	6,29	1,85	1,00	—	—	—	
8	—	1,028	11,34	2,50	1,75	—	—	—	
9	—	1,030	11,61	2,50	1,75	—	—	—	Расход березовых сы- рых дров на топливо 18,36 пудов.
10	—	1,031	12,42	2,50	0,50	—	—	—	
11	—	1,032	12,42	2,50	—	—	—	—	
12	—	1,031	12,42	2,14	—	—	—	—	
1	—	1,031	12,96	2,14	0,25	—	—	—	
2	—	1,035	14,85	2,50	0,50	—	—	—	
3	—	1,040	14,85	2,50	0,50	—	—	—	
4	—	1,041	14,85	3,00	0,50	—	—	—	
5	—	1,041	—	1,66	—	—	—	—	
6	—	1,041	18,90	1,50	0,25	—	—	—	
7	—	1,041	16,20	1,66	0,62	—	—	—	
8	—	1,034	13,50	2,14	0,75	—	—	—	
9	—	1,034	13,50	3,00	0,37	—	—	—	
10	—	1,034	13,50	2,50	0,62	—	—	—	

Дестиллата получено 38 ведер, крепостью 1,028, с содержанием 10,9% кислоты.

Таблица XIV.

Первичная гонка в казане (березовые, искусс.-высуш. дрова).

25—26-го июля 1897 г.

Время наблюде- ния.	Загружено дров в казан, пудов.	Плотность дестил- лата при 20° Ц.	Кислотность де- стилата в °.	Скорость струи в ведах в 1 ч.	Расход дров на топливо, в пудах.	Продолжитель- ность гонки, часов.	Количество смолы. в ведах.	Количество под- смольной воды, в ведах.	Примечания.
12	71,5	—	—	—	3,00	24,5	—	—	При высушивании дров — потеря влаги около 8%.
1	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	—	—	—	—	2,00	—	—	—	
3	—	—	—	—	0,50	—	—	—	Огонь под казаном раз- веден в 11 ч. 40 м. утра.
4	—	1,015	6,75	1,50	2,00	—	—	—	
5	—	1,015	7,02	1,36	1,00	—	—	—	Первая струя дестилата показалась в 1 ч. 50 м. дня.
6	—	1,020	8,91	1,85	1,00	—	—	—	
7	—	1,025	11,07	2,50	1,00	—	—	—	Выделяющийся газ во- спламенился в 4 ч. дня.
8	—	1,028	12,96	3,00	—	—	—	—	
9	—	1,028	—	2,14	1,00	—	—	—	Гонка окончена в 11 ч. утра. Расход березовых сы- рых дров на топливо 16,50 пудов.
10	—	1,030	13,75	2,14	—	—	—	—	
11	—	1,031	—	3,00	1,00	—	—	—	
12	—	1,033	15,12	2,14	—	—	—	—	
1	—	1,033	—	1,85	—	—	—	—	
2	—	1,033	14,58	1,25	1,00	—	—	—	
3	—	1,038	15,66	1,85	1,00	—	—	—	
4	—	1,040	16,47	2,50	—	—	—	—	
5	—	1,042	—	2,14	—	—	—	—	
6	—	1,042	17,28	1,50	1,00	—	—	—	
7	—	1,043	—	1,85	1,00	—	—	—	
8	—	1,037	12,42	3,00	—	—	—	—	
9	—	1,028	9,2	2,14	—	—	—	—	

Получено: подсмольной воды 38 ведер, плотность 1,028, с со-
держанием 11,2% кислоты.

Список патентов на производство угля, уксусной кислоты, ацетона, древесного спирта, скипидара и др.

Россия.

И. Бергман. Способ добывания концентрированных продуктов сухой перегонки из древесных отходов 349 (1897).

А. Шмидт. Способ сухой перегонки дерева и аппарат 553 (1898).

М. Вайсбена и М. Воынской. Способ отдельного получения подсмольной воды и смолы при сухой перегонке дерева 894 (1898).

А. Шмидт. Аппарат для непрерывного добывания скипидара из древесных опилок в рыхлом виде 1822 (1899).

Ф. Бергман. Способ перегонки дерева и древесных отходов 1946 (1899).

К. Левгелъмом. Аппарат для смолочурения 2049 (1899).

М. Глазепан. Способ и аппарат для непрерывной и сухой перегонки дерева и древесных отходов 3056 (1900).

М. Вайсбейн. Непрерывный способ сухой перегонки древесных опилок, коры и пр. органической мелочи 3204 (1900).

„Анц омерное Общество сухой перегонки и химических производств“ в Москве. Способ сухой перегонки дерева для добывания терпентина 3654 (1900).

М. Вайсбейн. Способ сухой перегонки дерева и других твердых органических веществ 3690 (1900).

Н. Трейман. Шахтная печь для сухой перегонки дерева 4279 (1900).

Э. Лрсен. Вращающаяся реторта для сухой перегонки дерева и других материалов 4317 (1900).

М. Вайсбен. Способ сухой перегонки дерева и других органических веществ 5270 (1901).

М. Вайсбен. Способ сухой перегонки дерева и других твердых материалов 5705 (1901).

А. Попов. Печь для сухой перегонки дерева с горизонтальным казаном 7274 (1901).

Г. Глок. Способ очищения и концентрации уксусной кислоты 7856 (1903).

К. Г. М. Клас. Способ очищения скипидара 9651 (1904).

Э. Рай. Аппарат для дробной перегонки каменноугольного дегтя и пр. 10114 (1906).

П. Ухов. Аппарат для обработки продуктов сухой перегонки дерева 10967 (1956).

Э. Б. Вид. Способ и аппарат для получения летучих продуктов из смолистого дерева 11278 (1906).

Ф. А. Эльфестрем. Способ выделения полезных составных частей из газов, получаемых при сухой перегонки дерева и других материалов перегретых паром 11744 (1907).

Ф. А. Эльфестрем. Способ сухой перегонки дерева и других материалов. 11745 (1907).

Е. Любарский. Способ получения из осмола терпентинового масла, а также смоляного масла 14343 (1908).

М. Мак-Кензи. Способ получения летучих продуктов из смолистого дерева 15664 (1909).

О. Шпренгер. Способ получения скипидарообразных продуктов из соснового масла 19309 (1911).

Р. Штрабах. Аппарат для обработки сухой перегонки дерева 20018 (1911).

К. Т. О. Шпренберг. Способ приготовления скипидарообразных продуктов из соснового или смоляного масла 21075 (1912).

И. Шпидельмейзер. Способ очистки скипидара 21610 (1912).

И. Шпидельмейзер. Способ очистки скипидара 21964 (1912).

Н. Курсанов. Способ выплавки канифоли из осмола 27031 (1914).

Германия.

Scheffer G. Печь для получения уксусной кислоты 401 (1877).

Lürmann F. Дестилляционный аппарат для твердых материалов с механическим передвижением непрерывного действия 12432 (1880).

Wünsch A. Получение уксусной кислоты 13165 (1880).

Boomer O. F. и Randal H. K. Аппарат для получения уксуса 14909 (1881).

Güttman. C. Усовершенствование в фабрикации уксуса 15906 (1881).

Octavio Graf zur Lippe. Усовершенствование в печах для обугливания дерева, торфа и лигнита 16961 (1881).

Buck. Способ концентрации уксуса выпариванием с хлористым кальцием 17946 (1881).

Kreusch и Emonds. Способ обугливания растительных веществ 20028 (1881).

Wurtz. H. Аппарат для сухой перегонки твердых веществ 22163 (1882).

Bössneck P. Способ получения соединения ацетона с сернистой кислотой 47093 (1860).

Bowen O. Способ получения богатого водородом древесного угля 48372 (1888).

Heinzerling. Способ выделения уксусной кислоты и солей хлористым магнием 48549 (1889).

- Black.** Аппарат переносный для получения угля 50338 (1889).
- Brunck Fr.** Усовершенствование в установках сухой перегонки 51518 (1889).
- Werber J.** Аппарат для ректификации и дистилляции уксусной кислоты 51713 (1889).
- Werber J.** Аппарат для обугливания дерева и отбросов кож 52275 (1889).
- Ekelund H.** Печь для непрерывного обугливания 53617 (1890).
- Zwillingер L.** Способ и аппарат для получения твердого черного угля и одновременным получением побочных продуктов 53776 (1889).
- Huckendick A.** Способ для получения спирта, древесного уксуса и др. в печах 58808 (1891).
- Lefelmann F.** Аппарат для использования выделяющихся газов при сухой перегонке 60520 (1891).
- Stauber E.** Непрерывнодействующая печь для обугливания дерева 61532 (1891).
- Rohrmann L.** Способ получения высокопроцентной уксусной кислоты 61754 (1891).
- Lang J.** Способ денатурирования спирта ацетонным маслом 64627 (1896).
- Bergmann J.** Способ перегонки древесной мелочи и отбросов 66447 (1891).
- Rohrmaun L.** Способ получения высокопроцентной уксусной кислоты 66761 (1892).
- Leschorn J.** Печь для обугливания 67099 (1892).
- Stauber E.** Непрерывнодействующая шахтная печь 67189 (1892).
- Heimsoth W.** Способ получения брикетов из опилок 74511 (1892).
- Ekelund K.** Приспособление для высушивания, обугливания и охлаждения угольного порошка 77638 (1893).
- Lainder R.** Приспособление для обугливания торфа, опилок и пр. 78312 (1892).
- Bauer & Co.** Способ очистки антрацена ацетоном 78861 (1884).
- Pluder.** Печь для обугливания 79184 (1894).
- Pluder.** Способ дистилляции древесных опилок и отбросов 80624 (1893).
- Bauschlicher.** Способ получения ацетона 81914 (1894).
- Jürgensen.** Способ выделения ацетона из ацетонного масла 83439 (1894).
- Black J.** Способ высушивания, поджаривания и разложения уксуснокальциевой соли 86813 (1894).
- Black J.** Способ применения известковых отбросов 86143 (1895).
- Black J.** Способ дистилляции опилок и отбросов 88014.
- Schmidt A.** Способ дистилляции дерева 89120 (1896).
- Katz. S.** Способ получения брикетов из опилок, отбросов 90801 (1896).

- Stephan.** Способ получения чистой уксусной кислоты 92418 (1894).
(Прием перегонки в вакууме Dr. R. Linde).
- Propfe H.** Способ дистилляции опилок и смолы 96763 (1896).
- Schmidt A.** Способ очистки свинцового раствора от смолистых веществ 96764 (1896).
- Plater-Syberg H.** Способ электролитического выделения уксусной кислоты 99225 (1897).
- Kestner u. Cie.** Способ получения ненасыщенных кетонов из древесной смолы 99255 (1897).
- Fischer H.** Приспособление для высушивания и перегонки дерева, торфа и пр. 99683 (1897).
- Heidenstam A.** Способ обугливания дерева или отбросов, торфа и пр. 100414 (1897).
- Heidenstam A.** Способ сухой перегонки 101588 (1897).
- Bach J.** Способ и аппарат для получения жидких продуктов перегонки из дерева и отбросов.
- Wechselmann L.** Печь для сухой перегонки 103508 (1898).
- Wechselmann L.** Запор для вертикальных реторт сухой перегонки дерева 103724 (1898).
- Heidenstam W.** Приспособление для получения твердого угля из дерева, отбросов, торфа и пр. под давлением 103922 (1898).
- Knopf C и Westohal E.** Аппарат для высушивания, дистилляции и охлаждения порошкообразных, кусковых и пр. веществ 106 14 (1898).
- Osau B.** Ретортная печь для дистилляции дерева 106960 (1899).
- Osau B.** Способ очистки сырого древесного уксуса 107094 (1898).
- Schneider P.** Аппарат для получения уксуса и спирта из древесных опилок 107224 (1898).
- Glock G.** Способ получения метилового спирта и формалина окислением метана 109014 (1898).
- Schmidt F.** Способ сухой перегонки дерева 11987 (1896).
- Meger R.** Способ сухой перегонки дерева и др. 13276 (1896).
- Larsen E.** Вращающаяся реторта 111282 (1898), 113024 (1899).
- Gröndal G.** Способ непрерывного обугливания дерева и пр. в печи 112932 (1899).
- Heidenstam W.** Способ и приспособление обугливания дерева и др. под равномерным давлением 114551 (1900).
- Saulmann W.** Вращающаяся реторта 112178 (1899), 112398 (1899).
- Hawliczek J.** Способ для получения ацетона 114196 (1899).
- Weyland C.** Способ сухой перегонки дерева 114637 (1898).
- Bock R.** Способ сухой перегонки измельченного дерева, торфа и пр. 115254 (1899).
- Spurrier H.** Реторта с внутренним и внешним обогреванием для сухой перегонки опилок 116468 (1898).
- Renania, Fabrik.** Способ получения крепкой уксусной кислоты из порошка 117539 (1898).
- Bössneck P.** Способ получения уксусной кислоты 118608 (1898).

- Wenghöffer L.** Способ сухой перегонки дерева 122853.
- Behrens I.** Способ удаления смолистых веществ из уксусной кислоты 124233 (1900).
- Jürgensen R.** Способ получения чистой концентрированной уксусной кислоты 127668 (1900).
- Schneider P.** Аппарат для получения уксусного эфира из опилок 132679 (1902).
- Meyer F.** Аппарат для получения ацетона 134977 (1900).
- Amé-Pictet.** Способ получения смеси ангидридов из азотной и уксусной кислот или высших гомологов 137100 (1902).
- Haltenhoff O.** Приспособление для обугливания древесных отходов в трубках 137354 (1901).
- Glock G.** Способ получения уксусной кислоты из уксуса брожения 140220 (1902).
- Glock G.** Способ получения уксусной кислоты из сырого древесного уксуса 130439 (1901).
- Glock G.** Способ получения пористых брикетов из древесного угля 141343 (1901).
- Glock G.** Лежачие реторты для обугливания дерева 142457 (1900).
- Waisbein M.** Способ охлаждения продуктов дистилляции посредством подогревания газообразных продуктов перегонки 144148 (1900).
- Wenghöffer L.** Способ получения ацетона из ацетатов 144328 (1902).
- Haltenhoff O.** Приспособлении для обугливания древесных отходов 144946 (1902).
- Behrens J.** Способ получения концентрированной уксусной кислоты из уксуснокальциевой соли и сернистого газа 146103 (1902).
- Robertson R.** Способ обратного получения ацетона из смеси с воздухом 154124 (1903).
- Sartig J.** Приспособление для вращающихся реторт для обугливания дерева и др. 156952 (1904).
- Reiss R.** Способ получения нерастворимых основных уксуснокислых солей алюминия нагреванием растворов солей 160348 (1904).
- Noerdlinger H.** Способ получения при обыкновенной температуре твердых в щелочах растворимых продуктов буковой смолы 163124 (1903).
- Anders Conrad-Mark.** Печь для обугливания и дистилляции 164124 (1903).
- Asmus Jabs** Способ дистилляции влажных материалов 165611 (1904).
- Farkas J.** Способ получения высокопроцентного древесного спирта 166360 (1904).
- Becker J.** Способ получения алифатических кетонов из соответствующих кальциевых солей жирных кислот.
- Hatten M.** Шахтная печь для обугливания торфа, угля и пр. с применением выделяющихся газов для отопления 172677 (1905).
- Marckwald L.** Способ получения уксусной кислоты дистилляцией водной уксусной кислоты 172931 (1904).

Wultze A. Способ получения уксуснокислых солей из свинца, уксусной кислоты и воздуха 173521 (1904).

Müller C. Одно- или- многокамерная печь для сухой перегонки 173237 (1905).

Mann K. Способ брикетирования угля, торфа, дерева и пр. 182818 (1905).

Weiss L. Способ получения твердых брикетов из кусковых, или порошковатых материалов. 183108 (1906).

Ljubimoff P. Способ получения и применение денатурирующих средств для спирта из остатков сухой перегонки дерева 183139 (1905).

Jakob H. Способ обугливания древесных стружек и опилок 185934 (1905).

Scherling E. Способ получения сухих, почти без запаха продуктов из древесной смолы 186885 (1903).

Kampfmüller A. Способ брикетирования древесных отбросов с отбросами целлюлозного производства в качестве цемента 189177 (1904).

Benerberg A. Печ для сухой перегонки со многими ретортами 196935 (1906).

Meyer F. Способ полного выделения смоляных паров из газов 189303 (1904).

Meyer F. H. Способ получения концентрированных растворов уксуснокальциевой соли и древесного спирта при сухой перегонке дерева 214558 (1908).

Baertling F. Прием разложения газов сухой перегонки дерева и др. на их составные части 242083 (1911).

E. Houston French. Способ получения уксусной кислоты для промышленных целей, достаточно освобожденной от смолы и масел 249333 (1911).

Bruno Otto Alexander Pampe. Способ для непрерывной перегонки дерева 272725 (1911).

Dittmer. R. Установка для обугливания дерева 275516 (1913).

А в с т р и я.

Gröndal G. Способ и печь для сухой перегонки веществ 3946 (1901).

Hawliczek J. Способ получения ацетона 4546 (1901).

Bössneck P. Способ получения уксусной кислоты 5440 (1901).

Classen A. Способ переработки дерева в декстрозу 5690 (1901).

Behrens A. Способ получения уксусной кислоты 6668 (1901).

Mellhardt C. Печь сухой перегонки дерева и др. матер. 7094 (1901).

Bayer F. Способ получения уксусного ангидрида 9416 (1902).

Glock G. Способ очистки и концентрации уксусной кислоты 11657 (1902)

Hochstetter H. Способ получения уксусной кислоты 12421 (1903).

Kessler H. Способ получения уксусного ангидрида 12431 (1903).

Wenghüffer L. Способ получения ацетона 16222 (1904).

Péreire G. Способ получения ацетона 17451 (1904).

Stauber E. Шахтная печь для сухой перегонки дерева 29721 (1907).

А н г л и я.

Scott E. Уксусная кислота 223 (1898).

Plater-Syberg. Уксусная кислота и соли 233 (1898).

Phillipson W. Древесный уголь 5923 (1899).

Bergmann F. Уксусная кислота 5926 (1899).

Muspratt M. Очистка уксусной кислоты 11434 (1899).

Bowers W. Уксусная кислота 13048 (1899).

Edwards E. Уксусная кислота 25297 (1899).

Behrens E. Уксусная кислота 7301 (1900).

Behrens J. Уксусная кислота 3392 (1901).

Hochstetter H. Уксусная кислота 3923 (1902).

Behrens A. Уксусная кислота 22096 (1902).

Thompson W. Уксусная кислота 28595 (1902).

Garroway J. Уксусная кислота и магниевая соль 6798 (1905).

Noerdlinger H. Окисление дерева и смол 8590 (1905).

Noyer L. Уксусная кислота 24245 (1905).

Северо-Американские Соединенные Штаты.

Wheeler W. Сухая перегонка хвойных деревьев 105019 (1870).

Messau Аппарат для сухой перегонки хвойных 129849 (1872).

Stanley J. Перегонка и очистка скипидара 130598 (1872).

Hausen L. Аппарат для пропитывания дерева креозотом 316961 (1885).

Koch E. Аппарат для сухой перегонки дерева 316794 (1885).

Hausen L. Аппарат для консервирования дерева 317129 (1885).

Hausen L. Аппарат для консервирования дерева 322819 (1885).

Berry H. Аппарат для сухой перегонки дерева 332320 (1885).

Wheeler W. Способ и аппарат для сухой перегонки дерева 353998 (1886).

Koch E. Аппарат для сухой перегонки дерева 367413 (1887).

Schmidt A. Аппарат для сухой перегонки дерева 367669 (1887).

Smith A. Сухая перегонка дерева 374636 (1887).

Kunziker G. Аппарат для сухой перегонки 375490 (1887).

Rumpf G. Способ получения ацетона 385377 (1888).

Rumpf G. Способ получения ацетона 393079 (1888).

Wilson J. Аппарат для сухой перегонки дерева 375908 (1888).

Koch E. Способ сухой перегонки хвойных и получения сырого, сухого скипидара и смолы 386138 (1888).

Burcey F. Аппарат для очистки древесного спирта 414936 (1889).

Burcey F. Аппарат для сухой перегонки дерева 414938 (1889).

Spangler S. Аппарат для сухой перегонки дерева 417752 (1889).

Alkier F. Способ получения уксусной кислоты и спирта 431243 (1890).

- Bang J. Приготовление уксусной кислоты 432926 (1890).
Koch E. Аппарат для сухой перегонки дерева 421029 (1890).
Koch O. Аппарат для сухой перегонки дерева 422806 (1890).
Badgley A. Аппарат для сухой перегонки 453606 (1891).
Hinting N. Аппарат для сухой перегонки дерева 448041 (1891).
Lennand F. Аппарат для дестилляции смолы 459123 (1891).
Farmer J. Способ приготовления уксусной кислоты 507895 (1893).
Bergmann F. Способ дестилляции дерева 504264 (1893).
Inderbied E. Аппарат для обугливания и дестилляции дерева 496737 (1893).
Porsch O. Аппарат для приготовления ацетона 535553 (1895).
Porsch O. Способ получения ацетона 535552 (1895).
Farmer J. Способ получения уксусной кислоты 540655 (1895).
Lütjelm K. Аппарат для дестилляции смолы и очистки скипидара 546018 (1895).
Schmidt O. Очистка сырой уксусной кислоты 595787 (1897).
Linde C. Перегонка уксусной кислоты 596043 (1897).
Bauschlicher A. Способ приготовления и аппарат для ацетона 608019 (1898).
Quiun M. Аппарат для приготовления древесного спирта 611508 (1898).
Spurrier H. Реторта 612181 (1898).
Platter Syberg. Выделение уксусной кислоты из солей 634271 (1899).
Larsen E. Аппарат для сухой перегонки дерева 635260 (1889).
Schmidt. Способ сухой перегонки дерева 622194 (1899).
Chute H. Способ получения ацетона 648389 (1900).
Bilfinger C. Аппарат для сухой перегонки дерева 658888 (1900).
Heymann B. Способ получения уксусного ангидрида 683464 (1901).
Bender F. Способ получения ацетона и кислот 690346 (1901).
Glimer G. Аппарат сухой перегонки дерева 677204 (1901).
Bilfinger C. Способ сухой перегонки дерева для получения угля и других побочных продуктов 674491 (1901).
Roake J. Перегонный аппарат 690611 (1902).
Hawliczek J. Способ получения ацетона 690724 (1902).
Roake J. Перегонный аппарат 700373 и 700374 (1902).
Barsen E. Аппарат для сушки и сухой перегонки дерева, опилок, торфа и др. 704886 (1902).
Bössneck P. Способ получения уксусной кислоты 715748 (1902).
Brandt W. Способ получения древесного спирта 713552 (1902).
Charmann W. Реторта для сухой перегонки дерева 705906 (1902).
Behrens J. Способ получения уксусной кислоты 741615 (1903).
Palmer C. Аппарат для перегонки дерева 737461 (1903).
Bilfinger C. Аппарат для перегонки дерева 738153 (1903).
Kethan A. Аппарат для перегонки дерева 741177 (1903).
Krug W. Перегонный аппарат для скипидара 746850 (1903).
Perkins F. Углежжение 749091 (1904).

- Palmer C.** Аппарат для перегонки дерева 754232 (1904).
Spurlock J. Аппарат для перегонки дерева 751698 (1904).
Mathien J. Аппарат для перегонки дерева 769177 (1904).
Mol nee J. Дестилляция древесной смолы 766717 (1904).
Gillmer G. Аппарат для сухой перегонки дерева 712208 (1904).
Gillmer G. Сухая перегонка дерева 762303 (1904).
Rochlitz W. Аппарат для перегонки дерева 771832 (1904).
Douglas W. Аппарат для перегонки дерева 753376 (1904).
Hoskins W. Способ обработки дерева для выделения скипидара и др. 770463 (1904).
Broughton C. Способ сухой перегонки смолистых деревьев 771706 (1904).
Clark G. Способ получения соснового масла из дерева 771859 (1904).
Dobson C. Способ получения продуктов из дерева 774135 (1904).
Aminoff H. Аппарат для непрерывного обугливания и сухой перегонки органических веществ 748457 (1903).
Mall nee J. Реторта для сухой перегонки дерева 774261 (1904).
Davis F. Аппарат для перегонки и консервирования дерева 774649 (1904).
Mallonee J. Способ для получения скипидара из дерева 781733 (1905).
Rosencrans W. Аппарат для древесного спирта 793542 (1905).
Fräs J. Аппарат для получения продуктов при сухой перегонки дерева 805848 (1905).
Weed E. Способ перегонки дерева 806606 (1905).
Mathieu J. Корзина для сухой перегонки дерева 779795 (1905).
Dungau T. Аппарат для перегонки дерева 782953 (1905).
Adams A. Реторта для перегонки дерева 790997 (1905).
Fiveash Z. Аппарат для перегонки дерева 789271 (1905).
Harper W. Дестилляционный аппарат для дерева 789691 (1905).
Williams H. Аппарат для перегонки дерева 799426 (1905).
Palmer C. Сухая перегонка дерева 786144 (1905).
Deury J. Реторта для сухой перегонки дерева 806877 (1905).
Sibbit K. Аппарат для получения скипидара и других продуктов из дерева 792934 (1905).
Craighill G. Способ получения терпенов и других смолистых продуктов из дерева 800905 (1905).
Weed E. Способ получения терпенов и других веществ из дерева 804358 (1905).
Weed E. Аппарат для обработки смолистых деревьев 805174 (1905).
Handford A. Аппарат для измельчения дерева и получения из него продуктов 806253.
Chute H. Способ получения древесного спирта 824906 (1906).
Chute H. Способ получения ацетатов 835501 (1906).

- Brown P.** Реторта для сухой перегонки дерева 835747 (1906).
- Gardner J.** Аппарат для извлечения скипидара из дерева 808035 (1905).
- James T.** Аппарат для сухой перегонки дерева и для получения различных побочных продуктов 813302 (1906).
- Copilovich H.** Аппарат для сухой перегонки дерева 814901 (1906).
- Graighill G.** Способ обработки дерева для получения терпенов и других смолистых продуктов 817960 (1906).
- Snyder F.** Способ обработки дерева для извлечения скипидара 821264 (1906).
- Jewett E.** Реторта для сухой перегонки дерева 824872 (1906).
- Davis F.** Перегонный и консервирующий аппарат для дерева 826407 (1906).
- Millan F.** Аппарат для выделения скипидара 827554 (1906).
- Hale W.** Способ получения скипидара 828474 (1906).
- Heber E.** Обесцвечивание и получение без запаха скипидара 830069 (1906).
- Jackson P.** Реторта для перегонки дерева 832976 (1906).
- Brown P.** Ретортная печь для сухой перегонки дерева 835237 (1906).
- Brown P.** Реторта для перегонки дерева 835747 (1906).
- Darrin C.** Способ извлечения веществ из смолистого дерева 839119 (1906).
- Copilowich H.** Реторта для сухой перегонки дерева 840753 (1907).
- Hammatt C.** Способ перегонки дерева 843599 (1907).
- Kethan A.** Аппарат для сухой перегонки дерева 847676 (1907).
- Newnham T.** Аппарат для получения побочных продуктов из тонко измельченного дерева 848484 (1907).
- Rasche H.** Аппарат для извлечения скипидара из дерева 850098.
- Pope E.** Способ получения из дерева смолы, скипидара 852078 (1907).
- Kenzie M.** Способ и аппарат извлечения скипидара и других веществ из дерева 851687 (1907).
- Kenzie M.** Способ и аппарат извлечения скипидара и других веществ из дерева 852236 (1907).
- Arthur A.** Аппарат для перегонки дерева 855330 (1907).
- Post M.** Способ дистилляции органических веществ 860058 (1907).
- Jürgensen K.** Печь для сухой перегонки дерева, торфа и др. 860483. (1907).
- Tompson J.** Способ получения скипидара из дерева 862680 (1907).
- Klar M.** Способ выделения смолы из газообразных продуктов сухой перегонки дерева 863347 (1907).
- Jewett E.** Аппарат для сухой перегонки дерева 863718 (1907).
- Frankforter G.** Аппарат для сухой перегонки дерева 875342 (1907).
- Pritchard T.** Способ сухой перегонки дерева 880466 (1908).
- Dauner W.** Аппарат для сухой перегонки дерева 884091 (1909).
- Schmidt H.** Способ получения серого уксуснокислого кальция и древесного спирта 885183 (1908)

- Post T.** Перегонный аппарат 889150 (1908).
Fiveasch Z. Аппарат для сухой перегонки дерева 890418 (1908).
Chute H. Способ очистки скипидара 895003 (1908).
Gautier T. Способ сухой перегонки дерева 896-92 (1908).
Quinker E. Аппарат для получения скипидара 900203 (1908).
Hough W. Способ получения терпенов из дерева 903471 (1908).

Франция.

- Schmidt.** Усовершенствование в аппаратах сухой перегонки дерева для всех сортов дерева 254232 (1896).
Juergensen. Способы и аппараты для извлечения из дерева различных веществ—смолистых, красящих, дубильных и пр. 263077 (1897).
Koestner. Способ извлечения кетонов из смолы при сухой перегонки дерева 265536 (1897).
Bach. Шахтная печь для сухой перегонки дерева 270312 (1897). (1897).
Lambiotte. Способ и аппарат для сухой перегонки дерева 271131
Plater-Syberg. Способ получения уксусной кислоты и солей 273509 (1897).
Bremer. Печь для сухой перегонки дерева 280199 (1897).
Spurrier. Усовершенствование в ретортах сухой перегонки дерева 282070 (1898).
Spurrier. Способ получения уксусной кислоты из порошка 286967 (1899).
Hawliezck. Усовершенствование в получении ацетона 289682 (1899).
Hawliezck. Способ сухой перегонки дерева 293094 (1899).
Rohrman G. Способ получения концентрированной уксусной кислоты 295391 (1899).
Bössne:k Способ получения уксусной кислоты 295475 (1899).
Behrens E Способ получения уксусной кислоты 299563 (1900).
Jurgensen. Способ получения концентрированной и чистой уксусной кислоты 306560 (1900).
Prenzler. Способ получения и экстракции метилового спирта 309105 (1901).
Sartig. Способ получения уксусной кислоты, метилового спирта, смолы и угля 311337. (1901).
Pereire. Способ получения ацетона 316060 (1901).
Pereire. Усовершенствование в процессе сухой перегонки дерева и утилизации газообразных продуктов 316061 (1901).
Gloek. Способ очистки древесного уксуса 316330 (1901).
Hochstetter M. Способ получения уксусной и других кислот 318710 (1902).
Wenghöffer M. Способ получения ацетона 320519 (1902).
Behrens J. Способ получения концентриров. уксусной кисл. 325013 (1902).

Behrungs G. Способ получения спиртов, эфиров, уксусной кислоты и других продуктов 338965 (1903).

Kellner M. Способ получения целлюлозы из дерева 326313/1963 (1903).

Lance D. Способ получения формалина, муравьиной кислоты, метилового спирта и др. 352687 (1905).

Jakob H. Способ получения уксусной кислоты, ацетона и др. 357432 (1905).

Jakob H. Способ фабрикации ацетона 361379 (1905).

Kenzie M. Способ и аппарат для экстрагирования скипидара и других продуктов дерева 367926 (1906).

Pagès Camus. Способ получения ацетона 361369/7424 (1097).

Pagès Camus. Способ фабрикации ацетона 361379/8292 (1907).

Кроме приведенного в ведении списка литературы по сухой перегонки дерева не лишним сообщить литературу, касающуюся главным образом, древесной смолы и скипидара.

Lunge. Chem.-techn. Untersuchungsmethoden III том.

Tschirch. Die Harze I, 37 (1906).

Barfüed. Lehrb. d. organischen qualitativen Analyse 1881.

Dieterich. Analyse d. Harze. 1900.

Schmidt u. Erban Wagner's J. 1888, 1153.

Williams. Wagner's J. 1888, 1157.

Dieterich. Wagner's J. 1898, 1166.

Dieterich. Ch. Centrallbl. 1899 II, 151, 541, 542.

Rudling. Ch. Centrallbl. 1903 I, 1098.

Mareusson. Ch. Centrallbl. 1909 I, 1946; 1912, I, 1865.

Тищенко. Канифоль.

Арнольд. Русский лес т. II, 1899.

Флавицкий. Исследование естественных смол хвойных. Труды Общ. Естествоиспытателей Казанск. Универс. т. 12, вып. 2. 1883.

Klason u. Kochler. Ch. Centrallbl. 1906 I, 1883.

Флавицкий. Продукты подсочки русской сосны и пихтовый бальзам. Казань, 1896.

Tschirch. Ch. Centrallbl. 1903, I, 166.

Tschirch. Ch. Centrallbl. 1901 I, 1228.

Bamberger. Ch. Centrallbl. 1897 II, 975; 1899, II 779 и 881; 1900 II, 635; 1901 I, 319.

Шкателов. Смола хвойных. Журн. Хим.Общ. 1888, 477.

Reutter. Ch. Centrallbl. 1913, II, 1303.

Bottler. Harze u. Harzindustrie. 1907.

Боков. Древообрабатывающая промышленность в Пермской губ. 1899.

Harries. Ch. Centralbe. 1911. II, 1110, 1116; 1912, I, 535.

Флавицкий. О некоторых свойствах терпенов. 1880.

Vavon. Ch. Centralbe. 1910, II, 83.

Кондаков. Жур. Хим. Общ. 1910, 341.

Harries. Ch. Centrallbl. 1908, I 522 и 1912, I, 1810

- Ahlsström u Aschan. Ch. Centrallbl. 1906 I, 1883.
Fahrion Wagner's J. 1901, II, 605 и 1907. II, 553.
Schulze. Beiträge Z. Keuntwiss d. Harzöles. 1905.
-

Алфавитный указатель специальностей заводов и технических фирм по оборудованию завода сухой перегонки дерева.

Автоклавы.

- Борман Шведе и К°. Варшава. Зав.
Вернер и Пфлейдерер. Москва. Техн. конт.
Блэр, Канбел и Маклин. Глазго. Шотландия. Представ. „Ариэт“
Москва.

- Friedr. Krupp. A.—G. Grusonwerk, Magdeburg-Buckau.
Julius Pintsch. A.—G. Berlin O. 27.
Friedr. Heckmann. Berlin. S. O. 16.
Roux & Heyberger. 180. Rue Lafayette. Paris.
Раузер, Вибер и К°. Москва, Благуша. Зав.
Шварц М. и Н. Москва. О ъховцы, Пушкинский пер., соб. д., зав.
Дангауер М. В. и Кайзер В. В. Москва, Владим. шоссе, соб. д.
Аллюминиевые из елия.

- Дангауер М. В. и Кайзер В. В. Москва, Владим. шоссе, соб. д.
Friedr. Heckmann. Berlin, S. O. 16.
P. Widmann & Sohn. Manheim.
W. C. Heraus S—G. m. b. H. Hanau. a. M.

Арматура

- Густав Лист. Москва. Зав.
Л. Ф. Пло. Москва. Рига. Заводы.
„Сименс и Гальске“. Петроград. Зав.
Ф. Гакенталь и К°. Москва. Зав.
Лангезипен и К°. Петроград. Зав.
Р. Круг. Петроград. Зав.
Зигель. К. Петроград. Заводы.
Hugo Ising. Berlin SO. 33 (арматура из твердого свинца).

Артезианские колодцы.

- Рыхловский, Вер и К°. Варшава. Техн. контора.
Б. Н. Фон-Вангель. Москва, Покровская ул., 84.
Эренпрейс и К°. Москва.
Миттельштедт Г. Ю. Москва, Ворсоноф. п., 7.

Балки.

- Дебальцевский мех. завод. Дебальцево, Екатерин. губ.
Донецкое О-во железн. и сталелит. произ. Дружковка, Екат. г.
Артур Копель. Петроград. Зав.

Тильманс и К°. Петроград и Москва. Техн. конт.

Стеффенс, Неле и К°. Петроград, т./д.

Рубинштейн Е. Я. Москва, Мясницкая, 34.

Бочки.

А. К. Дангауер и В. В. Кайзер. Москва. Зав.

Альтфатер, Греллер и К°. Москва. Зав.

Клаус А. Т. и К°. Москва. Благуша, зав.

Бегуны.

Зотовы Бр. Москва. Зав.

Ауссем и К°. Москва. Т./д.

Фельзер и К°. Рига. Зав.

Вагонетки и транспортные средства.

„Сирена“ Акционерное Общество. Варшава. Зав.

Артур Коппель. Петроград. Зав.

Черноморский* мех. и котельный завод. Николаев.

Пастухов Д. А. Ростов н/Д. Зав.

Пильстрем. Харьков. Зав.

Тильманс Л. И. Москва. Зав.

Max. Schönert. G. m. b. H. Wurzen b. Sa.

Carl. Schenck—Darmstadt (вагоны, краны и пр.).

Bleichert A. & Co. Leipzig—G 1, приволочные дороги.

Holtz Theodor. Maschinenfabrik. Hatowitz (0—5) (транспортеры, проволочной дороги).

Bolzani. Berlin. Wiesenstrasse, 7 (подъемные механизмы).

Baecker & Co. Magdeburg—Sudenburg 4 (траспортные средства).

Richard. J. 80, Rue Taitbout. Paris (транспорт. аппарат).

Jules Weitz. Lyon. (переносные железные дороги).

Société alsacienne de constructions mécaniques 4. Rue de Vieune. Paris (транспорт. средства).

L. Paris & Cie. 19, Rue Montére. Paris (транспорт., элеватор).

Jomain Fils & Cie. 34. Rue Brancion. Paris (подъемники).

Caillard & Cie. Havre (подъемные маханизмы).

„Gallia“ 13,15. Chemin Guillard—Lyon (транспорт. механизм).

Stotz A. A—g—Stuttgart. 79 (элеваторы).

Kaiser & Cie. Cassel, 42 (проволочные жел. дороги).

Вакуум-аппараты.

Дангауер А. К. и В. В. Кайзер. Москва. Зав.

Круль Франц. Ретель. Зав.

Шварц М. и Н. Москва. Ольховцы. Пушкинский пер. Зав.

Volkwann Hänig & Comp.

J. Römheld, Mainz.

F. Hullström, Nienburg a. Saale.

C. Heckmann, Berlin.

Neumann & Esser. Aachen.

Volkmar Hänig & Co, Dresden.

Vorstmann & Feld. Bendorf am. Rhein.

Julius Pintsch A—B. Berlin.

Bamag. Berlin NW. 87.

Passburg E. Berlin NW. 23.

Выпарные аппараты.

Thelen b. Stolberg, около Aachen'a.

Fellner u. Ziegler, Frankfurt'a M.

March Söhne, Charlottenburg.

Aug. Quiel Söhne, Berlin.

Gebr. Bolze Mannheim.

Th u. Ad. Frederking, Leipzig—Lindenau.

Валы.

Виганд Ф. Ревель. Зав.

Судостроит. механ. и литейн. завод. Николаев.

Путиловский завод. Петроград.

Вентиляторы.

Густав Лист (вент. Шиле, Рута и английский) Москва. Зав.

Уайт, Чайльд и Биней. Технич. контора. Москва.

Глебов и К°. Петроград. Завод.

Дюфлан и К°. Петроград. Завод.

СПбр. металлический завод. Петроград.

Кертинг Бр. Петроград. Москва.

Джон М. Сумнер. Москва. Техн. конт.

„Вентилятор“ т-во. Петроград, Колокольная, 18. Техн. конт.

Аркушевский. Лодзь. Зав.

Hirzal Heinrich. Leipzig Plagw.

Diunendahl. R. W. A—G. Essen.

Blackmann. Paris. Georges Merlot, 12, rue de Clichy.

C-ie pour la fabrikation des Compteurs et Material—d'Usines à Gaz,

29 Rue Claude-Vellefaux. Paris.

Водоочистительные аппараты.

Мюллер и Фугельзан (Паузер и Вибер). Москва. Зав.

Борман и Шведе. Варшава. Зав.

Франц Круль. Ревель. Зав.

Фицнер и Гампер. Сосновицы. Зав.

Гинзбург. Москва. Завод.

Haus Reisert. Köln—Braunsfeld, 10; Leipzig, Gerbestrasse. 19—27.

A. Buron. 8. Rue de l'Hôpital—Saint-Jouis. Paris.

Humboldt. Kalk b. Köln.

A. Dehne, Halle a. S.

Lonis Dill, Frankfurt a. M.

Водопроводимые принадлежности.

Густав Лист. Москва. Зав.

Зигель К. Петроград. Зав.

Лангезипен. Петроград. Зав.

Весы.

Сан-Галли (десятичные). Петроград. Зав.

Густав Лист. Москва. Зав.

Пло. Москва Рига. Зав.

Двигатели.

Долевое О-во арматур и моторов (Урсус). Варшава. Зав.

Коломенский машиностроит. завод. Коломна. Москва. Каз. ж. д.

Людвиг Нобель. Петроград. Зав.

Нефтяные двигатели „Акройд“. Москва.

Maschinen fabrik Augsburg—Nürnberg.

S-te A-me l'Aster. 102. Rue de Paris, St-Denis (Seine).

Sulzer frères. 7. Avenue de la République. Paris.

Динамо-машины.

Сименс и Гальске. Петроград. Зав.

„Русское Общество“ Шукерт и К°. Петроград. Москва.

Всеобщая Компания Электричества. Петроград. Москва.

Глебов и К°. Петроград. Зав.

Дестилляционные (перегонные аппараты).

Франц Круль. Ревель. Зав.

Дангауэр и Кайзер. Москва. Зав.

Мюллер и Фугельзан (Паузер и Вибер). Москва. Зав.

Düsseldorf—Ratinger Maschinen und Apparatenbau A—G. Ratinger

Haеiner Hirzel G. m. b. H. Jeipzig Plagw.

Freidrih Heckmann, Berlin, S. O. 16.

Bormann C. H. Eisen Ruhr.

Фельзер, Рига, зав.

Pluentsch, Stolp. i. Pom.

Wagener A. Cüstrin—Neustadt.

Kyll. P. G. m. b. H. Köln—Bogenthal.

Avenarius Gebrüder. Berlin. W. 62.

Gebrüder Sachsenberg. Rosslau in Anhalt.

E. Hecht, Dt—Eylan W—Pr.

Дробилки.

Лильпоп, Рау и Левенштейн. Варшава. Зав.

Joseph Vögele. Maunheim.

Maschinenfabrik für Mühlenbau vorm. C. G. W Kepler. Berlin. № 20.

Möller K. G. m. b. H. Brackwede i. W.

Fr. Krupp. A—G. Grusonwerk-Magdeburg—Buckau.

Herm. Löhnert. Bromberg.

Дымовые трубы.

Альф. Кустодис. Москва. Стр. конт.

Бетгер и К°. Москва. Стр. конт.

Иссерлис. Киев. Стр. конт.

Фербек I. Москва. Техн. конт.

Железные конструкции.

Артур Коппель. Петроград. Зав.

Бари А. В. Москва. Зав.

Цоллер М. Я. Москва. Зав.
Тильманс Э. Петроград. Зав

Котлы паровые.

Фицнер В. и К^о, Гампер. Сосновицы. Зав.
Петрогр. металлический завод.
Виганд Ф. Ренель. Зав.
Бари А. В. Москва. Зав.
Черноморский механ. завод. Николаев.
Борман, Шведе и К^о. Варшава.
Путиловский завод. Петроград.
Сормовский завод. Правл. Петроград.
Göhrig u. Leuchs. Darmstadt
Simonis u. Lanz, Frankfurt a. M.
L. Steinmüller Gummersbach.
Ratiuger, Düsseldorf
Willmans, Dortmund.
M. Gehre, Kath b. Düsseldorf
F. Schmidt. Halle a S.
Babeock & Wilcox. A. G. Ober hausen - Rhid.

Насосы.

Рон, Зелинский и К^о (системы Вортингтон). Варшава. Зав.
Отто Шваде. Москва. Зав.
Компания паров. насосов Вортингтон. Петроград.
Кертинг. Бр. Петроград. Зав.
Лангезипен и К^о. Петроград. Зав.
Густав Лист. Москва. Зав.
Русвурм. Петроград. Морская, 18. Тех. конт.
Вейзе и Монский. Москва, Мясницкая. Тех. к.
Karl Wittig Zell i W (Baden) (компрессоры, воздушные насосы).
Amag. Hilpert. Nürnberg (насосы для кисло).
Weise & Monski Halle A. D. Saale.
Blackmann Paris Georges Merlot, 12 Rue de Clichy.
Société anonyme des forces de dole et foucheraus. Paris. Audemar-
Guyon a D ole (Jure).

Охладительные аппараты.

J. & D. Popper, Wien.
Gebr. Körting, Hannover.
Fleischer, Frankfurt a. M

Отделители конденсационной воды.

Gebr. Körting, Hannover.
Société anonyme Westinghouse 7. Rue de Liège Paris.
Ateliers Burton. Nogent-Sur Oise (Oise).
Henry Barry & C. Croydon Works, Leeds, Angletter.
Dehne A. L. G. Halle a S.
Friedr. Hecknunn. Berlin so. 16 (воздуш. насосы).
P. C. Winterhoff. Düsseldorf. 50 с.

Оборудование заводов и фабрик.

Ф. Виганд. Ревель, Сев.

Bamag Berlin NW. 87.

C. Desag. Heidelberg.

P. Girards A en hütte b. Mecharnich.

Emil, Passburg. Berlin. NW. 23.

Дангауер и Кейзер. Москва. Зав.

F. H. Meyer, Hannover—Hainholz.

Blair, Cambil, Meclean, Its Glasgow. Scotland.

Паропереводчики.

Мюллер, Фугельзан (Раппер и Вибер). Москва. Зав.

Гантер. и К^о. Москва. Зав.

Дангауер и Кейзер. Москва. Зав.

Фельзер. Рига.

Резервуары, бани.

Бари. Москва. Зав.

Донецкое Об-во железод. заводов. Дружновка, Екатеринослав. губ.

Южно-Русское Днепропетровск. Об-во при ст. Тритузная, Екате- р. ж. д.

E. Buchald. Herdecke. Ruhr.

Копия Hegeberger. 180 Rue Lafayette. Paris.

Рельсы

Генеральное Об-во чугуна, сталелит. заводов в России. Макеевка
Донск. обл.

Артур Коппель. Петроград, зав.

Тильманс. Москва. Торг. дом.

Ремень приводные.

„Леша“ Акцион. Общ. Петроград. Зав.

Людвиг. Швейнфурт. Рига-Торенсберг. Зав.

Брусницын с С-ями. Петроград. Зав.

Редгевей и К^о. Петроград. Кировавская, 9.

В. Ю. Фон-Денффер. Петроград. Торг. д.

„Штандарт“ т-во. Петроград.

Оскар, Шустер. Москва. Канава.

Саутан, Д. Петроград.

Сушилки и сушильные барабаны.

Ф. Виганд. Ревель. Зав.

„Вентилятор“. Т-во. Колокольня, 18. Тех. Конт.

Уайт, Чайльз и Биней. Москва. Конт-ра.

Bühler. Berlin-Dahlem. Humboldtstrasse, 7.

Julius Pintsch A-B. Berlin. O. 27.

Möller & Pfeifer. Berlin W. 10. Friedrich-Wilhelm. str. 19.

Petry & Hecking. Dörmund. 29.

Meh. Schöner. G. m. b. H. Wurzen I. Se.

Bamag. Berlin NW. 87.

Heinrich Schirm. Leipzig-Plagwitz, 10.

Дангауер и Кейзер. Москва. Зав.

Трансмиссии.

Ион. Лодзь. Зав.

„Атмс“. Петроград. Зав.

Шварцкопф, Дзирне и Кольнек. Москва. Зав.

Т-во „Мотор“. Рига.

Bamag. Dessau u Berlin NW.

Wölfel. Hannover.

Гоппер. Москва. Зав.

Трубы.

Ион. Лодзь. Зав. (ребристые).

Суходиевский чугунолит. завод. Лодзь.

„Сирена“ Акц. Общ. Варшава.

Август Реннган. Акц. Общ. Варшава.

Русско-Амер. Акц. мет. Общ. Петроград. Зав.

Фильтр-прессы и прессы.

Дангауер и Кайзер. Москва. Зав.

Wegelin & Hübner A—G. Halle-Saale.

Hoveman Bros & C-ie 17—19. Rec des Pyramides. Paris.

Henry Berry. Croudou Works. Leeds, Angleterre.

V. Champigneul. 74 Rue de Patag. Paris (гидравл. пресса).

Sangerhausen, vorm. Hornung & Robe.

Dehne. Halle a. S.

Холодильники.

Дангауер и Кайзер. Москва. Зав.

Раузер и Вибер (быв.) Москва, Благуша. Зав.

Paul Dulac & C-ie quai Perreche Lyon.

Roux & Hegeberger 180. Rue Lafayette. Paris.

Bortmann. Essen-Ruhr.

Центрофуги.

Maschinenfabrik-Sangerhausen, vorm. Hornung & Rabe. Sangerhausen.

Gebr. Heine. Viersen 66 (Rheinland).

Haubold. C. G. Chemnitz (Sachsen).

Цистерны.

Н. Ифор и К°. Нижний-Новгород. Зав.

Дангауер и Кайзер. Москва. Зав.

Виганд Ф. Ревель. Завод.

Дебальцовский мех. зав. Дебальцево. Екатер. губ.

Чугунные аппараты для плавления и дистилляции.

Baentsch & Behrens. Ludwigschütte in Sandersleben (Auh).

Экономейзеры.

„Атлас“ (сист. Грина). Петроград. Зав.

Фицнер и Гампер. Сосновицк. Зав.

Бр. Бромлей. Москва. Зав.

Фельзер и К°. Рига.

Гоппер и К°. Москва. Зав.

Электрич. освещение и установка.

Русское общество Шуккерт и К^о. Петроград, Москва.

Всеобщая Компания электрич. Петроград, Москва.

Сименс и Гальске. Петроград.

Эрихсон Инж. Петроград. Техн. кон.

Алфавитный указатель.

	Стр.		Стр.
Алюминиевый силикат	12	Выбор типа завода	239
Английская серная кислота	13	Выпаривание паром при помощи труб	73
Арматура печей	28	Водопровод	243
Аппараты для обугливания дерева	28	Водостоки	246
» из кирпича	29	Глет	14
» периодически действующ.	29	Газы	81
» непрерывно действующ.	56	Гваякол	159
Американская печь	31	Галлипот	162
Аппараты из железа	35	Глутоформ	232
Аппараты для выпаривания	102	Глутол	232
Аппарат Линде	127	Гидр-сульфит	233
Ацетон	203	Дерево	1
Ацетоновое масло	203—211	Древесина	1
Ацетоновая вода	206	Дуб	2
Альдегид муравьиной кислоты	222	Дровяной лес	5
Амилоформ	232	Длина поленьев	6
Анализ продуктов	249	Древесные породы	7
Березовые дрова	2	Дымящаяся серная кислота	13
Бук	2	Дымовая труба	18, 25, 241
Белый бук	2	Древесный спирт	104
Береза	2	Древесная смола	149
Береста	8—9	Деготь	149
Боров	25	Двигатели	246
Барасса	162	Еловые дрова	2
Белое ацетонное масло	211	Ель	2
Бакелит	234	Емкость реторт	35
Выпаривание при помощи паров. труб	75	Живича	9, 162
Вес куб. с. дров	2	Железный купорос	17
Вес куб. метр. дров	2	Жаровые трубы	38
Влага в дереве	3	Желтое ацетонное масло	211
Выход продуктов	76	Заболонь	1
Влияние из-за дерева воды и воздуха	3	Заготовка дров	9
Влияние на дерево высок. темпер.	3	Зольник	21
Выщелачивание дерева	3	Загрузка реторт	39
Высушивание дров	8	Здание завода	247
Волочковый смольняк	9	Известь	1, 11
Влага в извести	12	Испытание извести	12
Витерит	16	» соды	13
Вентилятор	18	» серной кислоты	14
Воздуходувная машина	18	» глета	14
Вылет	23—24	» поташа	15
Выбор места для завода	238	» витерина	16
Выпаривание голым огнем	72	» сернокислого алюминия	17

	Стр.		Стр.
Испытание железного купороса . . .	17	Нормальная сажень . . .	6
» метилового спирта . . .	116, 278, 267	Насос . . .	243
» уксусной кислоты . . .	143, 27	Нейтрализация подсмолян. воды . . .	91
» сырого древесн. спирта . . .	117	Оболонь . . .	1
» креозота . . .	158	Ольховые дрова . . .	2
» гваякола . . .	160н	Осина . . .	2
» скипидара . . .	174	Осмог . . .	8, 9
» канифоли . . .	175	Окись алюминия . . .	12
» уксуснонатровой соли . . .	180	Окись железа . . .	12
» свонцового сахара . . .	186	Окись кальция . . .	18
» средн. уксусн. медной соли . . .	190	Окись магния . . .	12
» ярь-медянки . . .	191	Обугливание дерева . . .	18
» уксусного ангидрида . . .	197	Очаг . . .	18
» уксусн. этил. в. эфира . . .	211	Огневая камера . . .	21
» ацетона . . .	212, 255	Очистка уксусной кислоты . . .	132
» хлороформа . . .	218	Очистка сырого ацетона . . .	209
» иодоформа . . .	221	Опред. метилов. спирта в формалине . . .	231
» формалина . . .	229, 268, 270, 271	Оборудование завода . . .	241
» уксусно-кальцевой соли . . .	249	Пихта . . .	2
» подсмольной воды . . .	251	Печь Шварца . . .	4, 32
» ацетиленового масла . . .	255	» Отеллинка . . .	33
Иодоформа . . .	220	» Рсийенбаха . . .	33
Искусственная смола . . .	234	» Австрийская . . .	34
Комбинированный слой . . .	1	» Грандала . . .	56
Кора . . .	1	» Аминова . . .	57
Клетчатка . . .	1	Пирометрический эффект . . .	8
Красный бук . . .	2	Пневмой осмол . . .	8
Кладка дров . . .	7, 10	Песок . . .	12
Кремневая кислота . . .	12	Поташ . . .	15
Камерная серная кислота . . .	14	Печи . . .	18
Коэффициент печи . . .	19	Печное вместилище . . .	18
Колосниковая решетка . . .	21	Поддувало . . .	21
Колосники . . .	27	Печное пространство . . .	23
Кладка печей . . .	27	Пояс порога . . .	23
Киль американский . . .	29	Продолжит. процесса сух. перегонки . . .	36
Классификация аппаратов . . .	33	Производ. аппаратов сух. перегонки . . .	36
Казаны . . .	35, 40, 50	Поворотность охлаждения холодильн. . .	61
Коэффициент передачи тепла . . .	62	Подсмольная вода . . .	83
Костры . . .	86	Переработка подсмолян. воды . . .	87
Креозот . . .	155	Переработка смолы . . .	87
Канифоль . . .	162, 164, 169	Перегонка подсмолян. воды . . .	90
Красный скипидар . . .	163	Пиджаривание проша . . .	103
Колесная мазь . . .	171	Перегонный куб для уксусн. кислоты . . .	139
Карболиз . . .	234	Перегонка смолы . . .	152
Лиственница . . .	2	Пинолин . . .	165
Липа . . .	2	Протрав красная . . .	188
Лесосеки . . .	10	Получение формалина . . .	226
Лепешки формалиновые . . .	233	Применение формалина . . .	232
Материалы для сухой перегонки . . .	1	Пректирование завода . . .	237
Микроорганизмы . . .	3	Паровой котел . . .	241
Материал для холодильников . . .	65	Паровод . . .	243
Метиловый спирт чистый . . .	115	Реактив Швейцера . . .	1
Метиловый спирт техн. чистый . . .	119	Редичный осмол . . .	9
Моно-хлор уксусная кислота . . .	199	Разбавленная серная кислота . . .	14

	Стр.		Стр.
Реторты	35	Таблица состава смолы	151
Размер реторт	35, 36, 37, 38	» раствор уксусно-натров. соли	177
Реторты горизонтальные	44	» уксусно-кальц. соли	182
» вертикальные	47, 54	» раствор свинцового сахара	183
» вынимающиеся	50	» раствор свинцов. уксуса	187
Работа реторт	55	» раств. уксусно-калиев. соли	193
Расчет холодильников	61	» выхода ацетона	209
Ректификац. аппарат для спирта	107	» содерж. ацетона в раств.	212
Разложение порошка соляной кисл.	123	» давления паров. ацетона	212
Разложение порошка серной кислотой	124	» уд. в % содерж. формал.	224
Ронгалит	233	» ввоза в Рос. продук. сух. пер.	237
Рельсовый путь	247	» выруб. продук. сух. перег.	237
Сода кальцинированная	1, 13	» размеров паровые колов.	242
Серная кислота	1, 13	» размеров котельн. помещ.	242
Строение дерева	1	» размеров дымовых труб	243
Серцевина	2	» скорости воды в трубах	244
Сосна черная	2	» веса куб. саж. дров	2
Сосна австрийская	2	» веса куб. метр. дров	2
Состав дерева	2	» состава дерева	2
Сухая перегонка дерева	4	» результ. исследов. процесса	
Способ укрепления полениц	7	» сухой перегонки в печах	4
Средняя разность температур	61	» количества влаги в дереве	8
Сборники для дистиллатов	70	» содерж. извести в известк.	
Состав угля	86	»	11
Свойства угля	86	» количества дымовых газов	24
Сушка порошка	101	» измер. объема и поверхности	
Сиролин	162	» реторт	37
Скипидар	162, 163	» размеров казанов	40
Сера	162	» работы при перегонке буко	
Смоляная эссенция	165	»	55
Смоленное масло, светлое	166	»	73
Синее смоляное масло	166	» выхода продуктов 77, 78, 79,	80
Состав канифоли	169	» темпер. кипен. метил. спирта	105
Свинцовый уксус	186	» работы ректиф. спиртового	
Стоимость эксплуатац. завода	248	» аппарата 113, 114,	115
Смета постройки завода	248	» уд. в раств. метил. спирта	119
Смета эксплуатационная	248	» содерж. укс. кислоты в парах	141
Состав дерева	2	» состава древесной смолы	151
Способ кладки дров	7	Теплоемкость уксусной кислоты	141
Смоляные	9	Теплота испарения уксусн. кисл.	141
Смолье-подсочка	9	Тискол	161
Сернокислый алюминий	17	Торговля внешняя	172
Своды печей	28	Треххлористый фосфор	194
Стационарные реторты	40	Удельн. вес дерева	1
Таксационная сажень	6	Усушка дров	7
Толщина поленьев	7	Угольный ангидрид	12
Теплотворная способность дров	7	Уголь древесный	84
Топка	18, 20	Упаривание травяной жидкости	99
Трехкубовая система	94	Уд. в. раствора метил. алкоголя	119
Температура кипения древес. спирта	105	Уксусная кислота	120, 146, 147
Таблица содерж. уксус. кислоты в парах	141	Углекислый гваябол	176
» темп. отверд. раств. укс. кис.	142	Уксусно-кислые соли	176
» % содерж. уксус. кисл.	142	Уксусно-кальцевая соль	181
		Уксусно-свинцовая соль	182

3-70

Цена 250 руб.

*Никем из книгопродавцев указанная
выше цена не может быть увеличена.*

СКЛАД ИЗДАНИЯ: Кузнецкий пер., 3.